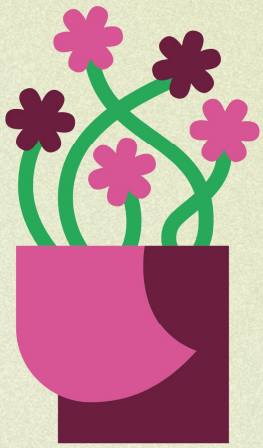
37º CICT
Ciência Delas

Anais

37º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN





37º CICT

Ciência Delas

UFRN PROPESQ CNPq

EXPEDIENTE

APRESENTAÇÃO

O Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica (CICT) é um evento aberto à comunidade no qual todos os aproximadamente 1.800 alunos de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN (bolsistas e voluntários) apresentam os resultados de suas pesquisas desenvolvidas ao longo de um ano, como cumprimento de um plano de trabalho elaborado e orientado por um professor/pesquisador do quadro permanente da Instituição.

O CICT está entre as ações inseridas no âmbito do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, que possui entre seus objetivos: a) Contribuir para a formação e engajamento de recursos humanos em atividades de pesquisa, desenvolvimento tecnológico e inovação; b) Contribuir para a formação científica de recursos humanos que se dedicarão a qualquer atividade profissional; e c) Contribuir para a formação de recursos humanos que se dedicarão ao fortalecimento da capacidade inovadora das empresas no País.

A 37ª edição do Congresso teve como tema “Ciência Delas", estando alinhada aos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 da ONU. Ao submeter os trabalhos ao Congresso, os alunos indicaram os objetivos da Agenda 2030 aos quais suas pesquisas estavam relacionadas. Essa iniciativa visa estimular a pesquisa científica e tecnológica voltada para a busca por soluções para os desafios sociais contemporâneos. Em uma etapa inicial do CICT, denominada Mostra de Trabalhos e Vídeos de Ciência, Tecnologia e Inovação, foram realizadas as apresentações dos trabalhos submetidos pelos participantes do evento. As apresentações ocorreram de forma assíncrona, por meio de arquivos digitais (trabalho completo e vídeo), sendo disponibilizadas não só aos avaliadores do congresso pelos Sistemas da UFRN, mas também ao público em geral por meio do site do evento (www.cic.propesq.ufrn.br). Após essa etapa inicial, que ocorreu sob o formato virtual, os 48 melhores trabalhos do evento foram selecionados para apresentação oral em uma etapa complementar do congresso que ocorreu de forma presencial.

Os alunos concorreram ao 10º Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, que foi instituído pela Pró-Reitoria de Pesquisa em 2017 para reforçar as ações dos programas institucionais de iniciação científica e tecnológica. O prêmio contemplou as categorias Trabalho Destaque de Iniciação Científica e Tecnológica e Vídeo Destaque de Iniciação Científica e Tecnológica e na subcategoria de Inovação. Os premiados foram agraciados com bolsas mensais de até R$ 1100,00 (mil e cem reais) durante o período de um ano. Os orientadores dos alunos premiados adquiriram precedência em relação aos demais para efeitos de concorrência no Edital de Bolsas de Pesquisa da UFRN em 2027.

Ainda em 2026, a Pró-Reitoria de Pesquisa realizou a 8ª Edição do Prêmio Pesquisador Destaque da UFRN, certame instituído em 2019 e que é concedido anualmente aos pesquisadores da instituição que tenham apresentado relevantes contribuições para o desenvolvimento da ciência em cada uma das três grandes áreas do conhecimento: Ciências da Vida; Ciências Exatas, da Terra e Engenharias; e Ciências Humanas e Sociais, Letras e Artes. Além de troféu e certificado, todos os premiados foram contemplados com auxílio no valor de R$ 10.000,00 (dez mil reais) para custear despesas específicas, discriminadas em edital, e tiveram a oportunidade de compartilhar suas experiências com os participantes do CICT 2026 em uma mesa redonda.

Além de valorizar a contribuição das mulheres para a produção do conhecimento científico, promovendo a visibilidade de suas trajetórias e reconhecendo seu papel no desenvolvimento da ciência, o congresso cumpriu três funções valiosas para a instituição: a inserção dos discentes em um ambiente acadêmico de publicação e apresentação dos resultados de pesquisa; a divulgação científica, por meio de vídeos que utilizam uma linguagem científica, porém acessível ao público em geral; e, por fim, a popularização da ciência.

PROGRAMAÇÃO

DATA	ATIVIDADE
09/10	Divulgação da lista dos pré-selecionados para concorrer ao 9º Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN
19/10	Abertura oficial do evento
19/10 a 23/10	CICT 2026 - Etapa presencial
20/10 a 22/10	Sessões de apresentações orais
23/10	Cerimônia de premiação e encerramento do evento

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

CÓDIGO: ET0041

AUTOR: EVILYN KAYRA DE SOUZA

ORIENTADOR: ZORANO SERGIO DE SOUZA

TÍTULO: O ENXAME DE DIQUES RIO CEARÁ - MIRIM (CRETACEO INFERIOR) E O MAGMATISMO MACAU - QUEIMADAS (CENOZOICO), PORÇÃO CENTRAL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE, NE DO BRASIL: COMPARAÇÃO MINERALÓGICA, TEXTURAL

Resumo

O magmatismo Fanerozoico na porção central do Rio Grande do Norte é um registro essencial para a compreensão da evolução geodinâmica da Província Borborema e Bacia Potiguar. Este trabalho compara a composição mineralógica, textural e litogeoquímica de rochas vulcânicas e hipoabissais de dois eventos mantélicos contrastantes: o Magmatismo Rio Ceará-Mirim (MRCM) e o Magmatismo Macau-Queimadas (MMQ). A metodologia integrou mapeamento geológico entre Lajes e Pedro Avelino, petrografia detalhada e litogeoquímica de óxidos maiores, elementos traço e terras raras. Os resultados evidenciam uma nítida diferença petrogenética. O MRCM, de idade Eo-Cretácea (~132 Ma), compreende um expressivo enxame de diques de diabásios e basaltos de afinidade toleítica. Mineralogicamente, destaca-se pela augita subcálcica, com matriz contendo pigeonita e rara olivina alterada, refletindo magmas subalcalinos saturados a subsaturados em sílica. Em contrapartida, o MMQ (Cretáceo Superior ao Mioceno, 93-7 Ma) aflora como diques, plugues e lopólitos de filiação estritamente alcalina. Classificadas como basanitos e melanefelinitos, essas rochas exibem abundantes fenocristais de olivina (forsterita), clinopiroxênio (augita) e nefelina, indicando magmas insaturados gerados sob menores taxas de fusão mantélica. Conclui-se que a área preserva a transição de um regime distensivo de alto volume magmático (Cretáceo Inferior) para um vulcanismo intraplaca alcalino e menos volumoso no Cenozoico.

Palavras-chave: Rio Ceará-Mirim; Macau-Queimadas; Petrografia; Litogeoquímica.

TITLE: THE RIO CEARÁ-MIRIM DIKE SWARM (EARLY CRETACEOUS) AND THE MACAU-QUEIMADAS MAGMATISM (CENOZOIC), CENTRAL PORTION OF THE STATE OF RIO GRANDE DO NORTE, NE BRAZIL: MINERALOGICAL AND TEXTURAL COMPARISON

Abstract

The Phanerozoic magmatism in central Rio Grande do Norte is an essential record for understanding the geodynamic evolution of the Borborema Province and Potiguar Basin. This study compares the mineralogical, textural, and lithogeochemical compositions of volcanic and hypabyssal rocks from two contrasting mantle events: the Rio Ceará-Mirim (MRCM) and Macau-Queimadas (MMQ) magmatisms. The methodology integrated geological mapping between Lajes and Pedro Avelino, detailed petrography, and lithogeochemistry of major, trace, and rare earth elements. Results highlight a clear petrogenetic difference. The MRCM, of Early Cretaceous age (~132 Ma), comprises a massive dike swarm of diabases and basalts with tholeiitic affinity. Mineralogically, it features subcalcic augite, with matrix pigeonite and rare altered olivine, reflecting subalkaline magmas saturated to undersaturated in silica. Conversely, the MMQ (Late Cretaceous-Miocene, 93-7 Ma) manifests as dikes, plugs, and lopoliths of strictly alkaline affiliation. Classified as basanites and melanephelinites, these rocks contain abundant olivine (forsterite) and clinopyroxene (augite) phenocrysts alongside nepheline, indicating silica-undersaturated magmas from lower mantle melting rates. Thus, the area preserves the transition from an extensional, high-volume magmatic regime in the Early Cretaceous to a less voluminous, alkaline intraplate volcanism during the Cenozoic.

Keywords: Rio Ceará-Mirim; Macau-Queimadas; Petrography; Lithogeochemistry.

Introdução

1. Introdução

O magmatismo intraplaca da Província Borborema, no Nordeste brasileiro, constitui um registro ígneo multifásico crucial para a evolução geodinâmica regional, compreendendo eventos distintos temporal e composicionalmente. A fase mais antiga, o Magmatismo Rio Ceará-Mirim (MRCM), de composição toleítica, associa-se à fragmentação do Gondwana e ao início da abertura do Oceano Atlântico Equatorial, enquanto a fase mais nova é caracterizada pelo vulcanismo cenozóico do Magmatismo Macau-Queimadas (MMQ), que exibe afinidade alcalina (Almeida et al., 1988; Souza et al., 2025). O Magmatismo Rio Ceará-Mirim compreende um extenso enxame de diques toleíticos do Cretáceo (±132.2 - 110 Ma) (Araújo et al., 2001; Mizusaki et al., 2002; Souza et al., 2003), associado aos estágios iniciais de abertura do Atlântico Equatorial. Trata-se de diabásios de alto e baixo Ti, enriquecidos em elementos incompatíveis e formados pela fusão parcial do manto litosférico enriquecido, contendo clinopiroxênio, granada e espinélio (Hollanda et al., 2006; Ngonge et al., 2016; Macedo Filho & Hollanda, 2022). O Magmatismo Macau-Queimadas, por sua vez, representa a fase ígnea mais recente do Nordeste, com idades entre 93 e 7 Ma (Souza et al., 2025), caracterizando uma província alcalina intraplaca composta por basaltos e diabásios aflorando como em plugs lopólitos, diques e derrames. Essas rochas derivam de baixas taxas de fusão (<15%) de um manto lherzolítico enriquecido em elementos incompatíveis, com colocação controlada por sucessivas reativações durante o Cenozóico (Souza et al., 2005, 2025; Oliveira et al., 2022).

Metodologia

2. Metodologia

O desenvolvimento desta pesquisa envolveu etapas de escritório e de campo voltadas à investigação geológica da área de estudo e à espacialização cartográfica das informações. Com base em métodos comuns à trabalhos que envolvem mapeamento geológico de superfície, a metodologia aqui adotada foi dividida em três etapas (etapa preliminar, etapa de campo e etapa de integração de dados).

A etapa preliminar consistiu na revisão bibliográfica e na integração da cartografia geológica existente sobre a área de estudo. Em seguida, foi realizada a interpretação desses mapas com o auxílio de imagens de satélite, disponibilizadas em plataformas como o Google Earth Pro, o que permitiu realçar as relações de contato dos corpos analisados. Ainda nesta fase, foi iniciada a descrição de seções delgadas, confeccionadas a partir de amostras de trabalhos prévios, utilizando microscópio petrográfico de luz transmitida para a identificação da mineralogia, das texturas e das sequências de cristalização.

A etapa de campo ocorreu nos dias 30 de abril e 7 de maio de 2026 no Rio Salgado, município de Lajes (RN), complementando os levantamentos prévios realizados na região. As atividades envolveram o reconhecimento geológico e o georreferenciamento de pontos de interesse via GPS (coordenadas UTM), além da coleta de 7 amostras. A descrição dos afloramentos seguiu métodos petrográficos de campo, utilizando lupa (10x) para a observação macroscópica detalhada de mineralogia e textura das rochas. As medidas estruturais foram obtidas com o auxílio de uma bússola Clar/Brunton.

A terceira e última etapa compreendeu a revisão e o detalhamento das descrições petrográficas, com uso de microscópio de luz transmitida tipo Olympus do Departamento de Geologia da UFRN, além do processamento e da interpretação dos dados geoquímicos de rocha total. Esses resultados foram integrados ao referencial teórico pertinente (Bellieni et al., 1992; Oliveira et al., 2022; Vasconcelos et al., 2022; Souza et al., 2025). O gerenciamento e a tabulação dos dados foram executados primordialmente no Microsoft Excel, seguidos pela utilização dos softwares IoGAS (versão 8.3) e GCDkit (versão 6.3.0) para a confecção dos diagramas analíticos.

Resultados e Discussões

3. Geologia da Área de Estudo

Os corpos vulcânicos investigados organizam-se em dois alinhamentos tectonomagmáticos distintos na porção sul da Bacia Potiguar. O Magmatismo Rio Ceará-Mirim (MRCM), de idade cretácea, é representado por diques máficos (E–W e NE–SW) que cortam o embasamento cristalino. Caracteriza-se como um evento sin-rifte associado ao estiramento crustal durante à abertura do Oceano Atlântico Equatorial. O Magmatismo Macau-Queimadas (MMQ), de idade cenozoica, reflete um contexto pós-rifte alcalino (NNW-SSE), manifestando-se por corpos como o Pico do Cabugi, Cabugizinho,

Carcarazinho, Serra Aguda e São João. As relações de contato em campo evidenciam que estas intrusões segmentam tanto o embasamento pré-cambriano quanto as sequências sedimentares cretáceas, consolidando a área como um registro contínuo da evolução magmática na Província Borborema. O setor central da área de estudo (Figura 1) é acessado a partir da rodovia BR-304 (sentido Natal-Mossoró) até o município de Lajes, onde se concentram as principais ocorrências dos corpos magmáticos.

Os diques do MRCM foram caracterizados nos pontos EK-1 e EK-6. No EK-1 (Rio Salgado, Lajes/RN), a intrusão no embasamento (Figura 2a) exibe variação textural marcante: bordas de resfriamento rápido com disjunções incipientes (Figura 2b-c) e núcleos de textura mais grossa e vesicular. As direções variáveis (072°, 084° e 090° Az) confirmam o modelo de múltiplos pulsos magmáticos (Vasconcelos et al., 2022) (Figura 5d). No ponto EK-6 (RN-104), um dique E-W de ~50 m de espessura (132,2 ± 1 Ma; Souza et al., 2003) exibe forte esfoliação esferoidal e deformação associada ao Sistema de Falhas de Afonso Bezerra (Figuras 3a-b). Em termos petrográficos, identificou-se um nítido gradiente textural na rocha máfica em função da distância em relação à zona de contato com o ortognaisse do embasamento (Figuras 3c-f). Nas porções limítrofes da intrusão, que correspondem à zona de resfriamento rápido, a rocha desenvolve uma textura fina e afanítica a microporfirítica (Figura 3d). À medida que se avança em direção ao centro do corpo, o resfriamento mais lento do magma propiciou o desenvolvimento de uma granulação progressivamente mais grossa, conferindo à rocha uma textura fanerítica fina a média típicas de diabásio (Figura 3e-f).

Os plugues do MMQ foram descritos nos demais pontos. O Cabugizinho (EK-02 e EK-03; 9,2 ± 0,5 Ma; Silveira, 2006) apresenta contato direto com o embasamento, com blocos rolados exibindo disjunções colunares, xenocristais de olivina e xenólitos de peridotito (Figura 4a-c). O Pico do Cabugi (EK-04; 25,5 ± 0,6 Ma) constitui o principal centro vulcânico (Figura 4d). Adicionalmente, identificou-se diabásio ofítico/subofítico (EK-5; Figura 4e) e observou-se a morfologia dos plugues Carcarazinho (EK-06; Figuras 4f e 5a) e Serra Aguda (EK-07; 26,4 ± 0,6 Ma; Figura 5b). O plugue São João (EK-08 e EK-09; 46 ± 4 Ma) exibe granulação média a grossa (diabásios e microgabros; Figura 5c). A intrusão deste corpo em rochas das formações Açu e Jandaíra gerou metamorfismo de contato, originando mármores (EK-08; Figura 5d) e buchitos por fusão parcial incipiente (EK-09; Figura 5e). Por fim, no ponto EK-10 foram descritos blocos rolados de diabásio e arenito ferruginoso no lado leste do dique Serrinha (Figura 5-f).

4. Descrição Petrográfica e Textural

4.1. Magmatismo Rio Ceará-Mirim

As rochas do MRCM englobam dois litotipos principais com contato abrupto (Figuras 6a-c):

(1) basalto - caracterizada em amostra de mão por apresentarem coloração preta, textura fanerítica fina e estrutura maciça. Microscopicamente, as lâminas descritas foram: TD-17A, CM4E, TD-12A, TD-12B, as três últimas marcam contato abrupto basalto/diabásio;

(2) diabásio - macroscopicamente, possuem coloração escura (classificada como melanocrática), granulometria maior que a do basalto e apresentam textura traquitóide

(com plagioclásio orientado) ou estrutura maciça. Microscopicamente, as lâminas descritas foram: TD-3B, e TD-02C.

Os basaltos do Enxame de Diques Rio Ceará-Mirim são modalmente compostos por plagioclásio cálcico + clinopiroxênio + minerais opacos ± olivina ± apatita. A textura predominante é microporfirítica, caracterizada pela presença de fenocristais (30%) de plagioclásio cálcico (< 1,5 mm), clinopiroxênio (< 1,0 mm) e ± olivina (forsterita) (1,0 mm) subédricos/euédricos, imersos em uma matriz (70%) criptocristalina a microcristalina (com minerais opacos e ripas de ≈0,01 mm de plagioclásio).

Os fenocristais compõem-se essencialmente de plagioclásio e clinopiroxênio e em menor proporção olivina. Os fenocristais de Ca-plagioclásio possuem dimensões inferiores a 1,5 mm e formas subédricas a euédricas. O plagioclásio é classificado como labradorita, com teores de anortita variando entre 56% e 60%, de acordo com o método óptico de Michel-Lévy. Na matriz, o plagioclásio tende a composições mais sódicas, entre andesina e oligoclásio.

A olivina ocorre como feno e xenocristal intensamente fraturado (frequentemente pseudomorfizada) com bordas de reação (Figura 6d). O clinopiroxênio apresenta textura glomeroporfirítica (Figuras 6e-f), enquanto a matriz (com pigeonita e andesina/oligoclásio) varia de vítrea nas bordas a microcristalina no núcleo.

O diabásio analisado caracteriza-se por apresentar maior granulometria relativa de seus minerais constituintes, tratando-se de uma rocha máfica, hipoabissal, mesocrática e hipocristalina, com textura predominantemente ofítica a subofítica (Figuras 7a-d). A mineralogia essencial é composta por plagioclásio (50%), clinopiroxênio (30%), minerais opacos (14%), com os acessórios ± olivina rica em forsterita (5%) e apatita (1%).

Na lâmina TD3B Observa-se também a ocorrência de calcita e quartzo (Figura 7e-f), este em menor proporção, de forma intersticial, preenchendo espaços vazios na matriz intensamente cloritizada com elevado teor de ferro (Fe), evidenciando a atuação de fluidos hidrotermais ricos em que promoveram a alteração de minerais máficos primários, como olivina, piroxênio e plagioclásio. A presença concomitante de quartzo e minerais carbonáticos, em uma rocha hospedeira máfica, é compatível com um enriquecimento relativo em sílica durante a evolução tardia do sistema, resultando em quartzo normativo na composição química da rocha.

As texturas observadas indicam uma sequência de cristalização iniciada pela olivina, como primeiro mineral a se formar. Em seguida, clinopiroxênio e plagioclásio cristalizaram de maneira aproximadamente simultânea, como evidenciado pela textura ofítica/subofítica, na qual cristais de piroxênio intercrescem com cristais de plagioclásio. A matriz intensamente cloritizada indica a interação da rocha com fluidos hidrotermais em estágio tardio a pós-magmático. Esse processo ocasionou a formação de minerais que não são comuns à assembleia máfica primária, como a calcita e o quartzo intersticial.

4.2. Magmatismo Macau-Queimadas

De acordo com os aspectos texturais e mineralógicos, as rochas descritas foram definidas em dois litotipos principais, a saber:

(1) augita-diopsídio olivina basalto - caracterizada em amostra de mão por apresentarem coloração preta, textura fanerítica fina e estrutura maciça. Microscopicamente, as lâminas descritas foram: Cabelo de Negro 7-9 Ma (CN2, CN13 e CN01); Serra Preta de Bodó 7-9 Ma (SP5, SP8 e SP11); Cabugi 25 Ma (VD108, VD41, VD23A2, VD47B3, VD46B1 e VD49D1);

(2) nefelina diabásio - macroscopicamente, possuem coloração escura (classificada como melanocrática), granulometria maior que a do basalto e apresentam textura traquitóide e estrutura maciça. Microscopicamente, as lâminas descritas foram: Cabugi 25 Ma. (VD27, VD110B e VD99B).

Os basaltos exibem textura microporfirítica, com fenocristais (20%) de olivina (forsterita, biaxial positiva) e clinopiroxênio (augita-diopsídio) imersos em matriz (80%) (Figuras 8a-b). A olivina apresenta marcante alteração para iddingsita/bowlingita nas fraturas (Figuras 8c-d). O clinopiroxênio exibe texturas de corrosão e núcleo em peneira (Figuras 8e-f). É comum a presença de amígdalas (zeólitas, carbonatos, calcedônia; Figura 8g) e venulações com apatita acicular (Figura 8h). Destaca-se a presença de xenólitos de diabásio e microxenólitos de peridotito (Figuras 9a-b).

As texturas descritas sugerem a sequência de cristalização tendo olivina como primeiro fenocristal mineral a cristalizar, seguido por clinopiroxênio. Em estágio seguinte de resfriamento mais rápido e em pequena profundidade, teria se formado a matriz fina ou microcristalina englobando microfenocristais de olivina e clinopiroxênio. No diabásio, clinopiroxênio e plagioclásio se formaram de modo quase concomitante conforme se deduz pela textura ofítica/subofítica. Xenocristais e xenólitos teriam sido capturados pelo magma basáltico durante sua ascensão no manto superior e na crosta continental.

Os nefelina diabásios apresentam textura ofítica/subofítica (Figuras 9c-e) diferenciam-se pela maior granulometria e presença do feldspatoide. São compostos por plagioclásio (labradorita), clinopiroxênio (zonado), olivina, nefelina, apatita e opacos.

O feldspatóide é nefelina e foi reconhecido por ser incolor, de relevo fraco, baixa birrefringência e sinal óptico uniaxial negativo. Ocorre como cristais euédricos/subédricos de hábito prismático alongado, com tamanho médio de 2 mm (Figura 9f). A apatita ocorre como mineral acessório e foi reconhecida por ser incolor, onde aparece em forma de cristais euédricos, espalhados por toda a lâmina e inclusa em minerais essenciais. Os minerais opacos são encontrados em associação com olivina e clinopiroxênio, em seções subédricas e euédricas, frequentemente ligados a produtos de alteração.

5. Geoquímica

5.1. Magmatismo Rio Ceará-Mirim

A Tabela 1 compila 13 análises geoquímicas de rocha total (óxidos maiores, elementos traços e terras raras) de Hollanda et al. (2006). Ressalta-se que, para fins de plotagem gráfica e discussão, os dados dos elementos maiores foram recalculados para 100% em base anidra.

A litoquímica de óxidos maiores exibe teores de SiO_2 entre 50,34% e 53,72%, e de MgO variando de 2,68% a 6,81%. O somatório dos álcalis situa-se no intervalo de 2,90% a 5,75%, ao passo que a razão Na_2O/K_2O varia entre 1,14 e 2,97. Destacam-se as amostras DCO-03 e DCO-60, que diferem do comportamento geral do conjunto: a amostra DCO-03 apresenta o maior teor de magnésio (6,81%) e a menor soma de álcalis (2,90%), enquanto a amostra DCO-60 mostra o inverso, com valores de 2,68% e 5,75%, respectivamente.

A Figura 10 apresenta o diagrama TAS (Total de Álcalis vs. Sílica, em % peso), conforme Le Bas et al. (1986). A maioria das amostras está concentrada no campo dos basaltos, andesito basáltico e de forma subordinada, traqui-andesito basáltico. As setas indicadas como FP (Fusão Parcial) e CF (Cristalização Fracionada) representam trajetórias evolutivas plausíveis para os magmas analisados de acordo com Wilson (1989). O diagrama AFM (Figura 11) confirma a filiação à Série Toleítica. No diagrama de Yoder & Tilley, projetam-se no domínio Diopsídio-Hiperstênio-Quartzo (Figura 12), classificando-se como quartzo-toleítos, dada a ausência de nefelina normativa. O diagrama multielementar (Figura 13) revela anomalias negativas em Sr, P e Ti, sugerindo herança de uma fonte mantélica litosférica empobrecida.

A variação dos óxidos maiores foi analisada utilizando o MgO como índice de diferenciação (Figura 14). Os diagramas revelam tendências de evolução magmática bem definidas: observam-se correlações negativas para SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, P_2O_5 e álcalis (Na_2O e K_2O), indicando um enriquecimento progressivo destes elementos à medida que o teor de MgO diminui. O Al_2O_3 acompanha essa tendência inversa, aumentando nos termos mais evoluídos, embora apresente alguma dispersão. Em contrapartida, o CaO exibe uma correlação positiva clara, diminuindo concomitantemente à queda do MgO.

Os diagramas de variação dos elementos traço versus MgO confirmam o controle por cristalização fracionada. O aumento sistemático das concentrações de Ba, Rb, Sr, Th, Zr, Nb, Ta e Y com a queda do MgO (correlação negativa) demonstra que esses elementos se comportaram como incompatíveis durante a cristalização das fases máficas principais (olivina e piroxênios). O fato de o Estrôncio (Sr) também apresentar enriquecimento sugere que o fracionamento de plagioclásio, embora presente, não foi suficiente para empobrecer o líquido residual neste elemento (Figura 15).

5.2. Magmatismo Macau-Queimadas

A Tabela 2 compila 16 análises litoquímicas de rocha total (Souza et al., 2025), abrangendo óxidos maiores, elementos traço e terras raras. É importante ressaltar que todas as análises de óxidos foram plotadas e comentadas após recalcular os valores para a base anidra.

A litoquímica de óxidos mostra teores de SiO_2 e MgO entre 40–47% e 3–16% para a maioria das amostras, respectivamente. A soma dos álcalis varia entre 3,4–7,5%, ao passo que a razão Na_2O/K_2O varia entre 1,2–4,5%. As amostras VD59B e VD54A se diferenciam das demais em relação ao teor de óxido de magnésio. Os valores de MgO são de ~ 3,63% e ~ 5,1%, respectivamente, enquanto a soma dos álcalis são de ~ 7,47% e ~5,9%, de modo respectivo.

A Figura 17 apresenta o diagrama TAS (Total de Álcalis vs. Sílica, em % peso), conforme Le Bas et al. (1986). A maioria das amostras está concentrada no campo dos basaltos, embora também estejam representados, de forma subordinada, traqui-basaltos e basanitos-tefríticos. A classificação da série magmática foi realizada por meio do diagrama ternário AFM (Figura 18), cujos vértices representam: A = Álcalis totais (Na_2O + K_2O); F = Ferro total; (FeO_t); M = Magnésio (MgO). A projeção dos dados litoquímicos dos grupos Leste, Central e Oeste indica que todas as amostras se posicionam no campo da Série Toleítica, situando-se acima da linha divisória de Irvine e Baragar (1971).

Em diagramas binários normativos, tais como Nefelina + Leucita vs. Olivina e Nefelina vs. Albita (Le Bas, 1989) (Figuras 19a-b), apropriados para a classificação de rochas alcalinas básicas e ultrabásicas, as amostras distribuem-se predominantemente nos campos de basanitos, melanefelinitos e nefelinitos, com ocorrências secundárias de tefritos e basaltos alcalinos olivínicos. No diagrama tetraédrico Nefelina-Diopsídio-Quartzo-Olivina, proposto por Yoder & Tilley (1962), as amostras se posicionam majoritariamente no volume delimitado por Nefelina-Diopsídio-Plagioclásio-Olivina, o que reforça a afinidade alcalina dos magmas analisados.

A variação de óxidos foi comparada com a variação de MgO, como mostram os diagramas da Figura 20. Entre os óxidos, Al_2O_3, TiO_2, Na_2O e K_2O apresentam as correlações negativas mais expressivas. CaO apresenta dispersão, mas uma leve tendência de diminuição com MgO. SiO_2, Fe_2O_3 e P_2O_5 permanecem relativamente constantes.

Os diagramas de variação entre elementos traço e MgO (Figura 20) revelam padrões compatíveis com processos de cristalização fracionada durante a evolução dos magmas máficos estudados. Elementos compatíveis como Ni, Co, Sr e V apresentam correlação positiva com MgO, indicando sua remoção progressiva do líquido magmático pela cristalização de minerais máficos, principalmente olivina e clinopiroxênio. Por outro lado, elementos incompatíveis como Ba, Rb e Nb mostram tendência inversa, concentrando-se nos líquidos residuais à medida que o magma evolui, o que é característico de magmas alcalinos. O elemento Y apresenta variação mais restrita, com comportamento próximo ao conservativo nas amostras analisadas.

A evolução do sistema magmático é controlada pela cristalização fracionada, evidenciada pelo enriquecimento do Yb (ETRP) nos líquidos residuais, associado à remoção de minerais ferromagnesianos essenciais. Em contraste, o empobrecimento anômalo do La (ETRL) com a queda do MgO sugere o fracionamento conjugado de fases acessórias que particionam fortemente as terras raras leves, indicando maior complexidade petrogenética nos estágios finais de diferenciação (Figura 21).

6. Comparações e Discussões

A integração dos dados petrográficos, texturais e litogeoquímicos permite estabelecer um modelo evolutivo distinto para os dois eventos magmáticos estudados na Província Borborema: o MRCM (Cretáceo Inferior) e o MMQ (Cretáceo Superior ao Mioceno). Embora ambos ocorram em contexto intraplaca, eles registram momentos geodinâmicos e processos petrogenéticos divergentes.

6.1. Distinção Mineralógica e Classificatória

A análise comparativa confirma a existência de duas séries magmáticas com assinaturas mineralógicas contrastantes.

O Magmatismo Rio Ceará-Mirim (MRCM) exibe uma assembleia típica de rochas toleíticas saturadas em sílica. A presença marcante de ortopiroxênio e/ou pigeonita, aliada à ocorrência de quartzo intersticial e à ausência de olivina fresca (frequentemente alterada ou ausente), é diagnóstica. O diagrama normativo de Yoder & Tilley(Figura 12) corroborou essa classificação, posicionando as amostras no campo dos basaltos toleíticos (domínio Di-Hyp-Qz) e descartando afinidades alcalinas devido à presença de quartzo e hiperstênio normativos.

Em contraste, o Magmatismo Macau-Queimadas apresenta uma mineralogia essencialmente alcalina e subsaturada. A presença de nefelina (tanto modal quanto normativa), a abundância de olivina fresca como fenocristal e a ausência de ortopiroxênio distinguem estas rochas. Os dados litogeoquímicos confirmam essa natureza através dos diagramas TAS (Figura 22) e AFM (Figura 23), onde as rochas do MMQ se projetam consistentemente no campo alcalino (basanitos, melanefelinitos), enquanto o MRCM ocupa o campo subalcalino/toleítico.

6.2. Controle dos Processos Magmáticos

Apesar das diferenças composicionais, ambos os eventos magmáticos foram controlados predominantemente por cristalização fracionada, embora em condições distintas. No MRCM, os diagramas binários indicam que o fracionamento foi governado pela remoção de olivina, clinopiroxênio e plagioclásio. A correlação positiva do CaO com o MgO evidencia o fracionamento precoce de clinopiroxênio, enquanto o aumento de Sr nos termos evoluídos sugere que o plagioclásio, embora presente na fase fracionada, não foi removido em taxas suficientes para empobrecer o líquido residual, ou que houve acumulação.

Para o MMQ, a evolução magmática mostra um controle mais restrito a fases máficas. A correlação positiva de Ni, Co e Cr com o MgO indica o fracionamento expressivo de olivina e espinélio (cromita) nos estágios iniciais. Diferente do MRCM, o comportamento dos elementos incompatíveis (Ba, Rb, Nb) no MMQ mostra um enriquecimento acentuado característico de líquidos alcalinos residuais de baixo grau de fusão.

A análise litogeoquímica comparativa através dos diagramas binários (Na_2O versus K_2O) demonstra que o MRCM exibe um comportamento coeso no limite entre as séries sódica e potássica, com teores moderados a baixos de ambos os óxidos (Figura 24-a). Essa restrição composicional indica a geração de grandes volumes intrusivos de caráter transicional a levemente alcalino. Tais características sugerem derivação a partir da fusão de porções mais rasas de um manto litosférico relativamente homogêneo, o qual foi submetido a taxas de fusão parcial e processos de diferenciação bastante similares. Em contrapartida, o MMQ reflete uma dinâmica tectônica tardia, caracterizada por ampla dispersão composicional e filiação estritamente alcalina e fortemente sódica (Figura 24-b). O expressivo enriquecimento em sódio aponta para menores graus de fusão parcial e para a geração de volumes reduzidos de fundidos a maiores profundidades.

A Tabela 3 sintetiza as principais divergências entre os dois eventos magmáticos, consolidando as interpretações desde a petrogênese até o contexto de colocação.

Conclusão

7. Conclusões

A integração dos dados de mapeamento geológico, petrografia e litogeoquímica permitiu caracterizar e distinguir, com precisão, os dois pulsos magmáticos que ocorrem na região centro-norte do Estado do Rio Grande do Norte. O estudo confirma a existência de duas províncias ígneas com assinaturas mineralógicas, texturais e genéticas contrastantes, refletindo a evolução geodinâmica da Província Borborema desde a ruptura do Gondwana até o Cenozoico.

No que tange ao Magmatismo Rio Ceará-Mirim (Cretáceo Inferior), conclui-se que:

trata-se de um evento de caráter toleítico, marcado pela presença diagnóstica de piroxênios pobres em cálcio (pigeonita e ortopiroxênio) e pela ausência de olivina fresca.as texturas variam de intergranulares finas nas bordas a subofíticas/ofíticas no centro dos corpos, típicas de resfriamento em ambiente hipoabissal (diques).a geoquímica de rocha total confirma a natureza saturada em sílica (quartzo normativo), com enriquecimento em TiO_2, associando este magmatismo aos estágios iniciais de estiramento crustal e abertura do Oceano Atlântico Equatorial.

Em contrapartida, o Magmatismo Macau-Queimadas (majoritariamente Cenozoico), representado pelos corpos Cabugi, Cabugizinho da Arara, Serra Preta, Serra Aguda e outros, revelou:

uma natureza essencialmente alcalina, classificada como basanitos, melanefelinitos e basaltos alcalinos.a mineralogia é dominada por fenocristais de olivina (frequentemente com bordas de iddingsita) e clinopiroxênio, com a presença fundamental de nefelina (modal ou normativa), o que os distingue drasticamente dos toleítos cretáceos.a presença de xenólitos mantélicos e a textura microporfirítica com matriz vítrea sugerem uma ascensão rápida do magma através da crosta. Sob a ótica petrogenética, indica magmas gerados a maiores profundidades sob menores graus de fusão parcial.

Referências

8. Referências

Almeida FFM, Carneiro CDR, Machado DL Jr, Dehira LK (1988) Magmatismo pós-Paleozóico no nordeste oriental do Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 18, n. 4, p. 451-462. https://doi.org/10.25249/0375-7536. 1988451462.

Almeida FFM, Carneiro CDR, Mizusaki AMP (1996) Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. Revista Brasileira de Geociências, v. 26, n. 3, p.125–138. CORRELAÇÃO DO MAGMATISMO

DAS BACIAS DA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA COM O DAS ÁREAS EMERSAS ADJACENTES – PPeGeo – Portal de Periódicos Eletrônicos em Geociências.

Araripe PT, Feijó FJ (1994) Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 127-141. https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/620/561.

Araújo MGS, Brito Neves BB, Archanjo CJ (2001) Idades 40Ar/39Ar do magmatismo básico Meso-Cenozóico da Província Borborema Oriental, nordeste do Brasil. Simpósio de Geologia do Nordeste, Proccedings, Natal, Resumos, pp 260–261. https://repositorio.us p.br/item/001222404. Accessed on May 28, 2026

Bellieni G, Macedo MHF, Petrini R, Piccirillo EM, Cavazzini G, Comin-Chiaramonti P, Ernesto M, Macedo JWP, Martins G, Melfi AJ, Pacca IG, De Min A (1992) Evidence of magmatic activity related to Middle Jurassic and Lower Cretaceous rifting from northeastern Brazil (Ceará-Mirim): K/Ar age, palaeomagnetism, petrology and Sr/1bNd isotope characteristics. Chemical Geology, v. 97, n. 1-2, p. 9-32. https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90133-P.

Buikin AI, Kogarko LN, Korochantseva EV, Hopp J, Trieloff M (2010)) 40Ar-39Ar dating of volcanic rocks from the Fernando de Noronha Archipelago. Geochemistry International, v. 48, n. 10, p. 1035. https://doi.or g/10.1134/S0016702910100083.

Dantas EL, Souza ZS, Wernick W, Hackspacher PC, Hervé Martin H, Xiaodong D, Li JW (2013) Crustal growth in the 3.4–2.7 Ga São José De Campestre Massif, Borborema Province, NE Brazil. Precambrian Research, v. 227, p. 120-156. https://doi.org/10.1016/j.precamres. 2012.08.006.

Dantas EL, Van Schmus WR, Hackspacher PC, Fetter AH, Brito Neves BB, Cordani UG, Nutman AP, Williams IS (2004) The 3.4–3.5 Ga São José do Campestre Massif, NE Brazil: remnants of the oldest crust in South America. Precambrian Research, v. 130, n. 1-4, p. 113-137. https://d oi.org/10.1016/j.precamres.2003.11.002.

Galindo AC, Srivastava NK, Souza LC, Maia HN, Sá JM, Araújo AGS, Oliveira MTD, Fillippi RR (2017) Geologia e recursos minerais da folha Apodi: SB.24-X-C-VI: estado do Rio Grande do Norte. Recife: CPRM, 2017. Escala 1:100.000. https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/17718.

Guimarães AR, Fitton JG, Kirstein LA, Barfod DN (2020) Contempo- raneous intraplate magmatism on conjugate South Atlantic mar- gins: a hotspot conundrum. Earth and Planetary Science Letters, v. 536, p. 116147. https://doi. org/10.1016/j.epsl.2020.116147.

Hollanda MHBM, Pimentel MM, Oliveira DC, Sá EFJ (2006) Lithosphere–asthenosphere interaction and the origin of Cretaceous tholeiitic magmatism in Northeastern Brazil: Sr–Nd–Pb isotopic evidence. Lithos, v. 86, n. 1-2, p. 34-49. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.04.004.

IMDEX. ioGAS. Versão 8.3. Balcatta, Austrália: Imdex Limited, 2023. Disponível em: https://www.imdex.com/software/iogas. Acesso em: 10 jan. 2026.

Irvine TN, Baragar WRA (1971) A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian journal of earth sciences, v. 8, n. 5, p. 523-548. https: //doi.org/10.1139/e71-055.

Janoušek V, Moyen JF, Erban V, Hora J. (2019) GCDkit Goes Platform Independent!. Abstracts of the Goldschmidt Conference, Bacelona, Spain. https://www.gcdkit.org/pub/Janousek_Gold19.pdf

Jardim de Sá, E. F. A faixa Seridó (Província Borborema NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na cadeia Brasiliana / Pan-Africana. Brasília: Universidade de Brasília, 1994. 803 p. 2 mapas. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.

Le Bas MJ (1989) Nephelinitic and basanitic rocks. Journal of Petrology, v. 30, n. 5, p. 1299-1312. https://doi.org/10.1093/petrology/30.5.1299.

Le Bas MJ, Le Maître RW, Streckeisen A, Zanettin B (1986) A chemi- cal classification of volcanic rocks based on the total-alkali silica (TAS) diagram. Journal of petrology, v. 27, n. 3, p. 745-750. https://doi.org/10.1093/pet rology/27.3.745.

Macedo Filho AA, Hollanda MHBM (2022) Petrogenesis of Mesozoic giant dyke swarms and geodynamical insights about EMI-Gough flavors in the Equatorial Atlantic Magmatic Province. Lithos, v. 412, p. 106611. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106611.

Middlemost, E. A. K. (1975). The basalt clan. Earth- Science Reviews, 11(4), 337-364. https://doi. org/10.1016/0012-8252(75)90039-2

Mizusaki AMP, Thomaz-Filho A, Milani EJ, Césero P (2002) Meso- zoic and cenozoic igneous activity and its tectonic control in northeastern Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 15, n. 2, p. 183-198. https://doi.org /10.1016/S0895-9811(02)00014-7.

Nascimento MAL, Vasconcelos PM, Souza ZS, Sá EFJ, Carmo IO, Thiede D (2003) Geochronology of the Cabo Magmatic Province, Pernambuco Basin, NE Brazil. In: IV South American Sym- posium on Isotope Geology, Salvador, Salvador-Companhia Baiana de Pesquisa Mineral and Institut de Recherche pour le Développment, Short Papers, Proceedings, v. 2, p. 624–627. http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers1 7-05/010039206.

Ngonge ED, Hollanda MHBM, Archanjo CJ, Oliveira DC, Vasconcelos PMP, Muñoz PRM (2016) Petrology of continental tholeiitic magmas forming a 350-km-long Mesozoic dyke swarm in NE Brazil: Constraints of geochemical and isotopic data. Lithos, v. 258, p. 228-252. DOI: 10.1016/j.lithos.2016.04.008.

Oliveira JL, Souza ZS, Vilalva FCJ (2022) Geologia E geoquímica do vulcanismo miocênico da região de Serra Preta, Pedro Avelino/ RN, NE do Brasil. Geologia USP. Série Científica, v. 22, n. 2, p. 59-86. https://doi.org/1 0.11606/issn.2316-9095.v22-189476.

Pessoa Neto OC, Soares UM, Silva JGF, Roesner EH, Flocencio CP, Souza, CAV (2007) Bacia Potiguar. Boletim Geociências Petrobras, v. 15, n. 2, p. 357-369.

https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/326.

Sial AN (1976) The post-paleozoic volcanism of north-east Brazil and its tectonic significance. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 48, n. supl, p. 299-311. https://www.researchgate.net/publication/230720328_The_postPaleozoic_volcanism_of_northeast_Brazil_and_its_tectonic_significance.

Sial AN (1987) The tertiary alkaline province of Fortaleza, State do Ceará, Brazil: oxygen isotopes and REE-geochemistry. Geochimica Brasiliensis, v. 1, n. 1, p. 41-51. https://geobrasiliensis.org.br/geobrasiliensis/article/view/2.

Sial AN, Long LE, Pessoa DAR, Kawashita K (1981) Potassium- argon ages and strontium isotope geochemistry of mesozoic and tertiary basaltic rocks, Northeastern Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 53, n. 1, p. 115-122. https://www.researchgate.net/profile/A-Sial/publication/230800655_Potassium argon_age_and_strontium_isotope_geochemistry_of_Mesozoic_and_Tertiary_basaltic_rocks_Northeastern_Brazil/links/0912f5048a816c6abc000000/Potassium-argon-age-and-strontium-isotope-geochemistry-of-Mesozoic-and-Tertiary-basaltic-rocks-Northeastern-Brazil.pdf.

Silveira FV (2006) Magmatismo Cenozóico da Porção Central do Rio Grande do Norte, NE do Brasil. 220 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica (PPGG), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Souza ZS, Kalsbeek F, Deng XG, Frei R, Kokfelt T, Dantas EL, Li JW, Pimentel MM, Galindo AC (2016) Generation of continental crust in the northern part of the Borborema Province, northeast- ern Brazil, from Archaean to Neoproterozoic. Journal of South American Earth Sciences, v. 68, p. 68-96. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.10.006.

Souza ZS, Martin H, Peucat JJ, Sá EFJ, Macedo MHF (2007) Calc-alkaline Magmatism at the Archean E Proterozoic transition: the

Anexos

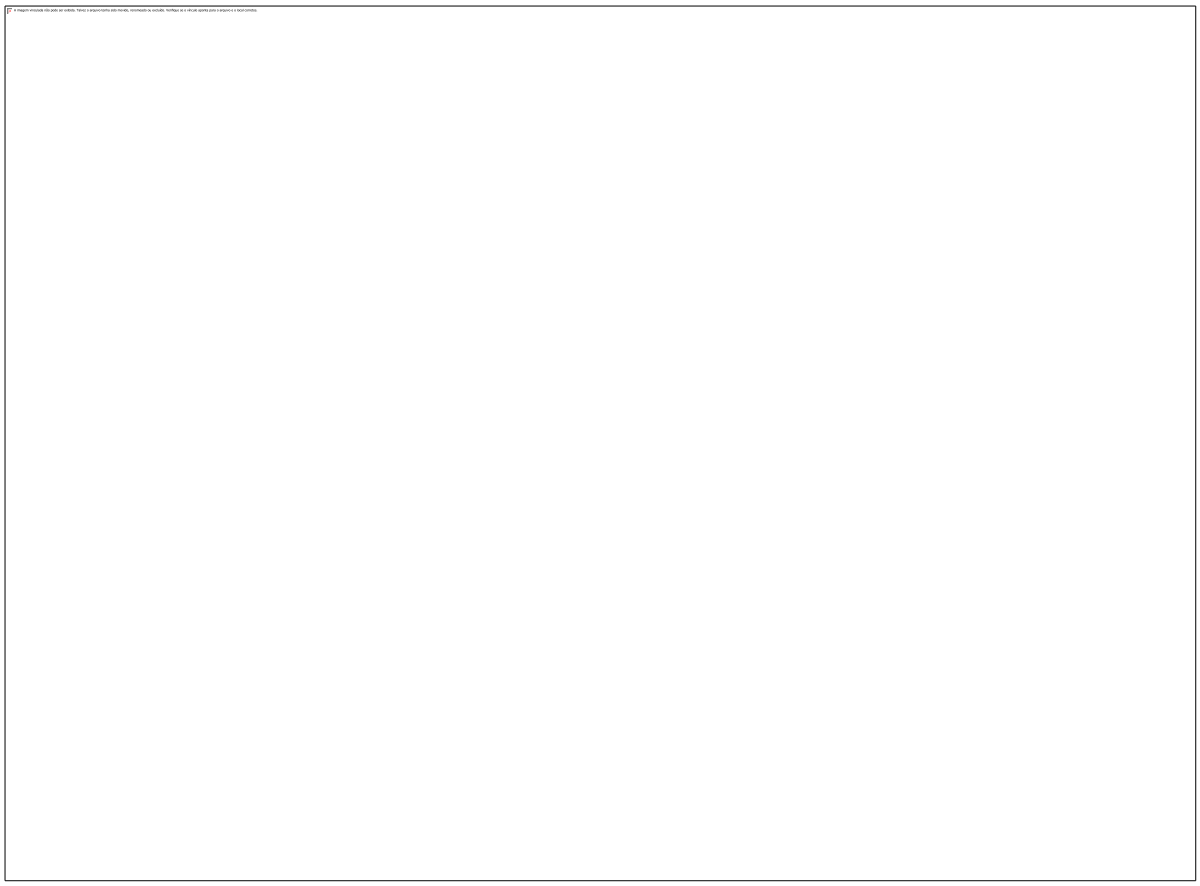


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo. Os afloramentos visitados estão sinalizados por triângulos vermelhos e diques representados na cor preta.



Figura 2: Aspectos de campo de diques máficos do MRCM no Rio Salgado (Lajes/RN - ponto EK1). a) Vista geral do afloramento em lajedo mostrando um dique de basalto cortando a rocha hospedeira (cabo do martelo indica o norte). b) e c) Detalhes do contato br



Figura 3: Relações de campo e variações texturais do Magmatismo Rio Ceará-Mirim a sul de Pedro Avelino/RN (afloramento EK6). a) Vista panorâmica do afloramento em corte Norte (à esquerda do leitor) - Sul (à direita do leitor). b) Feições de intemperismo q



Figura 4: Aspectos de campo e amostras do Magmatismo Macau-Queimadas. a) Vista N-S do plugue Cabugizinho da Arara ao fundo. b) Bloco rolado na encosta sul do plugue Cabugizinho (ponto EK-02), exibindo disjunção colunar característica. c) Amostra de mão ex



Figura 5: Aspectos de campo, relações de contato e amostras de mão dos corpos intrusivos cenozoicos. a) Vista L-W do plugue Carcarazinho. b) Panorama do corpo Serra Aguda, vista NE-SW. c) Evidência de metamorfismo de contato, mostrando a transição gradati



Figura 6: a), b) e c) Contato entre o basalto e o diabásio, detalhando feno/xenocristais de olivina parcialmente e totalmente alterados. d) Borda de reação/alteração em torno de um xenocristal de olivina, ilustrando a complexa relação textural desenvolvid



Figura 7: a) e b) Textura geral do diabásio sob nicóis cruzados. c) e d) Matriz intensamente cloritizada, com elevado teor de ferro. e) e f) Grãos de calcita e quartzo associados à matriz cloritizada, indicando alteração de minerais primários. (a), (c) e



Figura 8: Textura dos basaltos estudados. a) Fenocristais envolto por uma matriz criptocristalina, no centro clinopiroxênio zonado. b) Fenocristais envoltos por uma matriz microcristalina. c) Olivina com bordas de corrosão pelo líquido magmático. d) Frat



Figura 9: a) Xenólito de diabásio à nicóis cruzados. b) Xenocristal de Cr-espinélio com borda de cromita. c), d), e) e f) Textura ofítica/subofítica do diabásio/nefelina diabásio. (a), (c), (d) e (f) sob nicóis cruzados (NX); (b) e (e) sob nicóis paralel



Tabela 1. Dados geoquímicos de rocha total (maiores e traços) dos diques máficos cretáceos dos setores Leste, Central e Oeste do Estado do Rio Ceará-Mirim (RN). Dados e compilados de Hollanda et al. (2006). HTi (Alto Titânio): Rochas com mais de 2% de TiO



Tabela 1. Continuação.

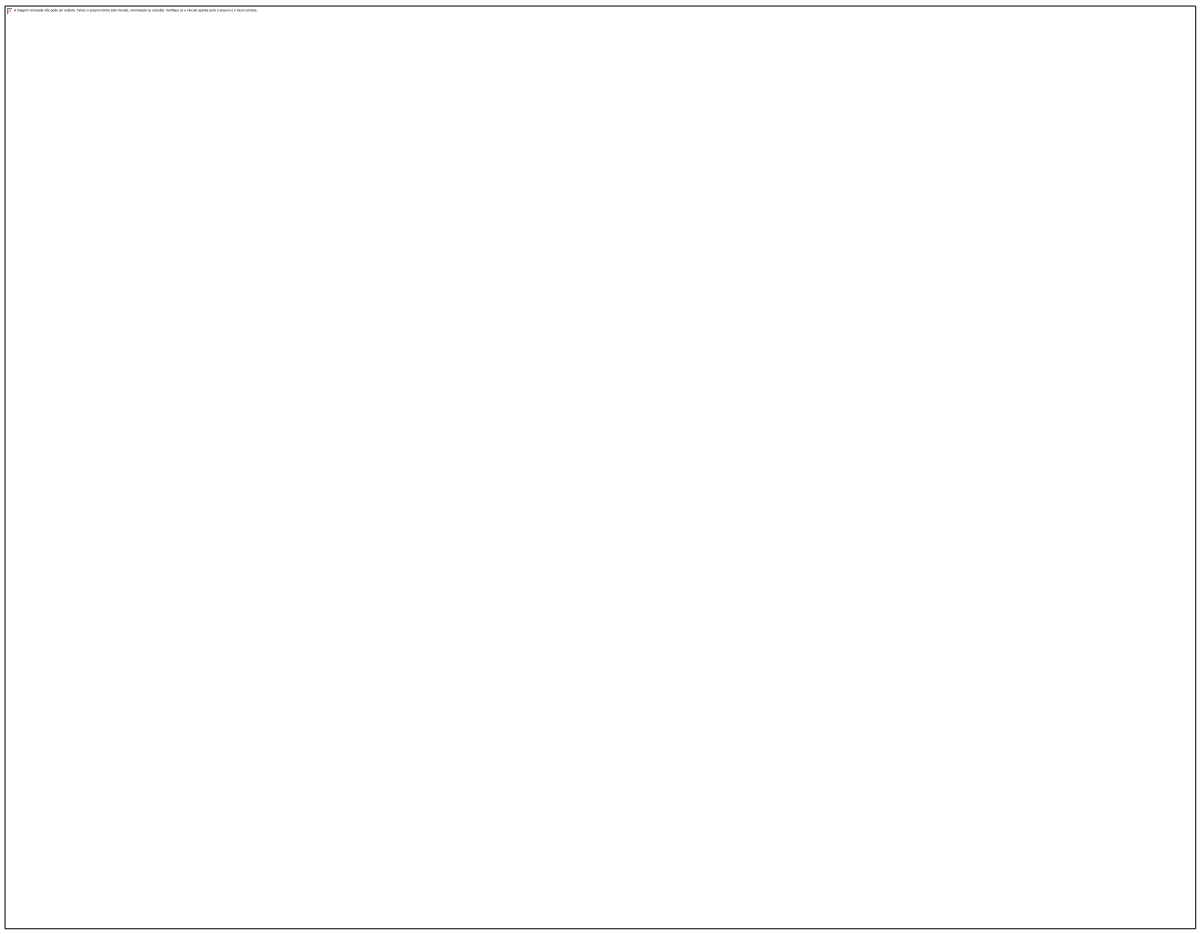


Figura 10: Diagrama Total de Álcalis vs. Sílica em base anidra (Le Bas et al. 1986), com divisória alcalino - subalcalino de acordo com Middlemost (1975). CF e FP significam Cristalização Fracionada e Fusão Parcial, respectivamente, segundo Wilson (1989).

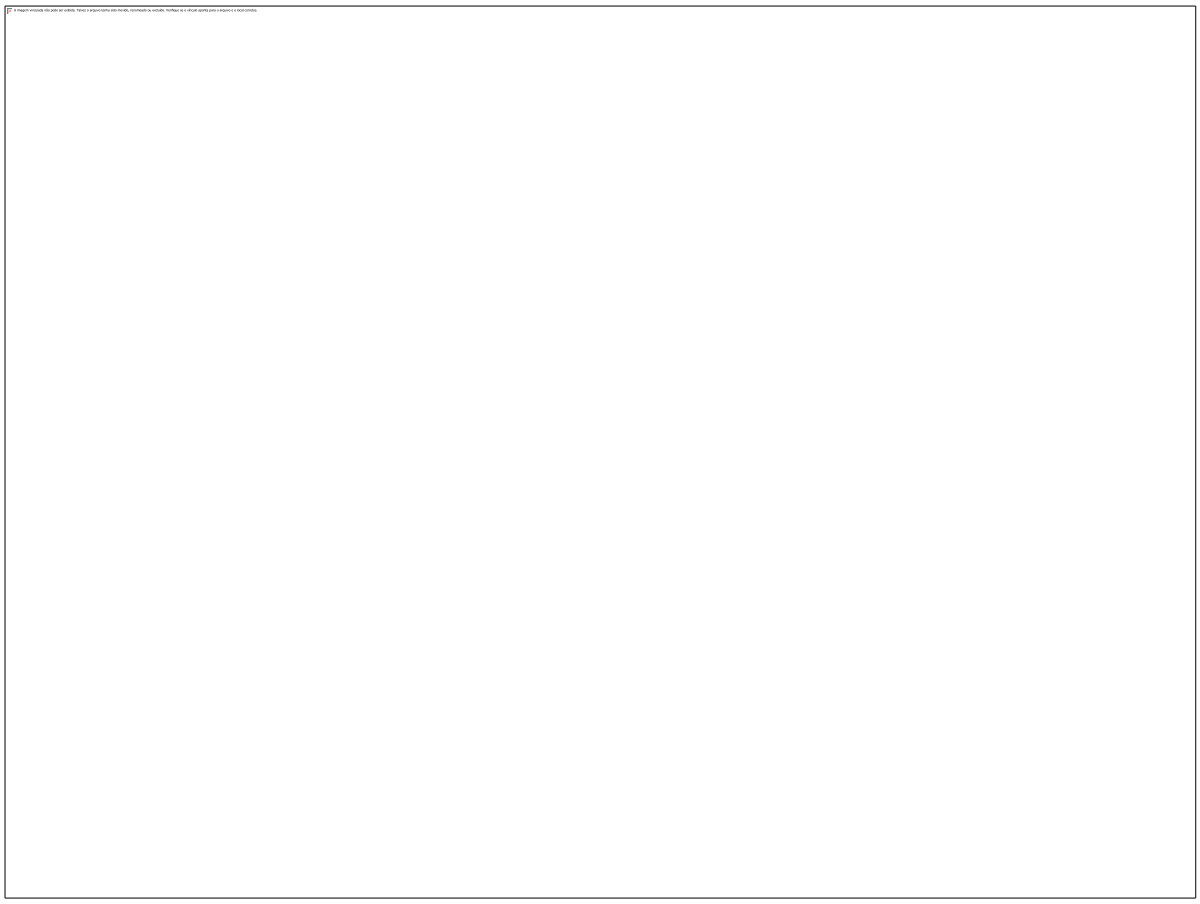


Figura 11: Diagrama triangular AFM (Wager e Deer, 1939) incluindo curva de Irvine & Baragar (1971), no qual A = total de álcalis em %peso (Na_2 O + K_2 O), F = FeO em %peso e M = MgO em %peso.



Figura 12: Padrões de distribuição de elementos traço e terras raras para os grupos Central e Leste. Valores normalizados em relação ao Manto Primitivo de Sun & McDonough (1989). A ordem de compatibilidade dos elementos segue Wood et al. (1979).



Figura 13: Classificação das rochas estudadas com base na mineralogia normativa (CIPW), segundo o tetraedro do basalto de Yoder & Tilley (1962). À esquerda, representação esquemática dos planos de saturação em sílica. À direita, projeção das amostras no p



Figura 14: Diagramas binários para óxidos versus MgO em %peso. Distribuição das amostras do vulcanismo cenozóico. A seta tracejada indica o caminho evolutivo do magma.



Figura 15: Diagramas de variação de elementos traços versus MgO, indicando tendências de enriquecimento magmático progressivo. A seta tracejada indica o caminho evolutivo do magma.



Tabela 2. Composição química (óxidos, elementos-traço e terras raras) de rochas máficas associadas ao vulcanismo miocênico no estado do Rio Grande do Norte, Brasil, abrangendo as ocorrencias de Cabugi, Serra Preta de Pedro Avelino, Cabelo de Negro, Cabugi

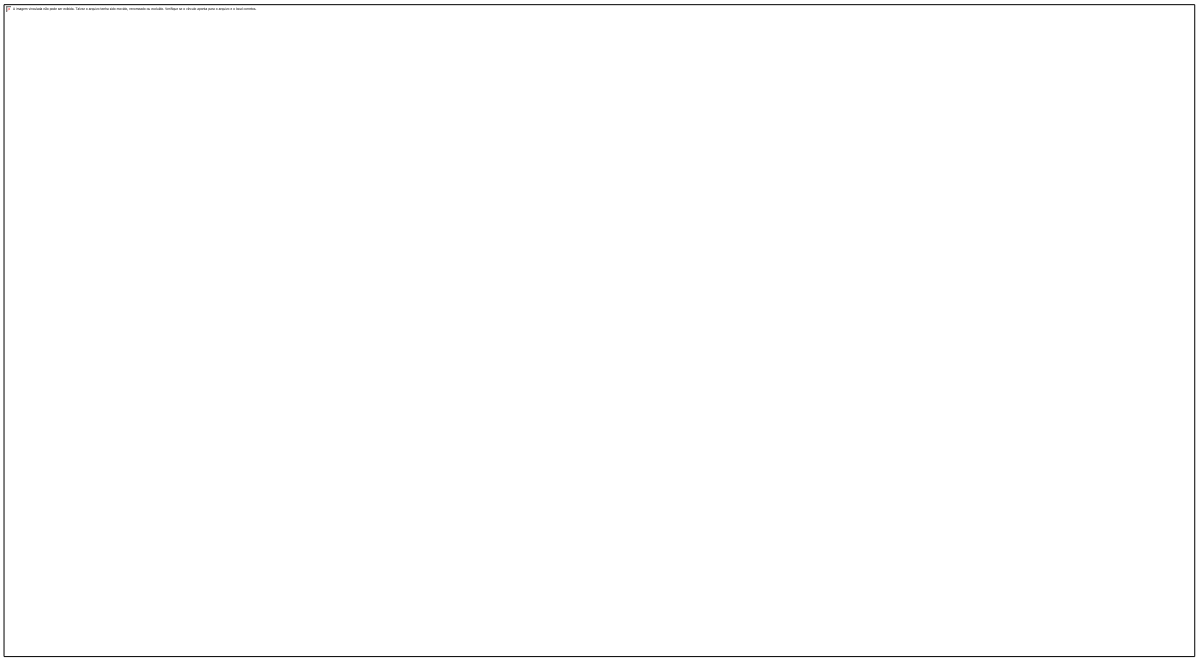


Tabela 2. Continuação.

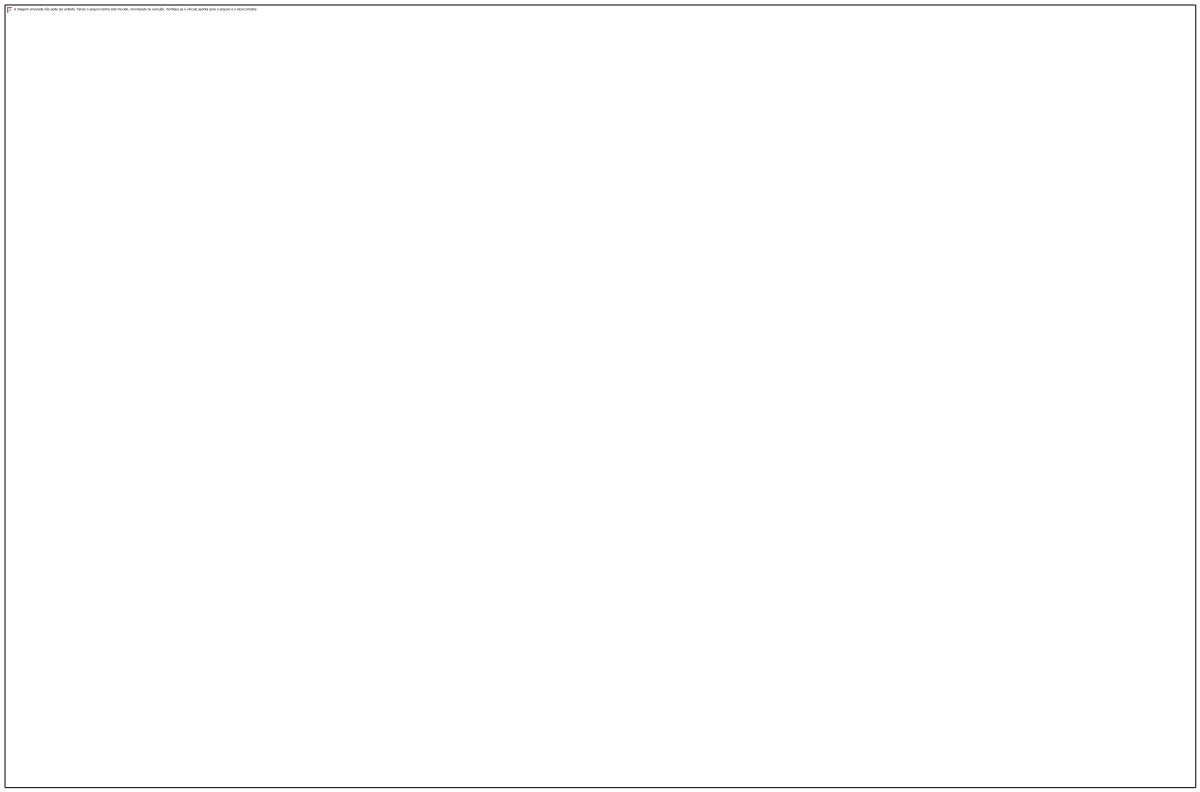


Figura 16: Diagrama Total de Álcalis vs. Sílica em base anidra (Le Bas et al. 1986), com divisória alcalino - subalcalino de acordo com Middlemost (1975). CF e FP significam Cristalização Fracionada e Fusão Parcial, respectivamente, segundo Wilson (1989).

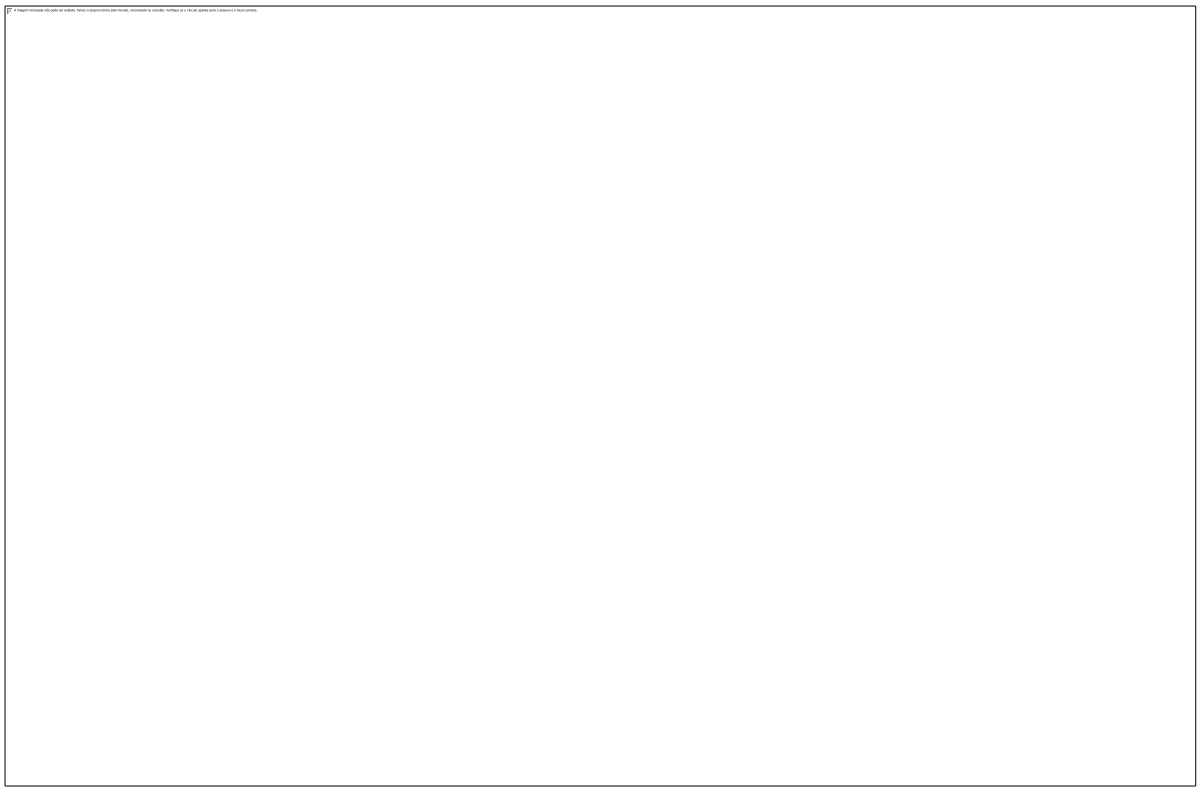


Figura 17: Diagrama triangular AFM (Wager e Deer, 1939) incluindo curva de Irvine & Baragar (1971), no qual A = total de álcalis em %peso (Na2O + K2O), F = FeOt em %peso e M = MgO e %peso. A projeção dos dados litoquímicos indica que a maioria das amostra

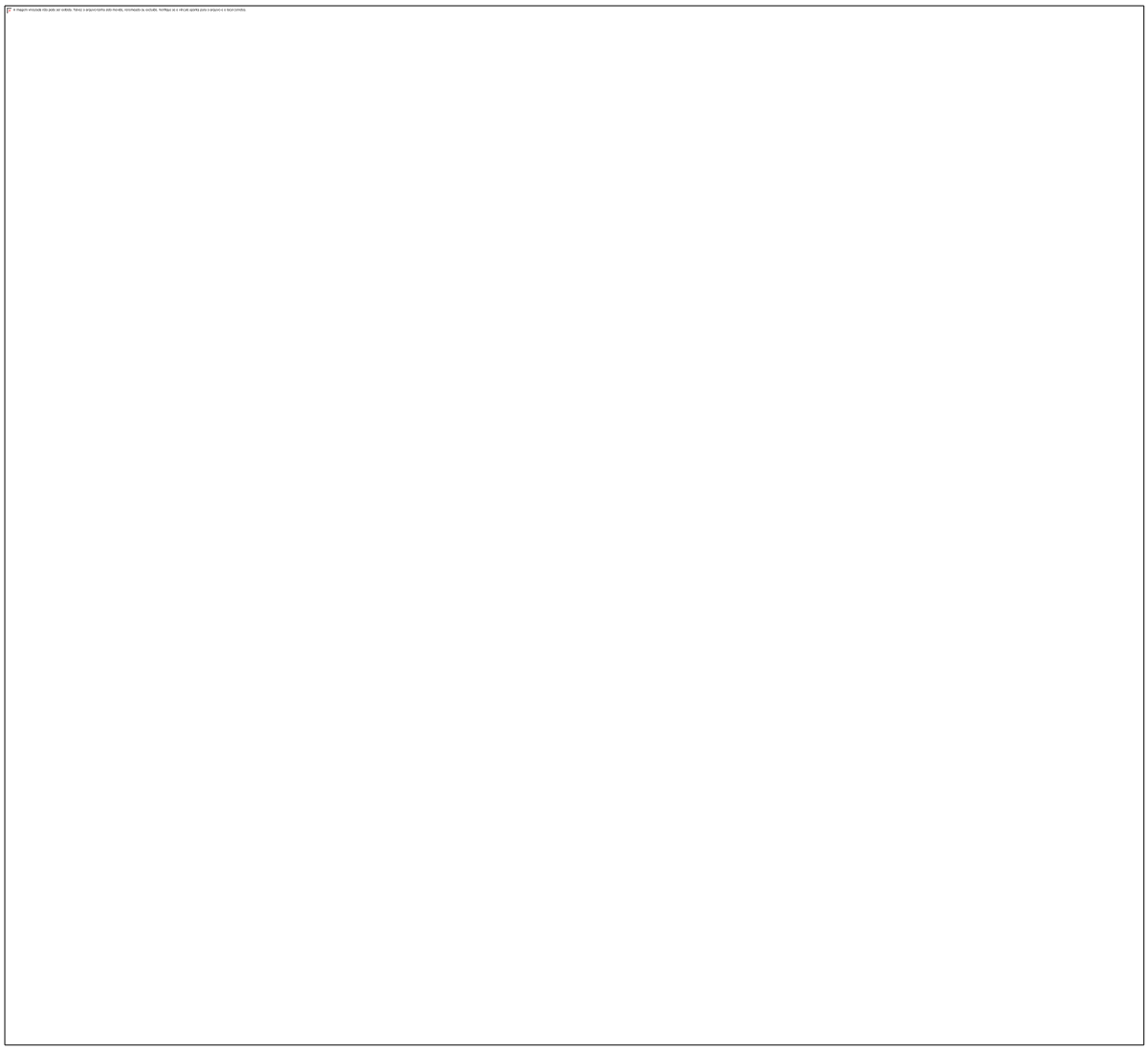


Figura 18: Diagramas normativos. (A e B) Classificação de rochas basaníticas e nefeliníticas segundo Le Bas (1989). (C) Projeção de faces do tetraedro Nph-Di-Qz-Ol (Yoder & Tilley, 1962) para classificação de séries basálticas: basanitos, melanefelinitos



Figura 19: Diagramas binários para óxidos versus MgO em %peso. Distribuição das amostras do vulcanismo miocênico que incluem alguns corpos basálticos cenozoicos:



Figura 20: Diagramas binários para principais elementos traço versus MgO em %peso. A seta tracejada indica o caminho evolutivo do magma.



Figura 21: Diagramas de dispersão dos elementos terras raras Yb (itérbio) e La (lantânio) em função do teor de MgO (% peso) nas amostras das rochas estudadas.



Figura 22: Diagrama TAS (Le Bas et al., 1986) classificando as séries magmáticas. O Magmatismo Rio Ceará-Mirim (vermelho) concentra-se no campo subalcalino (basaltos/andesitos), enquanto o Magmatismo Macau-Queimadas (verde) ocupa o campo alcalino (basani



Figura 23: Diagrama AFM (Irvine e Baragar, 1971). O Magmatismo Rio Ceará-Mirim (vermelho) exibe tendência de enriquecimento em ferro típica da Série Toleítica. O Magmatismo Macau-Queimadas (verde) projeta-se no campo inferior, refletindo o enriquecimento



Figura 24: Diagramas de classificação de rochas vulcânicas alcalinas em subséries segundo Middlemost (1975). a) distribuição das amostras correspondentes ao magmatismo Rio Ceará-Mirim, exibindo comportamento coeso no limite transicional entre os domínios



Tabela 3: Tabela-síntese comparativo entre os principais parâmetros geológicos, petrográficos e geoquímicos que distinguem o Magmatismo Rio Ceará-Mirim (Cretáceo Inferior) do Magmatismo Macau-Queimadas (Cretáceo Superior ao Mioceno) na área de estudo.

CÓDIGO: ET0064

AUTOR: MIGUEL GIRAO DE CARVALHO ZANIBONI DOS SANTOS

COAUTOR: THYAGO HENRIQUE DANTAS DA SILVA

ORIENTADOR: CRISTIANO PRESTRELO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Influência da Variabilidade Interanual do Pacifico e Atlântico sobre os extremos de Precipitação sobre o Bioma Caatinga (2000-2023).

Resumo

A precipitação no Nordeste brasileiro apresenta elevada variabilidade espacial e temporal, relacionada à atuação de diferentes sistemas atmosféricos e à variabilidade oceânico-atmosférica dos oceanos Pacífico e Atlântico. Este estudo analisou anomalias mensais de precipitação em quatro regiões climáticas operacionais do Nordeste: Norte, Leste, Semiárida e Sul sob combinações entre o El Niño Oscilação Sul (ENOS) e as fases do Modo Meridional do Atlântico (Atlantic Meridional Mode - AMM). Foram utilizados dados observacionais do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), estimativas em grade do Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station data (CHIRPS), o Oceanic Niño Index (ONI) e o índice AMM. Os resultados mostraram predomínio de anomalias negativas nas combinações com El Niño, sobretudo nas regiões Norte e Leste. Nas combinações com La Niña, os valores médios apresentaram contrastes conforme a fase do AMM, particularmente no Semiárido e no setor Sul. A comparação qualitativa entre INMET e CHIRPS indicou maior coerência de sinal nos cenários com El Niño e divergências regionais nos cenários com La Niña. Os resultados devem ser interpretados como associações descritivas observadas no conjunto analisado, sem implicar causalidade ou significância estatística entre os cenários.

Palavras-chave: precipitação; ENOS; Modo Meridional do Atlântico; CHIRPS; Nordeste

TITLE: Influence of Interannual Pacific and Atlantic Variability on Precipitation Extremes over the Caatinga Biome (2000–2023)

Abstract

Rainfall over Northeast Brazil exhibits marked spatial and temporal variability related to regional atmospheric systems and large-scale ocean-atmosphere variability in the

Pacific and Atlantic oceans. This study analyzed monthly precipitation anomalies in four operational climate regions of Northeast Brazil: North, East, Semiarid and South under combinations of El Niño Southern Oscillation (ENSO) and the phases of the Atlantic Meridional Mode (AMM). Observed precipitation data from the Brazilian National Institute of Meteorology (INMET), gridded Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station data (CHIRPS), the Oceanic Niño Index (ONI), and the AMM index were used. Results showed a predominance of negative anomalies in combinations involving El Niño, especially in the North and East regions. Under La Niña conditions, mean anomalies contrasted according to the AMM phase, particularly in the Semiarid and South regions. A qualitative comparison between INMET and CHIRPS showed greater sign consistency during El Niño scenarios and regional divergences during La Niña scenarios. These findings should be interpreted as descriptive associations within the analyzed dataset and do not imply causality or formal statistical significance between scenarios.

Keywords: precipitation; ENSO; Atlantic Meridional Mode; CHIRPS; Northeast Brazi

Introdução

A precipitação no Nordeste brasileiro apresenta acentuada variabilidade espacial e temporal, associada à diversidade dos regimes pluviométricos e à atuação de diferentes sistemas atmosféricos. O setor setentrional é fortemente condicionado pela posição e intensidade da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), enquanto a faixa leste recebe contribuição de sistemas associados ao Atlântico e o interior semiárido se caracteriza pela elevada irregularidade das chuvas. No setor sul, especialmente na Bahia, o regime pluviométrico apresenta sazonalidade e mecanismos de atuação distintos dos observados em outras porções da região (Reboita et al., 2010).

Além dos mecanismos regionais, a variabilidade interanual da precipitação nordestina está relacionada às condições oceânico-atmosféricas de grande escala. No Pacífico Equatorial, o El Niño–Oscilação Sul (ENOS) modifica a circulação tropical e está associado a alterações na precipitação sobre diferentes setores da América do Sul. No Atlântico Tropical, gradientes meridionais de temperatura da superfície do mar e alterações na circulação de baixos níveis estão relacionados a deslocamentos da ZCIT e a mudanças na distribuição das chuvas no Nordeste (Nobre; Shukla, 1996; Uvo et al., 1998).

Nesse contexto, o Modo Meridional do Atlântico (Atlantic Meridional Mode — AMM) constitui uma forma de representar a variabilidade acoplada oceano-atmosfera no Atlântico Tropical. O modo é caracterizado por uma estrutura meridional de anomalias de temperatura da superfície do mar e ventos, associada a deslocamentos da ZCIT em direção ao hemisfério relativamente mais aquecido (Chiang; Vimont, 2004). A coexistência dessa variabilidade atlântica com diferentes fases do ENOS fornece um quadro apropriado para examinar como as anomalias de precipitação se distribuem regionalmente no Nordeste, sem pressupor que um único modo climático determine, isoladamente, o comportamento da chuva.

A análise também pode ser enriquecida pelo emprego de fontes de precipitação com características distintas. As estações meteorológicas fornecem observações pontuais, enquanto produtos em grade representam campos espaciais contínuos. O CHIRPS é um conjunto de precipitação de alta resolução que integra estimativas baseadas em infravermelho com observações de estações pluviométricas, sendo amplamente utilizado para monitoramento hidroclimático e análise de anomalias (Funk et al., 2015).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi analisar as anomalias mensais de precipitação no Nordeste brasileiro sob combinações entre as fases do ENOS e do AMM, utilizando dados observados do INMET e estimativas espaciais do CHIRPS. Buscou-se caracterizar a variabilidade temporal e espacial das anomalias nas regiões Norte, Leste, Semiárida e Sul e comparar, de forma descritiva, a coerência dos padrões representados pelas duas fontes de precipitação.

Metodologia

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

A área de estudo corresponde à região Nordeste do Brasil, composta pelos estados do Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia. A região apresenta elevada heterogeneidade climática e diferentes regimes sazonais de precipitação, justificando a adoção de uma análise regionalizada (Reboita et al., 2010).

Para as análises, o Nordeste foi dividido em quatro regiões climáticas operacionais: Norte, Leste, Semiárida e Sul. Essa regionalização foi utilizada para representar diferenças espaciais do regime de chuvas e permitir a avaliação das anomalias em setores com características pluviométricas distintas, não correspondendo a uma divisão político-administrativa oficial.

2.2 Dados de precipitação

Foram utilizadas duas fontes de dados de precipitação. Os dados observacionais foram obtidos das estações meteorológicas do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), por meio do Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP). Os registros foram organizados em escala mensal, considerando a precipitação acumulada por estação, mês e ano, sendo posteriormente selecionadas as estações localizadas no Nordeste brasileiro. A disponibilidade temporal varia entre as estações e, por isso, não foi estabelecido um intervalo único para toda a base.

Também foram utilizados dados do Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station data (CHIRPS), produto que combina estimativas derivadas de observações no infravermelho com dados de estações pluviométricas e fornece campos de precipitação em alta resolução espacial (Funk et al., 2015). O CHIRPS foi empregado no cálculo e

mapeamento das anomalias espaciais médias de precipitação para os diferentes cenários climáticos. Como o produto incorpora observações de estações em sua construção, sua comparação com o INMET foi utilizada como avaliação complementar de coerência espacial, e não como validação inteiramente independente.

2.3 Índices climáticos

Os cenários climáticos foram definidos a partir de índices disponibilizados pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). O El Niño–Oscilação Sul (ENOS) foi representado pelo Oceanic Niño Index (ONI), fornecido pelo Climate Prediction Center (CPC). O ONI corresponde à média móvel trimestral das anomalias de temperatura da superfície do mar na região Niño 3.4 (5°N–5°S; 120°W–170°W) e utiliza o limiar de ±0,5 °C para classificação das fases quente e fria. Foi empregada diretamente a série calculada pela NOAA, sem recálculo a partir dos campos brutos de temperatura da superfície do mar.

A variabilidade meridional do Atlântico Tropical foi representada pelo Atlantic Meridional Mode (AMM), disponibilizado pelo Physical Sciences Laboratory (PSL) da NOAA. O AMM representa um modo acoplado oceano-atmosfera caracterizado por um padrão meridional de anomalias de temperatura da superfície do mar e ventos no Atlântico Tropical, associado a deslocamentos da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) (Chiang; Vimont, 2004). Foram consideradas as fases positiva e negativa do índice.

2.4 Classificação regional e definição dos cenários

As estações do INMET foram espacializadas a partir das coordenadas de latitude e longitude e agrupadas nas quatro regiões climáticas operacionais. A região Norte reuniu principalmente estações do setor setentrional; a região Leste, estações próximas ao litoral oriental; a região Semiárida, estações do interior nordestino; e a região Sul, principalmente estações do setor sul da Bahia.

A combinação das fases do ENOS e do AMM resultou em quatro cenários: El Niño + AMM negativo, El Niño + AMM positivo, La Niña + AMM negativo e La Niña + AMM positivo. Meses neutros ou que não se enquadraram nessas combinações foram excluídos da síntese dos cenários.

2.5 Climatologia e anomalias

Após a organização dos dados mensais, foi calculada a climatologia de precipitação separadamente para cada mês do ano, tanto para as regiões definidas pelas estações do INMET quanto para a grade do CHIRPS. O procedimento permitiu remover o ciclo anual e comparar desvios de precipitação entre meses com diferentes regimes climatológicos.

A anomalia mensal foi definida como a diferença entre a precipitação observada em determinado mês e a climatologia correspondente ao mesmo mês. Valores positivos representam precipitação acima da média climatológica, enquanto valores negativos indicam precipitação abaixo da média. O mesmo procedimento foi aplicado aos dados regionais do INMET e aos campos espaciais do CHIRPS.

2.6 Procedimentos de análise

Inicialmente, avaliou-se a evolução temporal das anomalias mensais de precipitação do INMET nas quatro regiões, incluindo uma média móvel de três meses com finalidade descritiva e visual. Em seguida, os meses foram agrupados segundo os quatro cenários ENOS–AMM, calculando-se a anomalia média de precipitação para cada região e examinando-se a distribuição dos valores por meio de boxplots.

Na análise espacial, as anomalias mensais do CHIRPS foram agrupadas pelos mesmos cenários e utilizadas para calcular campos médios de precipitação anômala no Nordeste. Posteriormente, os padrões obtidos nas estações do INMET foram comparados qualitativamente aos campos do CHIRPS, buscando identificar coerências e divergências de sinal entre as duas fontes. Não foram aplicados testes formais de significância estatística entre os cenários; portanto, as diferenças identificadas são interpretadas de maneira descritiva e não como evidências de relações causais ou diferenças estatisticamente comprovadas.

Resultados e Discussões

3.1 Variação temporal das anomalias de precipitação

As séries temporais evidenciam alternância frequente entre anomalias positivas e negativas nas quatro regiões, ressaltando a elevada variabilidade mensal da precipitação. A média móvel de três meses destaca períodos de maior persistência de desvios em relação à climatologia, enquanto os pontos coloridos identificam os meses pertencentes aos cenários combinados de ENOS e AMM. Essa visualização permite contextualizar temporalmente os grupos analisados, mas não constitui, por si só, evidência de associação estatística.

Na região Norte, destacam-se episódios de anomalias positivas mais expressivas entre aproximadamente 2007 e 2011, seguidos por maior frequência de valores próximos ou inferiores a zero em parte do período posterior, especialmente entre 2021 e 2022. Na região Leste, os maiores picos positivos também se concentram na primeira metade da série, sobretudo entre 2004 e 2011, enquanto episódios negativos se tornam mais frequentes após 2017 e entre 2021 e 2024.

No Semiárido, a série apresenta comportamento mais irregular, com rápida alternância entre desvios positivos e negativos e episódios de chuva acima da climatologia em torno de 2008 e 2016, além de déficits importantes entre 2021 e 2022 e no final da série. A região Sul também mostra elevada variabilidade, com diversos episódios positivos entre aproximadamente 2009 e 2019, mas com maior frequência de anomalias negativas a partir de 2021.

Embora as quatro regiões apresentem forte variabilidade temporal, a magnitude e a persistência das anomalias diferem espacialmente. Esse comportamento é coerente com

a heterogeneidade dos regimes de precipitação do Nordeste descrita por Reboita et al. (2010) e justifica a apresentação regionalizada dos resultados.

3.2 Anomalias médias por região e cenário climático

As anomalias médias diferiram entre os quatro cenários e entre as regiões. De modo geral, as combinações que incluíram El Niño apresentaram valores médios mais negativos, especialmente nas regiões Norte e Leste, enquanto as combinações com La Niña exibiram maior contraste conforme a fase do AMM.

Na região Norte, todos os cenários apresentaram anomalias médias negativas. Os maiores déficits ocorreram em El Niño + AMM positivo (−6,5 mm) e La Niña + AMM negativo (−4,9 mm). Na região Leste, os dois cenários com El Niño também apresentaram médias negativas, com maior déficit em El Niño + AMM positivo (−9,9 mm), enquanto as combinações com La Niña apresentaram valores levemente positivos.

No Semiárido, o contraste entre as duas combinações com La Niña foi mais evidente: La Niña + AMM negativo apresentou anomalia média de −6,6 mm, enquanto La Niña + AMM positivo registrou +5,5 mm. Na região Sul ocorreu o maior contraste do conjunto, com −25,5 mm em La Niña + AMM negativo e +4,5 mm em La Niña + AMM positivo. Esses valores mostram que, na amostra analisada, o sinal médio da anomalia associado à La Niña variou conforme a fase do AMM; como não foram realizados testes de significância, o contraste deve ser interpretado de forma descritiva.

O conjunto das médias mostra que os sinais de precipitação associados aos cenários oceânicos não foram espacialmente uniformes. O predomínio de anomalias negativas nas combinações com El Niño é coerente com relações já documentadas entre a variabilidade do Pacífico, do Atlântico Tropical e a precipitação no Nordeste (Nobre; Shukla, 1996; Uvo et al., 1998). Da mesma forma, os contrastes entre as fases do AMM são fisicamente compatíveis com a importância do gradiente meridional do Atlântico e do posicionamento da ZCIT para a chuva regional (Chiang; Vimont, 2004). Essa coerência com a literatura sustenta a interpretação física, mas não transforma as diferenças descritivas do presente estudo em evidência causal.

3.3 Distribuição das anomalias mensais

Os boxplots complementam a análise das médias ao evidenciar a dispersão dos valores dentro de cada cenário. Na região Norte, as medianas permanecem próximas ou abaixo de zero, mas La Niña + AMM negativo apresenta ampla variabilidade, reunindo valores positivos e negativos. Na região Leste, as combinações com El Niño concentram maior proporção de anomalias negativas, enquanto La Niña + AMM negativo apresenta distribuição mais dispersa.

No Semiárido, observa-se grande amplitude das anomalias em praticamente todos os cenários, com ocorrência de valores extremos positivos mesmo quando a média do grupo é negativa. Na região Sul, a distribuição de La Niña + AMM negativo se concentra em valores mais baixos, em concordância com o déficit médio desse cenário, enquanto La Niña + AMM positivo apresenta maior oscilação entre meses secos e chuvosos.

A amplitude das distribuições mostra que a média de cada cenário não representa uma resposta mensal rígida. Mesmo em grupos cuja média é negativa ou positiva, ocorrem meses com sinal oposto. Esse comportamento evidencia que a classificação por ENOS e AMM não esgota a variabilidade da precipitação, que também responde à atuação e à variabilidade de sistemas atmosféricos regionais (Reboita et al., 2010).

3.4 Análise espacial das anomalias com CHIRPS

Os campos médios do CHIRPS permitiram examinar como as anomalias associadas aos quatro cenários se distribuíram espacialmente. Nas combinações com El Niño houve maior extensão de áreas com anomalias negativas, enquanto os cenários com La Niña apresentaram maior presença de valores positivos. Esses padrões representam médias dos meses classificados em cada grupo e não indicam uniformidade espacial ou temporal.

3.4.1 El Niño + AMM negativo

No cenário El Niño + AMM negativo, observa-se predomínio de anomalias negativas em grande parte do interior e em setores ao sul do Nordeste. Apesar desse sinal dominante, aparecem núcleos positivos no extremo norte e em pequenas áreas do centro-norte, mostrando heterogeneidade espacial dentro do próprio cenário.

3.4.2 El Niño + AMM positivo

A combinação El Niño + AMM positivo apresentou anomalias negativas mais evidentes no setor norte e noroeste do Nordeste. Em grande parte do interior e do setor leste, os valores ficaram mais próximos de zero, com pequenos núcleos positivos em áreas ao sul e em setores pontuais do interior. O campo médio foi, portanto, predominantemente negativo, mas espacialmente heterogêneo.

3.4.3 La Niña + AMM negativo

No cenário La Niña + AMM negativo, o CHIRPS apresentou maior presença de anomalias positivas, principalmente no setor norte, no centro-norte e em parte da faixa leste. Também ocorreram áreas próximas de zero e núcleos negativos, sobretudo no interior e ao sul. Em termos espaciais, o campo médio mostrou sinal mais positivo que os cenários com El Niño, sem que isso implique comportamento uniforme em toda a região.

3.4.4 La Niña + AMM positivo

A combinação La Niña + AMM positivo também apresentou predomínio de anomalias levemente positivas, sobretudo em áreas do interior e do setor centro-sul do Nordeste. Em comparação com os cenários de El Niño, houve menor extensão de áreas com déficit de chuva. A intensidade das anomalias, entretanto, variou no espaço, com setores próximos da climatologia e pequenas áreas ligeiramente negativas.

3.5 Comparação entre os resultados do INMET e do CHIRPS

A comparação qualitativa das duas fontes mostrou maior coerência de sinal nos cenários associados ao El Niño. Tanto as médias regionais do INMET quanto os campos espaciais do CHIRPS apresentaram predomínio de anomalias negativas em El Niño + AMM negativo e El Niño + AMM positivo, embora a intensidade e a localização dos déficits tenham variado entre as regiões.

Nos cenários com La Niña, a correspondência foi menos uniforme. O CHIRPS apresentou campos médios com maior presença de anomalias positivas tanto em La Niña + AMM negativo quanto em La Niña + AMM positivo. No INMET, por outro lado, o sinal médio variou entre regiões e entre as fases do AMM, com contrastes mais evidentes no Semiárido e na região Sul.

A divergência mais evidente ocorreu em La Niña + AMM negativo. Enquanto o campo médio do CHIRPS foi predominantemente positivo em grande parte do Nordeste, as médias do INMET foram negativas nas regiões Norte, Semiárida e Sul. Uma explicação plausível é a diferença de representação espacial: o INMET descreve os pontos ocupados pelas estações, enquanto o CHIRPS representa um campo contínuo em grade. Entretanto, essa hipótese não foi testada no presente estudo e, por isso, não deve ser apresentada como causa demonstrada da divergência.

INMET e CHIRPS foram, portanto, utilizados como fontes complementares de representação da precipitação. Essa comparação não corresponde a uma validação independente do CHIRPS, pois o próprio produto incorpora dados de estações em sua construção (Funk et al., 2015). O resultado mais relevante dessa comparação é a identificação de situações em que o sinal regional das estações coincide, ou não, com o padrão espacial do produto em grade.

Conclusão

As análises mostraram que as anomalias mensais de precipitação apresentaram padrões distintos entre as combinações de ENOS e AMM e entre as regiões do Nordeste. Nas combinações com El Niño, predominaram anomalias médias negativas nas regiões Norte e Leste e maior extensão de sinais negativos nos campos do CHIRPS.

Nas combinações com La Niña, os valores médios apresentaram contrastes mais marcantes entre as fases do AMM. No Semiárido, La Niña + AMM negativo apresentou −6,6 mm, enquanto La Niña + AMM positivo apresentou +5,5 mm; na região Sul, os valores foram −25,5 mm e +4,5 mm, respectivamente. Esses contrastes descrevem o comportamento do conjunto analisado e não devem ser interpretados como diferenças estatisticamente comprovadas, uma vez que o estudo não aplicou testes formais de significância.

A comparação entre INMET e CHIRPS forneceu perspectivas complementares sobre a variabilidade regional e espacial da precipitação, com maior coerência de sinal nas combinações com El Niño e divergências mais evidentes em La Niña + AMM negativo. Em conjunto, os resultados são compatíveis com a importância conjunta da

variabilidade do Pacífico, do Atlântico Tropical e dos diferentes regimes atmosféricos do Nordeste, mas sustentam conclusões de natureza associativa e descritiva, e não causal.

Referências

CHIANG, J. C. H.; VIMONT, D. J. Analogous Pacific and Atlantic meridional modes of tropical atmosphere-ocean variability. Journal of Climate, v. 17, n. 21, p. 4143-4158, 2004. DOI: 10.1175/JCLI4953.1.

CLIMATE HAZARDS CENTER. CHIRPS: Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station Data. Santa Barbara: University of California, Santa Barbara, 2026. Disponível em: https://www.chc.ucsb.edu/data/chirps. Acesso em: 19 jun. 2026.

FUNK, C. et al. The climate hazards infrared precipitation with stations: a new environmental record for monitoring extremes. Scientific Data, v. 2, art. 150066, 2015. DOI: 10.1038/sdata.2015.66.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Malha Territorial: Unidades da Federação. Rio de Janeiro: IBGE, 2022. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/malhas-territoriais.html. Acesso em: 19 jun. 2026.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa - BDMEP. Brasília: INMET, 2026. Disponível em: https://bdmep.inmet.gov.br/. Acesso em: 19 jun. 2026.

MARENGO, J. A.; ALVES, L. M.; ALVALÁ, R. C. S.; CUNHA, A. P.; BRITO, S.; MORAES, O. L. L. Climatic characteristics of the 2010-2016 drought in the semiarid Northeast Brazil region. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 90, n. 2, supl. 1, p. 1973-1985, 2018. DOI: 10.1590/0001-3765201720170206.

NOAA CLIMATE PREDICTION CENTER. Oceanic Niño Index - ONI. College Park: NOAA/NWS/CPC, 2026. Disponível em: https://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ONI_v5.php. Acesso em: 19 jun. 2026.

NOAA PHYSICAL SCIENCES LABORATORY. Atlantic Meridional Mode SST Index - AMM Monthly Time-series. Boulder: NOAA PSL, 2026. Disponível em: https://psl.noaa.gov/data/timeseries/month/DS/AMM/. Acesso em: 19 jun. 2026.

NOBRE, P.; SHUKLA, J. Variations of sea surface temperature, wind stress, and rainfall over the tropical Atlantic and South America. Journal of Climate, v. 9, n. 10, p. 2464-2479, 1996. DOI: 10.1175/1520-0442(1996)009<2464:VOSSTW>2.0.CO;2.

REBOITA, M. S.; GAN, M. A.; ROCHA, R. P.; AMBRIZZI, T. Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 25, n. 2, p. 185-204, 2010.

UVO, C. B.; REPELLI, C. A.; ZEBIAK, S. E.; KUSHNIR, Y. The relationships between tropical Pacific and Atlantic SST and Northeast Brazil monthly precipitation. Journal of Climate, v. 11, n. 4, p. 551-562, 1998. DOI: 10.1175/1520-0442(1998)011<0551:TRBTPA>2.0.CO;2.

Anexos

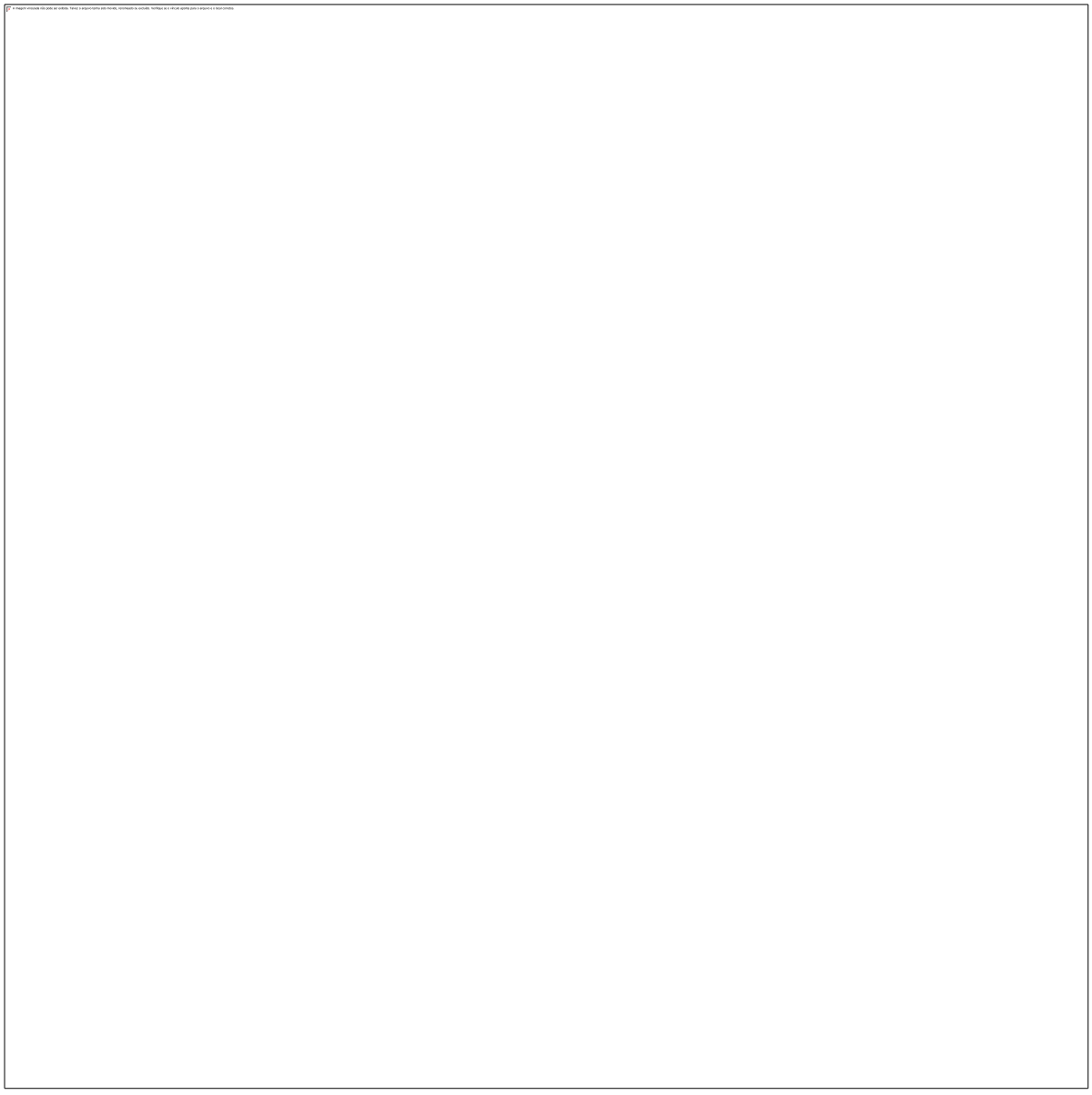


Figura 1 – Localização da área de estudo, correspondente à região Nordeste do Brasil.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

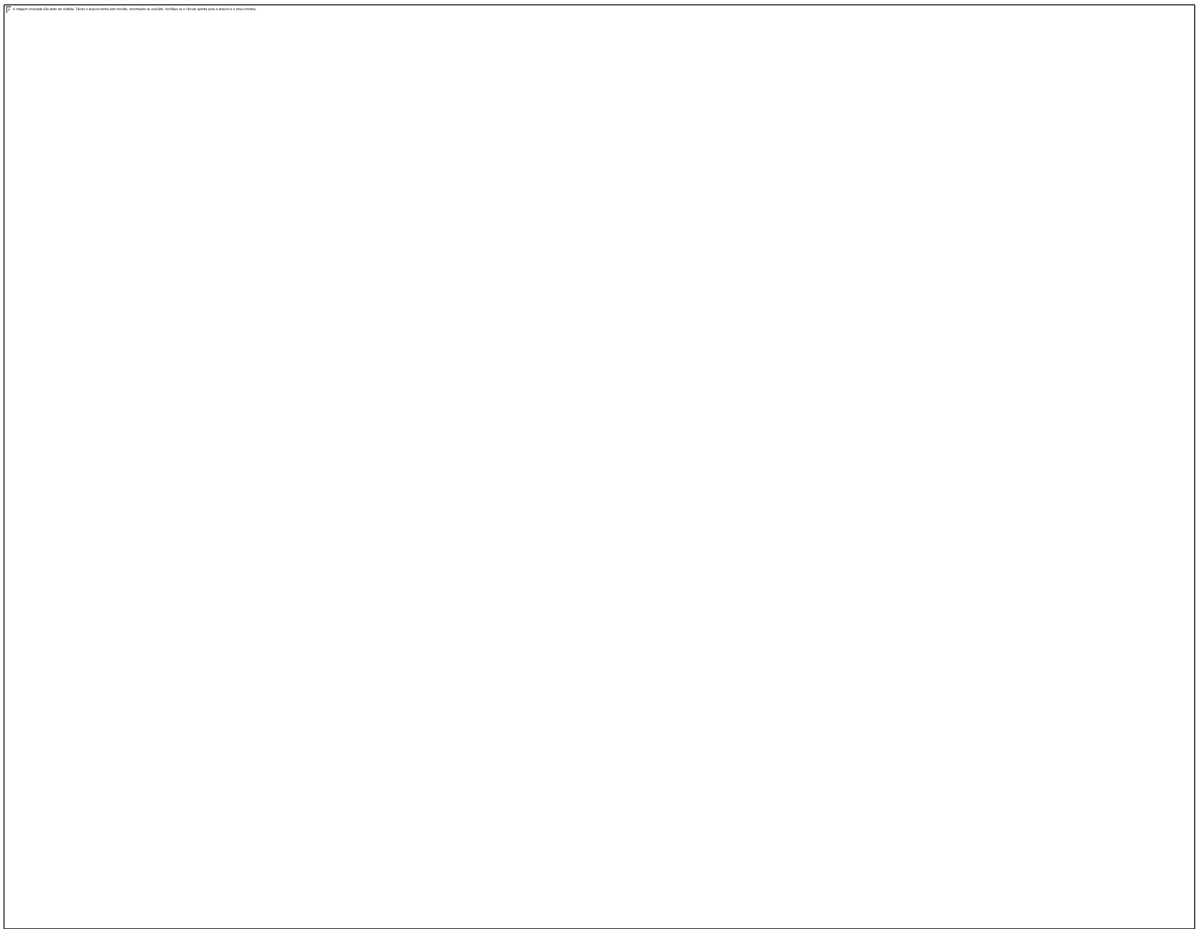


Figura 2 – Distribuição espacial das estações meteorológicas do INMET utilizadas no estudo, classificadas nas regiões climáticas operacionais Norte, Leste, Semiárida e Sul. Fonte: Elaborado pelo autor com dados do INMET e malha territorial do IBGE, 2026.

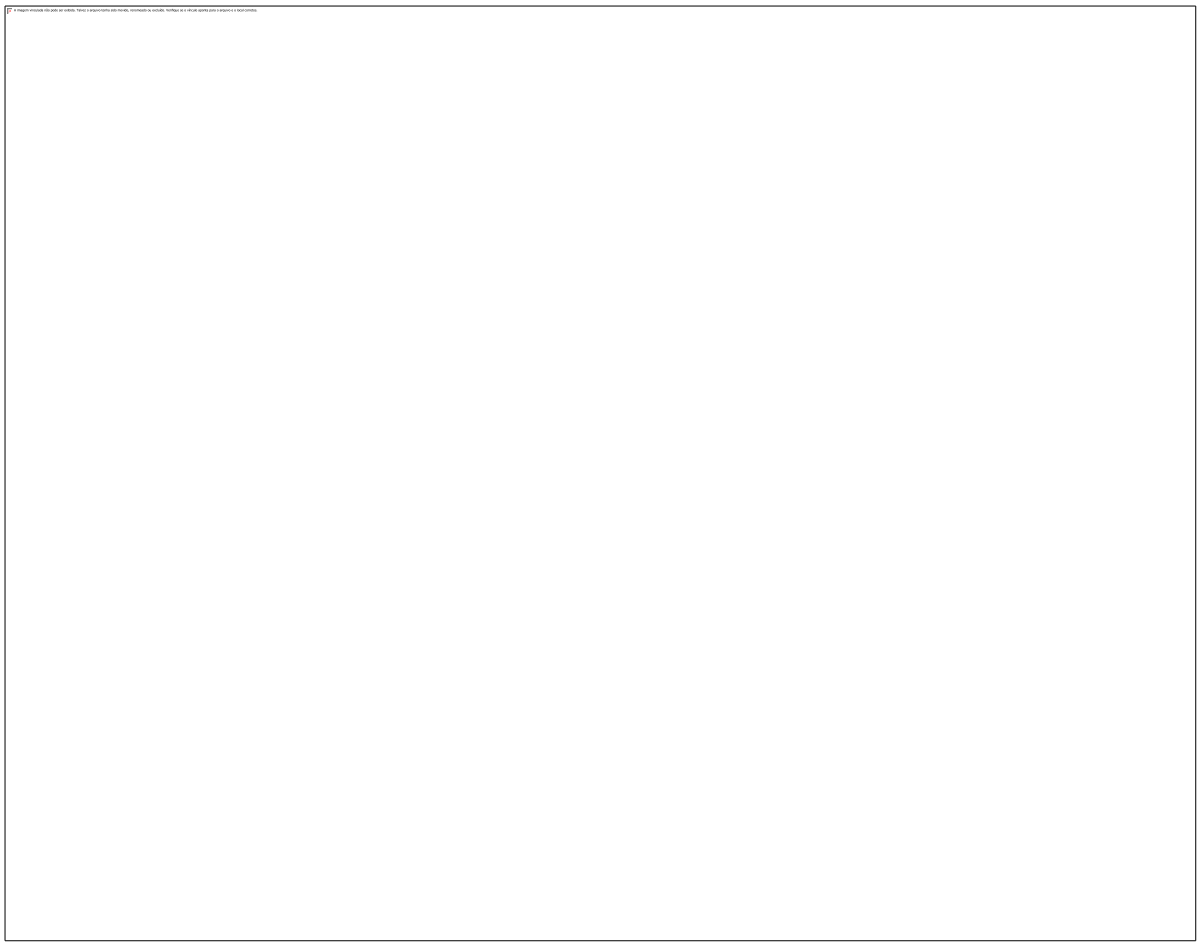


Figura 3 – Evolução temporal das anomalias mensais de precipitação observadas pelo INMET nas regiões climáticas do Nordeste. A linha cinza representa a anomalia mensal, a linha preta a média móvel de três meses e os pontos coloridos os meses classificados

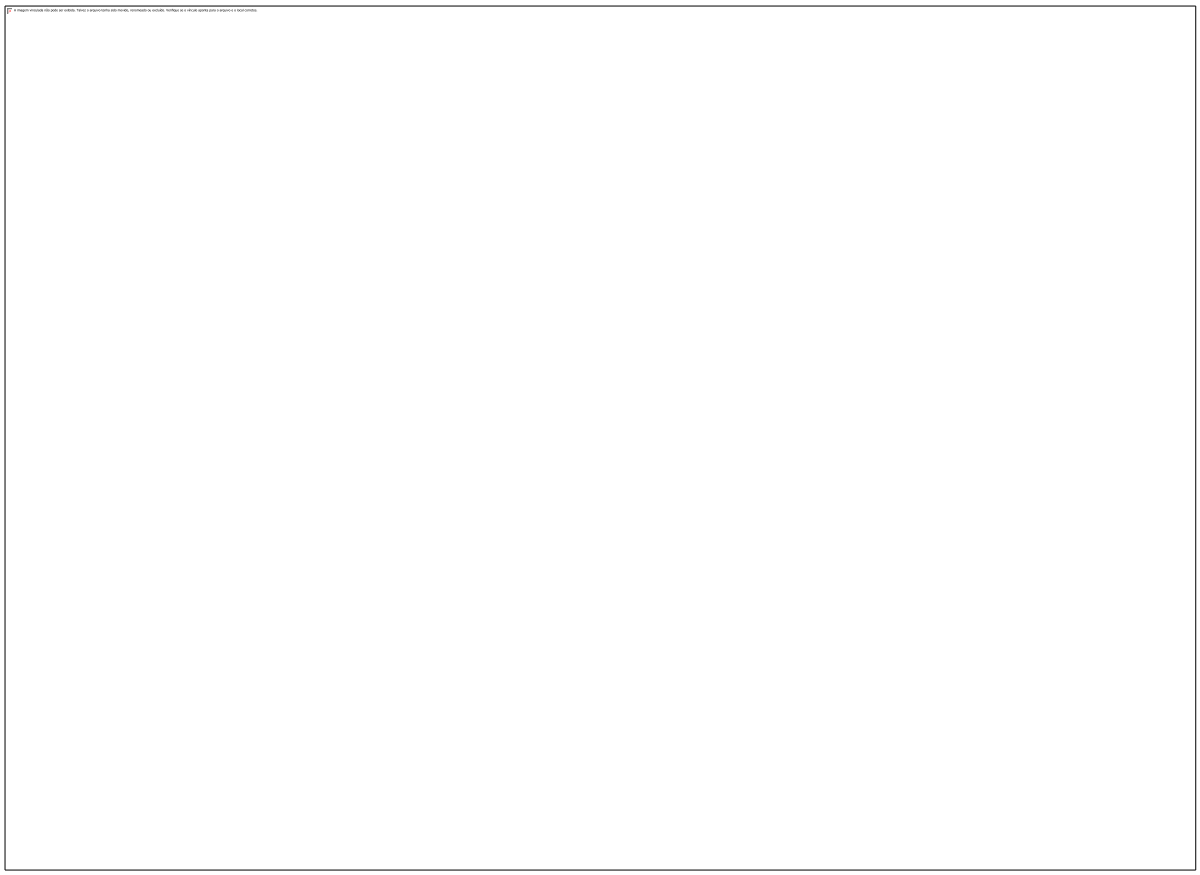


Figura 5 – Distribuição das anomalias mensais de precipitação do INMET por região climática e cenário ENOS–AMM. Fonte: Elaborado pelo autor com dados do INMET, 2026.

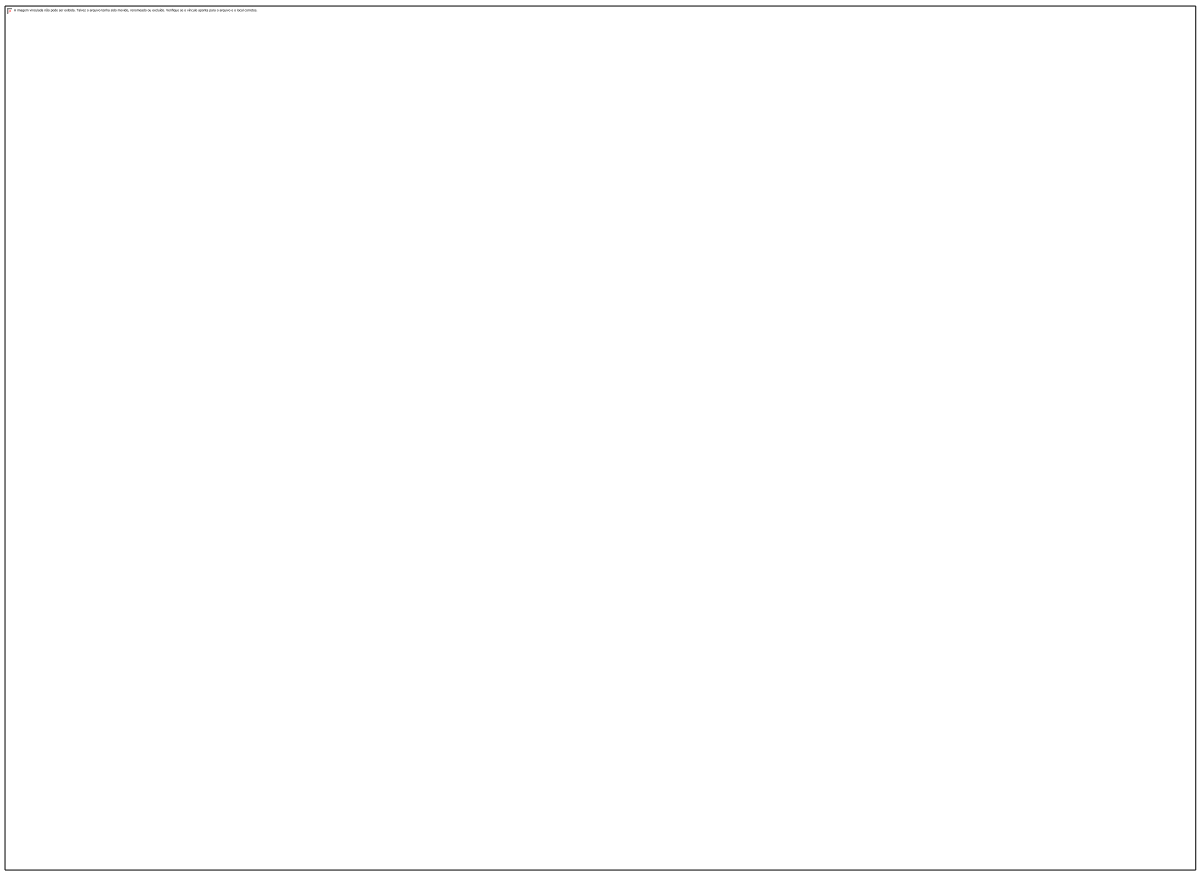


Figura 4 – Anomalia média mensal de precipitação observada pelo INMET em cada região climática do Nordeste, considerando os cenários combinados de ENOS e AMM.Fonte: Elaborado pelo autor com dados do INMET, 2026.

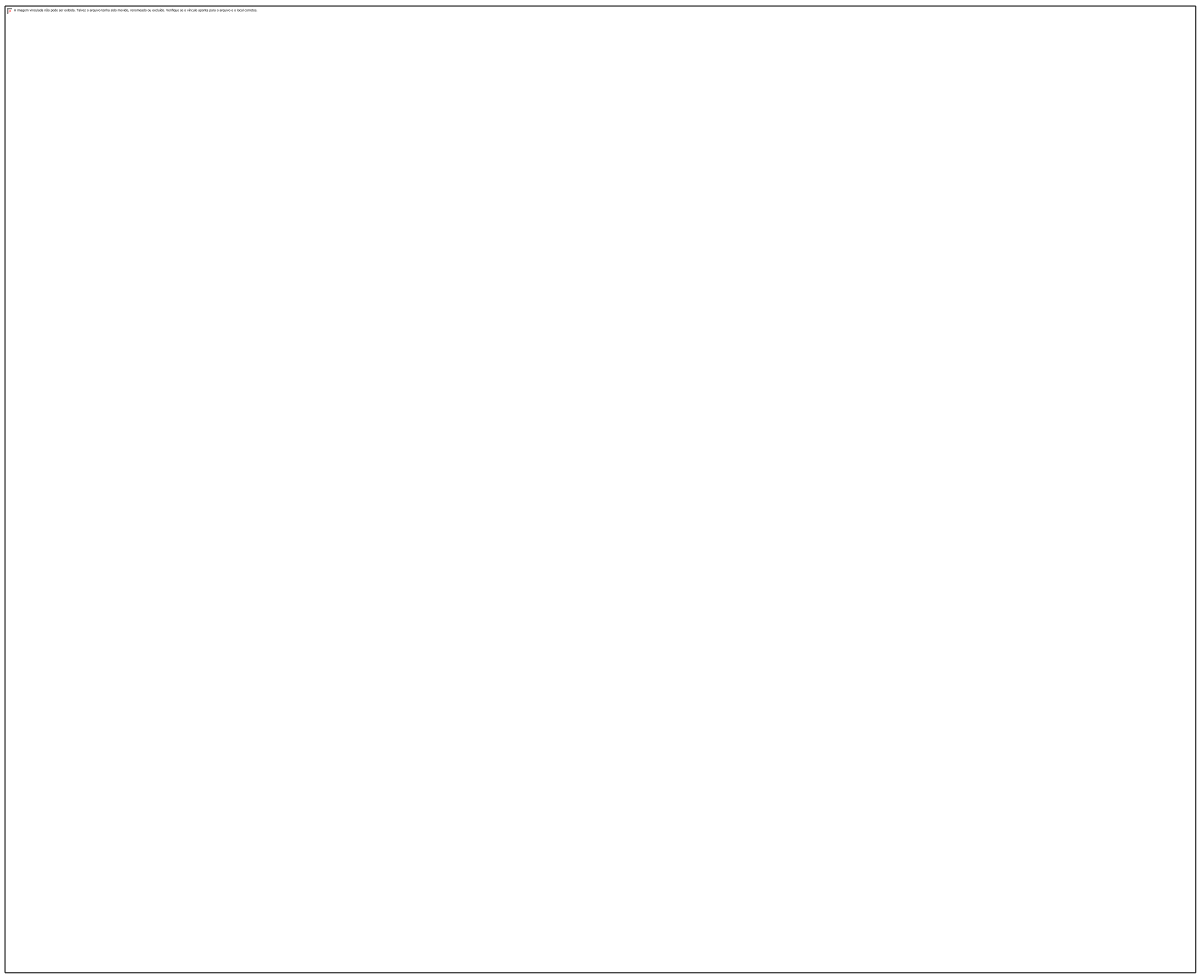


Figura 6 – Anomalia espacial média de precipitação estimada pelo CHIRPS no Nordeste durante meses classificados como El Niño + AMM negativo.Fonte: Elaborado pelo autor com dados do CHIRPS, 2026.

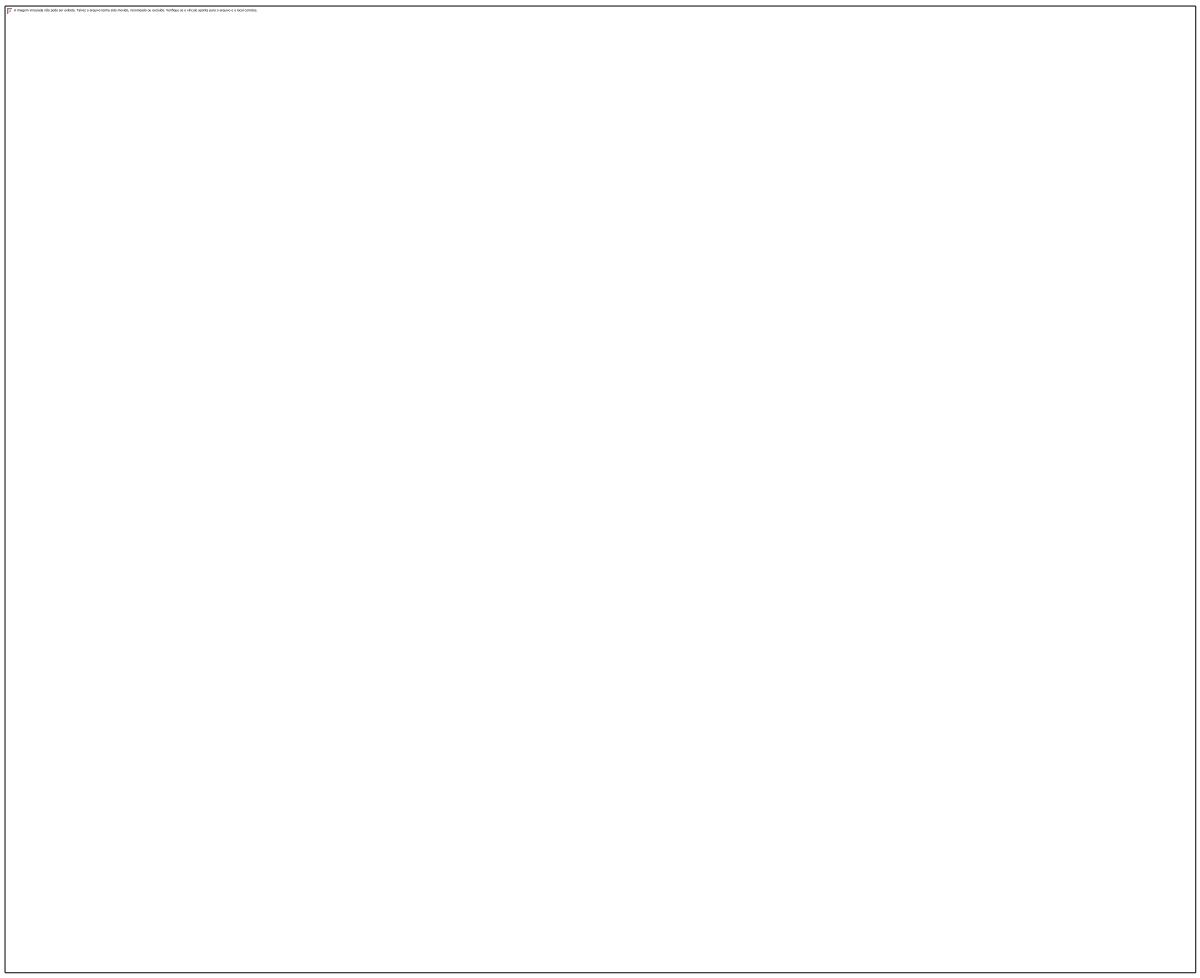


Figura 7 – Anomalia espacial média de precipitação estimada pelo CHIRPS no Nordeste durante meses classificados como El Niño + AMM positivo.Fonte: Elaborado pelo autor com dados do CHIRPS, 2026.

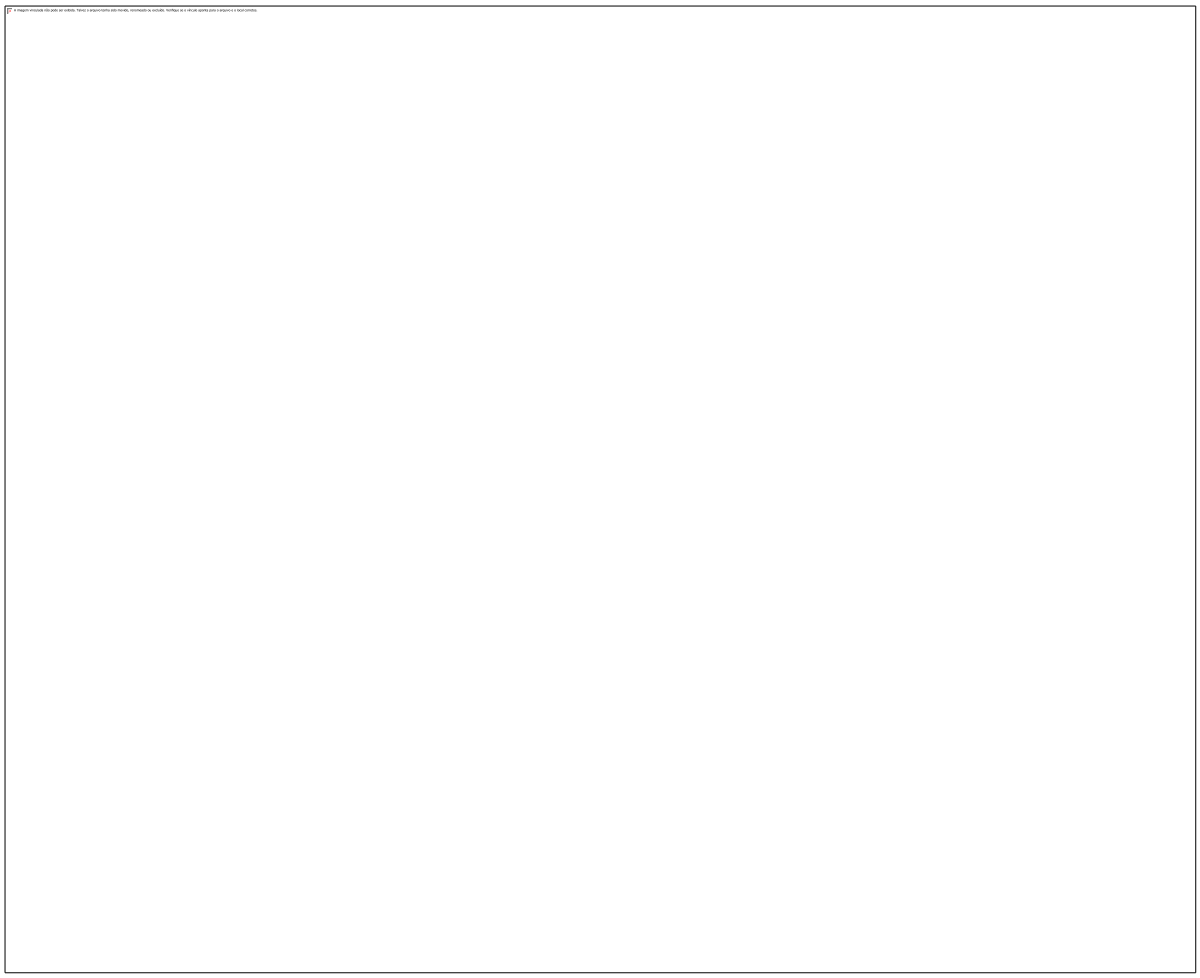


Figura 8 – Anomalia espacial média de precipitação estimada pelo CHIRPS no Nordeste durante meses classificados como La Niña + AMM negativo.Fonte: Elaborado pelo autor com dados do CHIRPS, 2026.

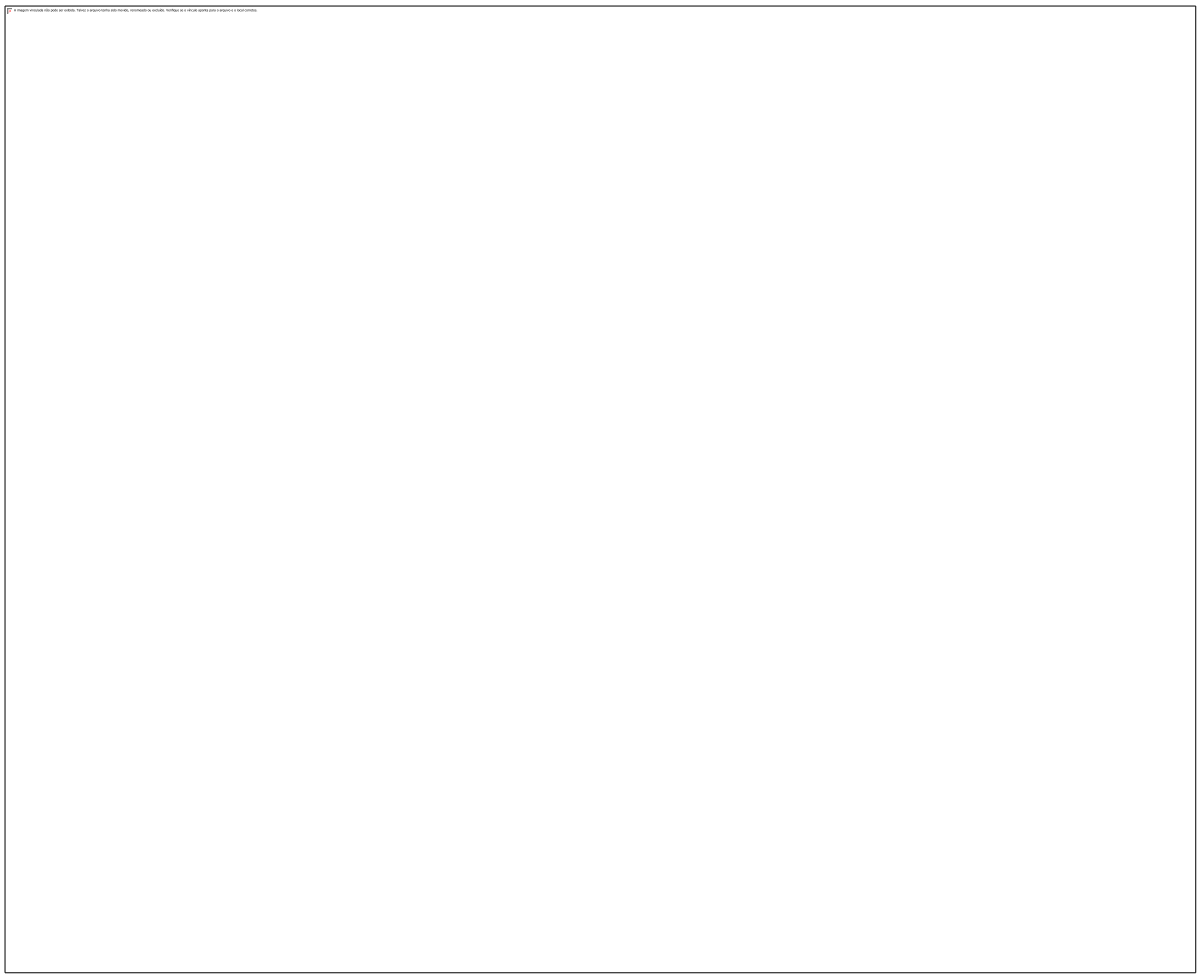


Figura 9 – Anomalia espacial média de precipitação estimada pelo CHIRPS no Nordeste durante meses classificados como La Niña + AMM positivo.Fonte: Elaborado pelo autor com dados do CHIRPS, 2026.

CÓDIGO: ET0074

AUTOR: WAGNER JEFFERSON RODRIGUES DA SILVA

ORIENTADOR: DAVID MENDES

TÍTULO: INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS EM DESASTRES AÉREOS

Resumo

Apesar dos avanços tecnológicos na aviação moderna, as condições meteorológicas severas continuam a impor desafios críticos à segurança operacional. Este trabalho tem como objetivo geral analisar a influência das condições meteorológicas adversas nos acidentes aeronáuticos. A metodologia adotada possui natureza bibliográfica e abordagem qualitativa e quantitativo, de caráter descritivo e exploratório, baseando-se na revisão de literatura especializada e no exame de relatórios técnicos de agências oficiais de investigação, como o CENIPA, a ICAO e a FAA, além do desenvolvimento de estudos de caso reais. Os resultados estatísticos revelam que a frequência de uma ocorrência meteorológica não é diretamente proporcional à sua letalidade. A análise aponta que os eventos meteorológicos atuam predominantemente como gatilhos externos para falhas sistêmicas em efeito cascata, degradando os recursos mecânicos, eletrônicos e de proteção de bordo, o que eleva exponencialmente a carga de trabalho (workload) no cockpit e induz a tripulação à desorientação espacial e à perda de consciência situacional. Conclui-se que o gerenciamento proativo de riscos através do Sistema de Gerenciamento da Segurança Operacional (SMS/SGSO), o cumprimento rigoroso dos procedimentos operacionais padrão e a consolidação de uma cultura justa continuam a ser fundamentais para mitigar os riscos atmosféricos e preservar os elevados padrões globais de segurança da aviação comercial.

Palavras-chave: Meteorologia Aeronáutica; Fatores humanos; Segurança Operacional

TITLE: Influence of Adverse Weather Conditions on the Occurrence of Aviation Accidents: An Analysis of Case Studies

Abstract

Despite technological advances in modern aviation, severe weather conditions continue to pose critical challenges to operational safety. The general objective of this study is to analyze the influence of adverse weather conditions on aviation accidents. The methodology adopted is based on bibliographic research, with qualitative and quantitative approaches, and has a descriptive and exploratory character. It is based on a review of specialized literature and the examination of technical reports from official investigative agencies, such as CENIPA, ICAO, and the FAA, as well as the development of real-world case studies. The statistical results reveal that the frequency of a meteorological occurrence is not directly proportional to its lethality. The analysis indicates that meteorological events predominantly act as external triggers for systemic failures in a cascading effect, degrading mechanical, electronic, and onboard protection systems. This process exponentially increases cockpit workload and may lead the flight crew to spatial disorientation and a loss of situational awareness. It is concluded that proactive risk management through the Safety Management System (SMS), strict compliance with standard operating procedures, and the consolidation of a just culture remain essential to mitigating atmospheric risks and preserving the high global standards of commercial aviation safety.

Keywords: Aeronautical Meteorology; Human Factors; Operational Safety

Introdução

O avião é um dos meios de transporte mais seguros e tecnologicamente avançados do mundo atualmente. Os países hoje são altamente integrados tanto economicamente como no fluxo de passageiros, isso faz com que haja um maior investimento no setor aéreo. Por causa dessa integração constatou-se a necessidade de aprimoramento dos sistemas de segurança operacional, principalmente nos fatores que podem envolver a integridade nas operações de voo. Dentre esses fatores destacam-se como elementos de grande relevância as condições meteorológicas adversas que têm um grande impacto tanto nas ocorrências de acidentes e incidentes aéreos, com isso afetando a decisão do piloto, o planejamento operacional e o desempenho das aeronaves (SILVA, 2018).

Segundo a International Civil Aviation Organization (ICAO, 2025), a aviação mundial atravessa um período de forte crescimento após a recuperação dos impactos causados pela pandemia de COVID-19. O setor não apenas retornou aos níveis anteriores à crise sanitária, mas também ingressou em uma nova fase estrutural de expansão (IATA, 2024) . Nesse cenário, o aprimoramento da eficiência e da segurança do transporte aéreo tornou-se cada vez mais relevante em todas as fases do voo, desde as manobras em aeródromos até o nível de cruzeiro. Os fenômenos meteorológicos adversos continuam representando desafios significativos para a realização de operações seguras e eficientes. Paralelamente aos avanços tecnológicos na navegação aérea, os serviços de meteorologia aeronáutica também passaram por importantes transformações, buscando aumentar a confiabilidade do setor diante do crescimento contínuo da demanda por transporte aéreo e da necessidade de operações cada vez mais precisas e confiáveis (SILVA, 2018).

Este trabalho tem como objetivo ainvestigação da relação entre acidentes aéreos e as condições meteorológicas no momento do acidente.

Metodologia

O presente trabalho caracteriza-se como um estudo de abordagem qualitativa, com caráter descritivo e exploratório, voltado à análise da influência das condições meteorológicas adversas na ocorrência de acidentes aeronáuticos. A pesquisa busca entender e compreender de que forma determinados fenômenos atmosféricos podem comprometer a segurança operacional da aviação, contribuindo para a ocorrência de acidentes e incidentes aéreos.

Segundo Gil (2002), as pesquisas descritivas têm como objetivo primordial a descrição das características de determinado fenômeno ou, ainda, o estabelecimento de relações entre variáveis. Nesse contexto, o presente trabalho busca identificar e caracterizar os fenômenos atmosféricos associados a acidentes aeronáuticos, analisando suas principais causas e consequências.

O trabalho também apresenta caráter exploratório, pois busca ampliar o conhecimento sobre a influência dos fenômenos meteorológicos na segurança da aviação. Segundo Malhotra (2001), a pesquisa exploratória tem como finalidade ampliar a compreensão do pesquisador acerca do problema estudado, contribuindo para a definição de critérios mais claros de análise e para uma melhor interpretação da situação investigada. Esse tipo de pesquisa apresenta, em geral, abordagem qualitativa.

Na primeira etapa da pesquisa, foram desenvolvidas pesquisas bibliográficas e estudos de caso. A pesquisa bibliográfica foi realizada por meio de análise de livros, artigos científicos, relatórios técnicos, documentos oficiais e publicações relacionadas à meteorologia aeronáutica e à segurança operacional da aviação civil. Segundo Gil (2002) a pesquisa bibliográfica é desenvolvida com base em material já elaborado, constituído principalmente de livros e artigos científicos. De acordo com o autor, a principal vantagem da pesquisa bibliográfica baseia-se no fato de permitir ao pesquisador a cobertura de uma gama de fenômenos muito mais ampla do que aquela que poderia ser investigada diretamente.

A escolha para a utilização de publicações de órgãos especializados como: CENIPA. ICAO, FAA, ANAC, INPE, foi porque eu já venho utilizando as publicações desses órgãos na minha iniciação científica a quase 2 anos, esse período serve também para o site https://aviation-safety.net/asndb/type/L101 para obtenção dos relatórios e as estatísticas dos acidentes e as estatísticas. Os artigos científicos e livros foram usados como fonte de dados junto aos relatórios, os critérios foram a relevância de ambos para a área.

Na segunda parte da pesquisa, a abordagem utilizada foi qualitativa e quantitativa, pois a pesquisa pretende analisar e interpretar informações relacionadas às condições meteorológicas adversas e seus impactos nas operações aéreas. A partir da análise qualitativa permitiu compreender de que forma os fenômenos meteorológicos como a turbulência, tempestades, wind shear, formação de gelo e baixa visibilidade influenciam na ocorrência de acidentes aéreos. A análise quantitativa foi realizada a partir da análise de relatório de investigação de acidentes aéreos disponibilizados pelo CENIPA e por

órgãos internacionais de aviação. Os dados foram organizados em tabelas e gráficos, permitindo identificar a frequência de ocorrência dos principais fenômenos meteorológicos relacionados aos estudos de caso.

E na terceira parte foi feito uma leitura e análise do conteúdo dos relatórios dos acidentes para verificar se estavam de acordo com a finalidade do projeto, onde foram verificadas partes como o desenvolvimento do voo até o momento do acidente, condições meteorológicas antes da decolagem, durante o voo de cruzeiro e condições imediatamente anteriores à ocorrência.

Resultados e Discussões

A pesquisa tem como objetivo a seleção e análise de acidentes aéreas relacionados a fenômenos meteorológicos como congelamento, relâmpagos, tempestades, turbulência e/ou vento cruzado. O resultado desse estudo será transformado em uma publicação de um E-Book. O intuito da publicação é compartilhar o conhecimento adquirido com essas investigações que nos permite aprimorar procedimentos e treinamentos de tripulações. Além disso, a identificação de problemas em operações sob condições meteorológicas adversas pode impulsionar o desenvolvimento de novos equipamentos que elevem o nível de segurança da aviação.

Os acidentes aéreos representam fatos complexos que geralmente resultam na combinação de vários fatores técnicos, humanos e ambientais. Entre esses fatores, as condições meteorológicas adversas tem uma posição de destaque devido à sua capacidade de prejudicar a estabilidade do avião e dificultar a decisão da tripulação e diminuir a qualidade operacional durante o voo.

Durante a pesquisa, foram identificadas as seguintes causas de acidentes aéreos causados por condições meteorológicas: congelamento (Icing), Relâmpago (Light strike), Tempestade, Turbulência, Tesoura de vento e corrente de ar descendente (Windshear and Downdraft).

ANÁLISE ESTUDOS DE CASO DE ACIDENTES AERONÁUTICOS

Estudo de caso 1: formação de gelo estrutural - voo sol 5428

Descrição da aeronave

A aeronave envolvida no acidente foi um Saab 340A, avião bimotor turboélice desenvolvido pela fabricante sueca Saab AB para operações regionais de curta e média distância. O modelo foi projetado durante a década de 1980 com o objetivo de atender ao mercado de transporte regional, oferecendo eficiência operacional, baixo consumo de combustível e capacidade para operar em aeroportos com infraestrutura limitada.

O Saab 340A possui estrutura metálica de asa baixa, cabine pressurizada e capacidade para aproximadamente 30 a 36 passageiros, dependendo da configuração adotada pela

companhia aérea. A propulsão é realizada por dois motores turboélice General Electric CT7, instalados nas asas, que acionam hélices de passo variável responsáveis pela geração de empuxo. A aeronave é equipada com sistemas de proteção contra formação de gelo, incluindo botas pneumáticas instaladas no bordo de ataque das asas e dos estabilizadores, além de sistemas de aquecimento para componentes críticos, como hélices, para-brisas e sensores de voo. Esses dispositivos têm a função de minimizar os efeitos do congelamento durante operações em condições meteorológicas adversas.

Descrição do acidente

Em 18 de maio de 2011, um avião Saab 340A operado pela Sol Líneas Aéreas realizava um voo regular entre as cidades de Neuquén e Comodoro Rivadavia, na Argentina, conforme apresentado na Figura 1. A aeronave transportava 19 passageiros e 3 tripulantes. Durante o voo noturno, em condições meteorológicas adversas, a tripulação reportou uma emergência e solicitou descida devido à formação de gelo na aeronave. Pouco tempo depois, o contato radar foi perdido. Os destroços foram encontrados próximos à região de Los Menucos, na província de Río Negro. Todos os 22 ocupantes morreram, conforme o relatório JIAAC (2015).

informações meteorológicas

A aeronave voava em condições de voo por instrumentos (IMC), durante a noite, dentro de nuvens contendo elevada umidade e temperaturas propícias à formação de gelo. Havia alertas meteorológicos indicando potencial de formação significativa de gelo entre determinados níveis de voo, conforme ilustrado na Figura 2. Entretanto, a intensidade do congelamento encontrada pela tripulação foi superior à esperada. O acúmulo de gelo ocorreu rapidamente nas superfícies aerodinâmicas da aeronave, alterando suas características de voo.

Possíveis causas do acidente

Os dados demonstram que o acidente resultou da combinação entre condições meteorológicas adversas, limitações operacionais e fatores relacionados à interação entre a tripulação e os sistemas automatizados da aeronave. A ocorrência evidencia a importância do gerenciamento adequado de condições de gelo, da correta utilização dos modos de automação e da constante consciência situacional por parte dos pilotos em cenários de degradação do desempenho da aeronave. De acordo com a segurança de voo, o evento mostra que acidentes aéreos dificilmente ocorrem de uma única falha, mas sim da combinação entre os fatores técnicos, humanos e organizacionais, que reduzem assim progressivamente as margens da segurança operacional.

Estudo de caso 2: turbulência atmosférica - voo NLM 431

Descrição da aeronave

O Fokker F28 Fellowship consiste em uma aeronave regional a jato desenvolvida pela fabricante holandesa Fokker, projetada para operar em aeroportos com infraestrutura limitada e pistas de menor extensão. Produzido entre as décadas de 1960 e 1980, o modelo destacou-se pela eficiência operacional em rotas regionais de curta e média distância.

Descrição do acidente

Em 6 de outubro de 1981, a aeronave Fokker F28-4000, matrícula PH-CHI, operada pela NLM Cityhopper, realizava o voo HN431 entre as cidades de Roterdã e Eindhoven. Aproximadamente nove minutos após a decolagem, a aeronave ingressou em uma área caracterizada por intensa atividade convectiva.

Durante a travessia da região de tempestade, a estrutura da aeronave foi submetida a elevadas cargas aerodinâmicas decorrentes de turbulência severa e fortes correntes ascendentes e descendentes. Como consequência, ocorreu falha estrutural catastrófica, resultando na separação da asa direita e na queda da aeronave, o acidente ocasionou a morte de todos os ocupantes.

Informações meteorológicas

De acordo com o relatório existia a atuação de um sistema de baixa pressão próximo à região da Irlanda, associado à formação de uma oclusão frontal. Esse processo promove a elevação forçada de uma massa de ar quente e úmido próxima à superfície, resultando em aumento significativo da instabilidade atmosférica na camada inferior da atmosfera. Em seguida, ocorre a interferência de uma massa de ar frio em níveis médios da atmosfera, avançando rapidamente sobre a região. Esse ar frio sobrepõe-se ao ar quente superficial, intensificando o gradiente térmico vertical e favorecendo o desenvolvimento de movimentos convectivos mais intensos.

A interação entre essas massas de ar, com diferenças significativas de temperatura e velocidade, resulta em forte cisalhamento do vento (wind shear). Esse fenômeno contribui para a organização de estruturas convectivas rotativas, aumentando a probabilidade de formação de tempestades severas e sistemas tornados.

A combinação entre instabilidade térmica na superfície, intrusão de ar frio em altitude e forte cisalhamento do vento constitui um cenário atmosférico altamente propício ao desenvolvimento de convecção intensa e fenômenos meteorológicos extremos. Esse conjunto de fatores atua de forma integrada, funcionando como um mecanismo dinâmico que potencializa a formação de tempestades severas e tornados conforme ilustrado na Figura 3.

Possíveis causa do acidente

A análise deste acidente demonstra que a tomada de decisão da tripulação foi limitada pelas limitações tecnológicas existentes à época. Conforme o relatório oficial da investigação, o radar meteorológico de bordo permitiu identificar áreas de precipitação intensa, mas não possibilitava detectar diretamente regiões de turbulência extrema, vórtices atmosféricos ou trombas de ar associadas às tempestades convectivas. Dessa forma, a ausência de indicações claras no radar não significava necessariamente ausência de risco, reduzindo a capacidade da tripulação de reconhecer a real gravidade do ambiente meteorológico encontrado durante o voo (RAAD VOOR DE LUCHTVAART, 1983).

Do ponto de vista dos fatores humanos, esse cenário mostra as limitações na consciência situacional (situational awareness), uma vez que a percepção da ameaça dependia diretamente das informações disponíveis aos pilotos. Mesmo com decisões

operacionalmente compatíveis com as informações apresentadas pelos instrumentos de bordo, a existência de fenômenos meteorológicos não detectáveis reduziu significativamente a capacidade de antecipação do risco (RAAD VOOR DE LUCHTVAART, 1983).

Estudo de caso 3: tempestades cumulonimbus - voo tans Peru 204

Descrição da aeronave

A aeronave envolvida na ocorrência era um Boeing 737-244 Advanced (ADV), registrada sob a matrícula OB-1809-P, modelo historicamente associado ao voo 204 da TANS Perú. No momento do acidente, a aeronave possuía 24 anos de operação e acumulava um total de 49.865 horas de voo, indicadores que refletem sua extensa utilização ao longo da vida útil.Com base na base na (Comissão de Investigación de Accidentes de Aviación, 2006)

Descrição do acidente

O voo tinha como destino o Aeroporto Internacional Capitán FAP David Abensur Rengifo, localizado em Pucallpa (SPCL). Conforme os avisos aeronáuticos (NOTAM) vigentes, os procedimentos de aproximação estavam limitados às regras de voo visual (VFR), o que impunha restrições operacionais adicionais à condução da aeronave durante a fase de chegada. Às 20:08:03 UTC, o piloto automático foi desconectado e, logo em seguida, a aeronave abandonou a altitude mínima autorizada. Em meio a uma severa precipitação de granizo e perda total de visibilidade, a tripulação realizou um descenso não estabilizado. Às 20:08:51 UTC, a aeronave impactou contra o topo das árvores de uma área de floresta pantanosa e, às 20:08:57 UTC, colidiu violentamente contra o solo a cerca de 3,8 milhas náuticas (aproximadamente 7 km) antes do trecho inicial do pavimento da pista 02 de Pucallpa. O impacto e o subsequente incêndio destruíram completamente a aeronave.A bordo encontram-se 98 pessoas sendo 91 passageiros e 7 tripulantes, das quais 40 faleceram.

Informações meteorológicas

A investigação oficial demonstrou que a aeronave entrou em uma célula convectiva de alta intensidade, definida pela presença de fortes correntes ascendentes e descendentes, precipitação intensa, granizo e severa turbulência. Esses fatores provocaram rápidas mudanças nos parâmetros de voo, afetando a estabilidade da aeronave e elevando significativamente a carga de trabalho da tripulação (COMISIÓN DE INVESTIGACIÓN DE ACCIDENTES DE AVIACIÓN, 2006), conforme ilustrado na figura 4.

Em relação a Meteorologia Aérea, tempestades convectivas representam um dos ambientes operacionais mais críticos para as aeronaves, pois concentram fenômenos como downdrafts, updrafts, cisalhamento do vento (wind shear), granizo e intensa atividade elétrica. Esses fenômenos podem modificar rapidamente a velocidade indicada, o ângulo de ataque e a trajetória da aeronave, diminuindo significativamente as margens de segurança durante o voo (COMISIÓN DE INVESTIGACIÓN DE ACCIDENTES DE AVIACIÓN, 2006).

Possíveis causa do acidente

A partir da análise do relatório (COMISIÓN DE INVESTIGACIÓN DE ACCIDENTES DE AVIACIÓN, 2006). Identifica-se que a aeronave foi submetida a um intenso fenômeno de cisalhamento do vento (wind shear), caracterizado por variações abruptas na direção e na intensidade do vento em um curto espaço de tempo e altitude. Esse tipo de condição meteorológica representa uma ameaça significativa à estabilidade e ao desempenho aerodinâmico das aeronaves, especialmente durante as fases críticas do voo, conforme ilustrado na Figura 5.

Estudo de caso 4: Relâmpago - VOO FTL 101

Descrição da aeronave

A aeronave envolvida no voo FTL 101 era um Fairchild SA-226-AT Merlin IV, também conhecido como Metro II, matrícula EC-GDV, fabricado pela Fairchild Aircraft. Trata-se de uma aeronave bimotora turboélice de pequeno porte, desenvolvida para operações regionais e transporte de passageiros em curtas e médias distâncias, incluindo voos executivos e comerciais de baixa densidade. (CIAIAC, 2005)

O modelo SA-226 pertence à família de aeronaves Metro/Metroliner, amplamente utilizada no transporte aéreo regional devido à sua eficiência operacional, capacidade de operar em aeroportos com infraestrutura limitada e bom desempenho em pistas curtas. Sua configuração típica permite o transporte de aproximadamente 19 passageiros, além de dois tripulantes (CIAIAC, 2005).

Descrição do acidente

Em 10 de outubro de 2001, a aeronave Fairchild SA-226-AT, conhecida comercialmente como Merlin IV (também designada como Metro II), matrícula EC-GDV, operada pela empresa Linha de Voo S.L., foi utilizada em uma operação aérea internacional não regular de passageiros, identificada como voo FTL 101. O trajeto previsto ligava o Aeroporto de Barcelona, na Espanha, ao Aeroporto de Oran, na Argélia (CIAIAC, 2005).

A realização do voo sob regras IFR evidencia que a navegação dependia predominantemente dos instrumentos de bordo e das informações enviadas pelos sistemas da aeronave e pelo controle de tráfego aéreo. Nessas condições, a confiabilidade do abastecimento de energia elétrica torna-se um requisito primordial para a manutenção da consciência situacional da tripulação, porque os equipamentos de navegação, comunicação e monitoramento do voo dependem diretamente da alimentação elétrica da aeronave. (CIAIAC, 2005).

De acordo com a investigação aeronáutica, a perda ao mesmo tempo do contato rádio e da identificação do transponder representa um dos principais sinais de interrupção total do abastecimento de energia elétrica da aeronave. Como o transponder depende do sistema elétrico para transmitir sua identificação ao radar secundário, a interrupção abrupta do sinal, ocorrida em menos de dois segundos, foi considerada pela comissão investigadora um dos elementos principais para reconstrução da sequência dos eventos.

A falta de sobreviventes e a pequena quantidade de componentes estruturais inicialmente recuperados atrapalharam significativamente a investigação técnica. Além disso, a aeronave não tinha gravadores de dados de voo (FDR) nem gravador de voz da cabine

(CVR), equipamentos que não eram obrigatórios para aeronaves desse tipo na época do acidente. Essa limitação exigiu aos investigadores a reconstruírem os acontecimentos por meio da análise integrada dos registros de radar, das comunicações com o controle de tráfego aéreo, dos destroços recuperados e das condições meteorológicas existentes na hora do acidente.

Informações meteorológicas

De acordo com o relatório, ocorria um sistema de tempestade severa associado a uma célula convectiva, originado pela interação entre massas de ar com características termodinâmicas contrastantes: uma massa de ar quente e seca (representada pelos tons de amarelo e laranja à esquerda) e uma massa de ar frio (representada pelos tons de azul à direita, associada à presença de gelo) (CIAIAC, 2005). Essa configuração é típica de ambientes convectivos severos, nos quais as diferenças de temperatura e umidade entre as massas de ar favorecem a instabilidade atmosférica e o desenvolvimento vertical das nuvens cumulonimbus, conforme ilustrado na Figura 6.

Possíveis causa do acidente

A hipótese técnica mais consistente aponta para uma falha elétrica total possivelmente induzida por descarga atmosférica (raio). Esse evento poderia ter causado a interrupção simultânea de sistemas essenciais, incluindo instrumentos de voo, comunicação, navegação e iluminação da cabine, além de sistemas de proteção e controle elétrico. A perda total de energia elétrica em aeronaves desse tipo compromete imediatamente a consciência situacional da tripulação, especialmente em condições meteorológicas instrumentais (IMC), com turbulência intensa e ausência de referências visuais externas (CIAIAC, 2005).

A análise conjunta dos destroços, dos registros radar, das condições meteorológicas e das comunicações permitiu aos peritos estabelecer uma sequência lógica dos acontecimentos, mesmo na falta de gravadores de voo. Com isso, os vestígios materiais recuperados assumiram papel central na reconstrução da dinâmica do acidente e na identificação dos fatores contribuintes para a perda de controle da aeronave.

Estudo de caso 5: Wind Shear - Voo 4L-GAE

Descrição da aeronave

O CRJ-100ER (Canadair Regional Jet) é uma aeronave regional a jato, desenvolvida pela fabricante canadense Bombardier Aerospace, destinada principalmente à operação em rotas de curta e média distância. A aeronave possui capacidade aproximada para 50 passageiros e é equipada com dois motores turbofan instalados na parte traseira da fuselagem, além de uma configuração de cauda em formato de T. A versão ER (Extended Range) apresenta maior autonomia em comparação com a versão básica do CRJ-100, permitindo a realização de voos regionais mais longos. O modelo possui características adequadas para operações entre aeroportos de menor e médio porte, combinando velocidade de cruzeiro relativamente elevada com capacidade reduzida de passageiros.

Descrição do acidente

A queda de uma aeronave CRJ-100ER da Georgian Airways, ocorrida em 4 de abril de 2011, no Aeroporto de Kinshasa, na República Democrática do Congo, conforme apresentado na figura 7. O voo, operado a serviço das Nações Unidas, transportava 33 pessoas e resultou em 32 fatalidades após o avião impactar o solo e se desintegrar durante uma tentativa de arremetida sob condições climáticas extremas (RDC, 2013).

Durante a descida, os pilotos identificaram por meio do radar meteorológico de bordo a presença de condições meteorológicas severas sobre o aeroporto de destino. Apesar desse cenário, receberam autorização para realizar uma aproximação direta pelo localizador da pista 24 e decidiram prosseguir com o procedimento (RDC, 2013) .

Na fase final da aproximação, a aeronave ingressou em uma região de chuva intensa. Sem referências visuais adequadas abaixo da Altitude Mínima de Descida (MDA), a tripulação optou pela execução de uma arremetida. Durante a subida, a aproximadamente 397 pés acima do solo, a aeronave foi submetida a um severo fenômeno de tesoura de vento (windshear), que provocou uma brusca alteração de atitude, levando à perda significativa de sustentação. O impacto contra o solo ocorreu às 12h56min52s UTC, resultando na destruição da aeronave (RDC, 2013).

Informações meteorológicas

As análises meteorológicas realizadas após o acidente indicaram a presença de uma linha de instabilidade (squall line) deslocando-se rapidamente em direção ao aeroporto de Kinshasa. Imagens de satélite infravermelho demonstraram que o sistema avançava a uma velocidade estimada entre 40 e 50 km/h, produzindo condições meteorológicas extremamente adversas (RDC, 2013).

A presença de uma linha de instabilidade simboliza um dos cenários meteorológicos mais críticos para a aviação, pois esses sistemas são capazes de criar intensa atividade convectiva, precipitação severa, rajadas de vento, turbulência, descargas elétricas e variações bruscas da velocidade e direção do vento. Em seu estágio de maior desenvolvimento, as células convectivas podem gerar microbursts, caracterizados por fortes correntes descendentes que, ao atingirem a superfície, espalham-se radialmente, produzindo intenso cisalhamento de vento (windshear) em baixas altitudes.

Possíveis causa do acidente

A investigação concluiu que a causa primária do acidente foi o encontro da aeronave com um fenômeno severo de microburst durante a execução da arremetida em baixa altitude. As intensas correntes descendentes provocaram uma perda abrupta de desempenho e altitude, impossibilitando a recuperação da aeronave antes do impacto. Entre os fatores contribuintes destacam-se a decisão datripulação de prosseguir com a aproximação em condições meteorológicas severas, a execução de uma aproximação não estabilizada, as deficiências na prestação de informações meteorológicas pelo controle de tráfego aéreo, a emissão de boletins inadequados contendo a indicação "NOSIG" e as falhas no acompanhamento operacional por parte dos órgãos responsáveis pelo suporte ao voo (RDC, 2013).

Conclusão

A realização deste estudo permitiu analisar de forma aprofundada a influência determinante que as condições meteorológicas adversas exercem sobre a segurança operacional da aviação comercial.

Sob a perspectiva dos fatores humanos e organizacionais, a investigação dos acidentes demonstrou que os desastres raramente ocorrem por uma falha isolada, mas sim pelo colapso de defesas sistêmicas. O viés de continuidade do plano (plan continuation bias), falhas na transição para o voo por instrumentos (IFR), doutrinas obsoletas de simuladores focadas em manter altitude em vez de quebrar o ângulo de ataque (pitch down) e a desatenção de foco em estímulos externos em momentos de estresse extremo aumentam as consequências do fenômeno meteorológico adverso. Adicionalmente, riscos sistêmicos como a latência de dados meteorológicos em solo e a falta de comunicação em tempo real deixam as tripulações isoladas diante de frentes severas.

Conclui-se que a atmosfera terrestre, em especial a troposfera, permanece um ambiente dinâmico e potencialmente hostil. A segurança operacional total não depende apenas da resiliência tecnológica das máquinas, mas do gerenciamento integrado, antecipado e assertivo das informações meteorológicas aeronáuticas, capacitando pilotos e controladores a tomarem decisões planejadas de desvio ou cancelamento antes que os limites físicos da aeronavegabilidade sejam testados.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL (ANAC). Segurança Operacional. Brasília, DF, [2024-2026]. Disponível em: https://www.gov.br/anac.

AVIATION SAFETY NETWORK. Base de dados de acidentes aeronáuticos. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: https://asn.flightsafety.org/.

BRASIL. Comando da Aeronáutica. Departamento de Controle do Espaço Aéreo (DECEA). Manual de Meteorologia Aeronáutica (MCA 105-12). Rio de Janeiro: DECEA, 2021. Disponível em: https://www.decea.mil.br.

CENTRO DE INVESTIGAÇÃO E PREVENÇÃO DE ACIDENTES AERONÁUTICOS (CENIPA). Prevenção de Acidentes Aeronáuticos: Recomendações de Segurança. Brasília, DF, [2024-2026]. Disponível em: https://www.fab.mil.br/cenipa.

COMISIÓN DE INVESTIGACIÓN DE ACCIDENTES E INCIDENTES DE AVIACIÓN CIVIL (CIAIAC). Informe técnico A-055/2001: accidente de la aeronave Fairchild SA-226-AT, matrícula EC-GDV, vuelo FTL 101, ocurrido el 10 de octubre de 2001. Madrid: Ministerio de Fomento, 2005.

FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION (FAA). Aviation Weather Handbook (FAA-H-8083-28). Washington, DC: U.S. Department of Transportation, 2022.

GIL, Antonio Carlos. Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). Qual a diferença entre relâmpagos e raios? 2024. Disponível em: https://www.gov.br/inpe.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION (ICAO). European Guidance Material on All Weather Operations at Aerodromes (EUR Doc 013). 6. ed. Montreal: ICAO, 2023.

JUNTA DE INVESTIGACIÓN DE ACCIDENTES DE AVIACIÓN CIVIL (JIAAC). Informe final: accidente ocurrido el 18 de mayo de 2011. Aeronave Saab 340A, matrícula LV-CEJ, explotador Sol Líneas Aéreas. Buenos Aires: JIAAC, 2015.

MALHOTRA, Naresh K. Pesquisa de marketing: uma orientação aplicada. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

MINISTERIO DE TRANSPORTES Y COMUNICACIONES DEL PERÚ. COMISIÓN DE bINVESTIGACIÓN DE ACCIDENTES DE AVIACIÓN (CIAA). Informe final de accidente: Boeing 737-244 ADV, matrícula OB-1809-P, vuelo TANS Perú 204, Pucallpa, Perú, 23 de agosto de 2005. Lima: CIAA, 2006.

RAAD VOOR DE LUCHTVAART. Report on the accident involving Fokker F28 Fellowship PH-CHI, NLM CityHopper Flight 431, near Moerdijk, The Netherlands, on 6 October 1981. The Hague: Raad voor de Luchtvaart, 1983.

REPÚBLICA DEMOCRÁTICA DO CONGO. Ministério dos Transportes e das Vias de Comunicação. Escritório Permanente de Investigações de Acidentes e Incidentes de Aviação. Relatório final de investigação técnica no acidente do avião CRJ-100, registro 4L-GAE. Kinshasa: Ministério dos Transportes e das Vias de Comunicação, 2011.

REDE DE METEOROLOGIA DO COMANDO DA AERONÁUTICA (REDEMET). Serviços Meteorológicos de Aeródromo. Disponível em: https://redemet.decea.mil.br. Acesso em: 25 mai. 2026.

SILVA, João. Meteorologia e segurança da aviação. São Paulo: Editora Exemplo, 2018.

Anexos

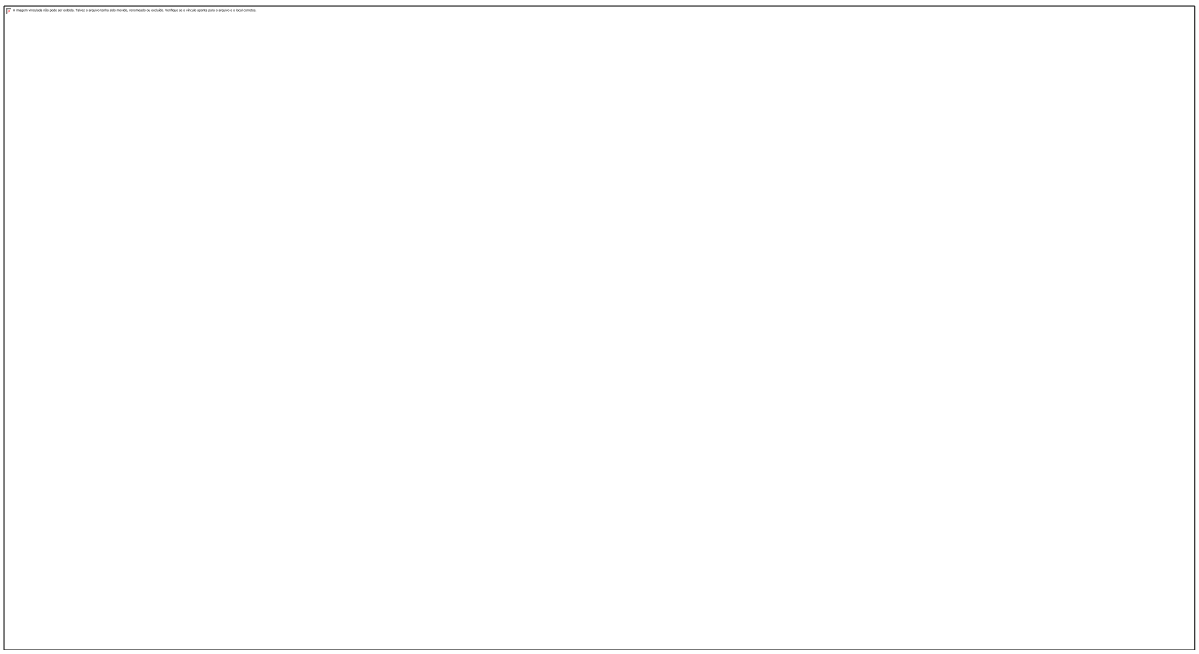


Figura 1



Figura2

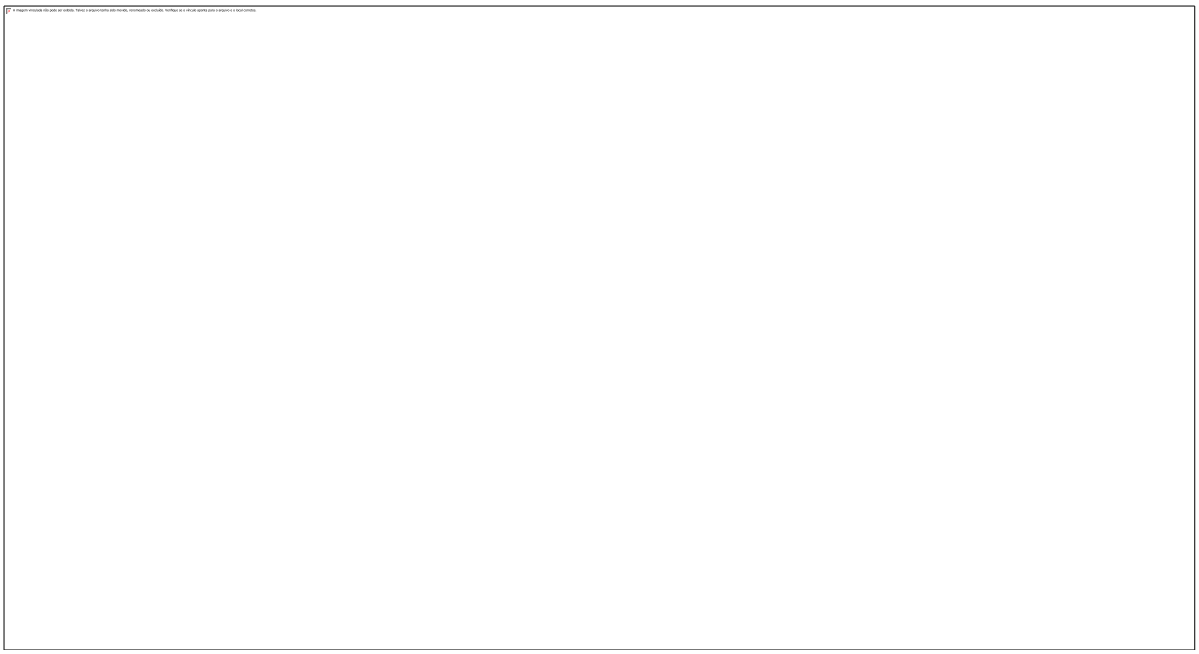


Figura 3



Figura 4



Figura 5



Figura 6

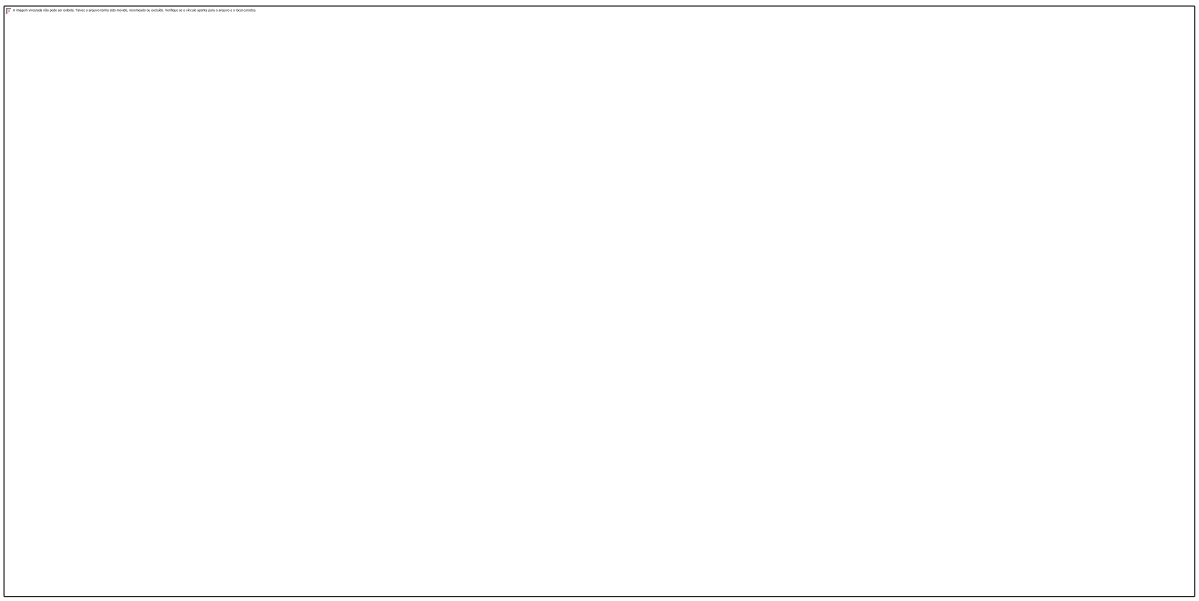


Figura 7

CÓDIGO: ET0098

AUTOR: THYAGO HENRIQUE DANTAS DA SILVA

COAUTOR: MIGUEL GIRAO DE CARVALHO ZANIBONI DOS SANTOS

COAUTOR: ALBERT SMITH FEITOSA SUASSUNA MARTINS

COAUTOR: CLAUDIO MOISES SANTOS E SILVA

ORIENTADOR: LARA DE MELO BARBOSA

TÍTULO: Justiça Climática e Vulnerabilidade no Semiárido: Uma Abordagem Multidimensional sobre Eventos Extremos no Rio Grande do Norte

Resumo

O semiárido potiguar concentra boa parte dos desafios que a literatura de justiça climática associa a territórios de baixa capacidade adaptativa: chuvas irregulares e bolsões antigos de pobreza. Este trabalho mediu, para os 167 municípios do RN, o quanto mudança climática e vulnerabilidade social se sobrepõem no espaço. Usamos dados em grade (1961-2024) para calcular nove índices de extremos do ETCCDI (TXx, TNx, DTR, TX90p, TN90p, PRCPTOT, Rx1day, R95pTOT e SDII), com tendências pelo slope de Sen e significância por Mann-Kendall. Construímos um Índice de Vulnerabilidade Social (IVS) por Análise de Componentes Principais a partir de quinze variáveis socioeconômicas e de infraestrutura. O aquecimento noturno (TNx e TN90p) subiu de forma muito significativa em 100% dos municípios; a precipitação não mostrou padrão claro. A regressão múltipla mostrou associação fraca (R^2=11,7%; p=0,019), mas a Regressão Geograficamente Ponderada (GWR) revelou que essa relação varia entre o interior e o litoral. Bodó e Tenente Laurentino Cruz reúnem sete índices muito significativos, enquanto Várzea e João Dias lideram a vulnerabilidade. Os resultados apontam para políticas de adaptação diferenciadas por território.

Palavras-chave: Extremos climáticos;Vulnerabilidade social;RN; ETCC; justiça climática

TITLE: Warming, Drought and Inequality: Climate Extremes and Socioenvironmental Vulnerability in the Municipalities of Rio Grande do Norte (1961-2024)

Abstract

The semi-arid region of Rio Grande do Norte concentrates many of the challenges that the climate justice literature associates with territories of low adaptive capacity: irregular rainfall and long-standing pockets of poverty. This study measured, for the 167 municipalities of RN, how much climate change and social vulnerability overlap in space. We used gridded data (1961-2024) to calculate nine ETCCDI extreme indices (TXx, TNx, DTR, TX90p, TN90p, PRCPTOT, Rx1day, R95pTOT, and SDII), with trends estimated by Sen's slope and significance by Mann-Kendall. We constructed a Social Vulnerability Index (SVI) by Principal Component Analysis from fifteen socioeconomic and infrastructure variables. Nighttime warming (TNx and TN90p) increased very significantly in 100% of municipalities; precipitation showed no clear pattern. Multiple regression showed weak association (R^2=11.7%; p=0.019), but Geographically Weighted Regression (GWR) revealed that this relationship varies between the interior and the coast. Bodó and Tenente Laurentino Cruz concentrate seven very significant indices, while Várzea and João Dias lead the vulnerability ranking. The results point to adaptation policies differentiated by territory.

Keywords: Climate extremes; Social vulnerability;NEB; ETCCDI; GWR

Introdução

1.1 Contextualização e Justificativa

Secas prolongadas, ondas de calor e chuvas concentradas em poucos dias já não são tratadas, na literatura climática, como episódios isolados: fazem parte de uma tendência de longo prazo, ligada ao aquecimento global, que atinge de forma desigual diferentes regiões e diferentes grupos sociais (IPCC, 2022). Essa desigualdade é o ponto de partida deste trabalho. Não basta constatar que o clima está mudando; é preciso perguntar onde essa mudança encontra populações com menos recursos para se adaptar, e é exatamente nesse cruzamento que se organiza o debate sobre justiça climática (SCHLOSBERG; COLLINS, 2014). No Nordeste brasileiro esse cruzamento é particularmente visível. A região convive historicamente com forte variabilidade interanual da chuva, temperaturas médias elevadas e longos períodos de estresse hídrico (MARENGO; BERNASCONI, 2015; SILVA et al., 2019), e boa parte de seu território ainda apresenta indicadores de renda, escolaridade e infraestrutura bem abaixo da média nacional. O Rio Grande do Norte ilustra bem esse quadro: regime de chuvas que responde à Zona de Convergência Intertropical, ao ENOS e ao gradiente térmico do Atlântico Tropical (ANDREOLI; KAYANO, 2007), tornando o RN especialmente sujeito a secas e ondas de calor. A pergunta que orienta este artigo é: os municípios potiguares onde o clima está mudando mais rápido são também os mais vulneráveis socialmente? A resposta não é óbvia, pois vulnerabilidade depende de exposição, sensibilidade e capacidade adaptativa (SMIT; WANDEL, 2006). Trabalhos anteriores mostram que baixo IDHM, renda reduzida e acesso limitado a serviços básicos concentram os piores desfechos diante de secas (TINOCO et al., 2020; ANDRADE et al., 2021), e a mortalidade infantil funciona como um retrato confiável dessa fragilidade (CONFALONIERI et al., 2014). Do lado climático, o ETCCDI (Expert Team on Climate Change Detection and Indices) definiu índices padronizados de extremos de temperatura e precipitação (ALEXANDER et al., 2006; ZHANG et al., 2011). Para o Nordeste, Silva et al. (2019) identificaram aumento consistente de temperatura e comportamento irregular da precipitação extrema. A base de dados utilizada é o produto em grade de Xavier, King e Scanlon (2016), que interpola observações de estações brasileiras em resolução de 0,25° de 1961 a 2024.

Para captar a variação espacial da relação entre clima e vulnerabilidade, recorremos à Regressão Geograficamente Ponderada (GWR), que permite que os coeficientes variem município a município (BRUNSDON; FOTHERINGHAM; CHARLTON, 1996; FOTHERINGHAM; BRUNSDON; CHARLTON, 2002).

2 Objetivos

Analisar as tendências dos índices climáticos de extremos nos municípios do Rio Grande do Norte e sua relação espacial com a vulnerabilidade social, identificando padrões, agrupamentos e áreas prioritárias para políticas de adaptação e de redução de risco de desastres.

- Sistematizar as magnitudes de tendência e a significância estatística de nove índices climáticos de extremos (ETCCDI) para os 167 municípios do estado; - Construir um Índice de Vulnerabilidade Social (IVS) de escala municipal a partir de variáveis socioeconômicas, demográficas, de renda e de infraestrutura domiciliar;
- Identificar os municípios com maior recorrência de tendências climáticas muito significativas (hotspots) e os municípios socialmente mais vulneráveis;
- Testar, por correlação de Spearman e regressão linear múltipla, a associação entre as magnitudes de tendência climática e o IVS;
- Agrupar os municípios em perfis (clusters) climático-sociais por meio do algoritmo k-means;
- Aplicar a Regressão Geograficamente Ponderada (GWR) para verificar se a relação entre extremos climáticos e vulnerabilidade social varia espacialmente dentro do estado.

Metodologia

3.1 Área de estudo

O recorte espacial é o estado do Rio Grande do Norte, no extremo nordeste do Brasil (entre 4°50'S-6°58'S e 35°58'W-38°35'W), com cerca de 52.809 km² divididos em 167 municípios. O clima é predominantemente semiárido: na maior parte do território chove menos de 800 mm por ano, concentrados entre fevereiro e maio, sob forte influência da ZCIT, do ENOS e do gradiente térmico do Atlântico Tropical (ANDREOLI; KAYANO, 2007). A temperatura média anual varia entre 24 °C e 27 °C, com insolação elevada e ar seco no interior (INMET, 2023).

3.2 Dados climáticos

As séries de temperatura máxima, mínima e precipitação diária vêm do produto em grade de Xavier, King e Scanlon (2016), com resolução de 0,25° × 0,25° e cobertura de 1961 a 2024. Extraímos a série para cada um dos 167 municípios e padronizamos os códigos municipais conforme o IBGE. Todo o processamento foi realizado em ambiente R (R CORE TEAM, 2024).

3.3 Índices climáticos de extremos

Foram calculados nove índices ETCCDI (ALEXANDER et al., 2006; ZHANG et al., 2011): TXx (máximo da temperatura máxima diária, °C), TNx (máximo da temperatura mínima diária, °C), DTR (amplitude térmica diária média, °C), TX90p (% de dias com temperatura máxima acima do percentil 90), TN90p (% de dias com temperatura mínima acima do percentil 90), PRCPTOT (precipitação anual em dias úmidos, mm), Rx1day (precipitação máxima em 1 dia, mm), R95pTOT (precipitação total em dias muito úmidos, mm) e SDII (intensidade diária simples, mm/dia). A tendência foi

estimada pelo slope de Sen (SEN, 1968) e a significância pelo teste de Mann-Kendall (MANN, 1945; KENDALL, 1975), com cinco categorias: não significativa, fraca, significativa, muito significativa de aumento e muito significativa de queda ($p < 0,01$). Para cada município, contamos quantos índices caíam na categoria "muito significativa".

3.4 Dados socioeconômicos e construção do IVS

Os dados vieram do Censo 2022 e Cidades do IBGE (IBGE, 2023), Atlas do Desenvolvimento Humano (PNUD, 2013) e DATASUS (2024). Foram 15 variáveis padronizadas por escore z: população, densidade, escolarização 6-14 anos, IDHM 2010, receitas brutas, PIB per capita 2023, média da mortalidade infantil 2006-2024, % domicílios sem internet, rendimento médio/mediano, % sem banheiro, % sem água, condição inadequada do domicílio e % lixo não coletado. A Análise de Componentes Principais (FactoMineR - LÊ; JOSSE; HUSSON, 2008) extraiu o primeiro componente (CP1 - 37,8% da variância). Definimos IVS = -CP1, de modo que valores mais altos indicam maior vulnerabilidade (n=166).

3.5 Agrupamento por K-means

Aplicamos K-means sobre as nove magnitudes climáticas e o IVS padronizados. O número de grupos (k) foi definido pelo método do cotovelo (WSS), indicando k=3. O algoritmo rodou com 25 inicializações aleatórias e semente fixa (set.seed=123) (HARTIGAN; WONG, 1979). Mapas com malha municipal do IBGE via pacote geobr (PEREIRA; GONÇALVES et al., 2019).

3.6 Correlação de Spearman e regressão múltipla

Usamos a correlação de Spearman (ρ) entre o IVS, as magnitudes climáticas e variáveis socioeconômicas. Em seguida, ajustamos uma regressão linear múltipla com o IVS como dependente e as nove magnitudes como preditoras ($\alpha=0,05$).

3.7 Regressão Geograficamente Ponderada

Ajustamos uma GWR com IVS padronizado como resposta e as nove magnitudes climáticas padronizadas como preditoras, com kernel gaussiano de amplitude fixa. A bandwidth (4,012°) foi escolhida por validação cruzada leave-one-out (FOTHERINGHAM; BRUNSDON; CHARLTON, 2002), usando o pacote spgwr (BIVAND et al., 2013). Os coeficientes locais foram mapeados.

Resultados e Discussões

4.1 Onde o clima está mudando mais

O primeiro resultado que chama atenção é o contraste entre temperatura e chuva. Os dois índices de temperatura noturna, TNx e TN90p, deram tendência de aumento muito significativa ($p < 0,01$) em 100% dos 167 municípios, sem exceção. Os índices de temperatura diurna acompanham essa tendência, mas de forma um pouco menos generalizada: TXx subiu de forma muito significativa em 65,9% dos municípios, e TX90p em 68,3%. Já a amplitude térmica diária (DTR) caiu de forma muito significativa em 28,1% dos municípios e subiu em apenas 9,6%, coerente com a temperatura mínima subindo mais depressa que a máxima (VOSE et al., 2005). Do lado da chuva, nenhum município registrou tendência muito significativa de PRCPTOT; os demais índices pluviométricos (Rx1day, R95pTOT, SDII) só passaram no critério em

2,4% a 6,0% dos casos, refletindo a alta variabilidade natural do semiárido (MARENGO; BERNASCONI, 2015; SILVA et al., 2019). Uma forma de resumir essa informação é contar quantos dos nove índices caem na categoria "muito significativa". O resultado varia entre 2 e 7. A maioria (89 municípios, 53,3%) fica com 4 índices. No topo estão Bodó e Tenente Laurentino Cruz, no Seridó, com sete índices muito significativos (o maior do estado). Um segundo grupo (Bom Jesus, Lagoa Nova, Santa Maria, Florânia, Cerro Corá, São Pedro, Santo Antônio e Serrinha) chegou a seis índices.

4.2 Três perfis climático-sociais

O método do cotovelo indicou k=3. O Cluster 1 (n=53, "quente e seco") tem forte alta de temperatura máxima (TXx 1,93 °C/déc.), frequência de dias quentes (TX90p 81,31%/déc.) e queda acentuada de precipitação (PRCPTOT -197,58 mm/déc.), com IVS 0,34. Ocupa o interior oeste e centro-sul. O Cluster 2 (n=58, "leste/litorâneo") tem o aquecimento diurno mais discreto (TX90p 7,38%/déc.) e todos os indicadores de chuva sobem (R95pTOT +77,43 mm/déc.), com IVS 0,21. Ocupa a faixa leste, incluindo Natal. O Cluster 3 (n=55, "aquecimento com chuva ambígua") combina aquecimento elevado (TXx 1,87 °C/déc., TX90p 70,65%/déc.) com queda do total anual (-99,19 mm/déc.) mas aumento da intensidade, com IVS médio -0,55 (puxado por outliers). Concentra-se no centro-norte. Os clusters não se ordenam de forma direta do menos ao mais vulnerável, sinal de que hazard climático e vulnerabilidade não caminham necessariamente juntos (SMIT; WANDEL, 2006).

4.3 O que a correlação de Spearman mostra

A matriz de correlação confirma que o IVS captura o que deveria: correlaciona-se negativamente com IDHM (ρ=-0,37) e PIB per capita (ρ=-0,26), positivamente com mortalidade infantil (ρ=0,25) e negativamente com densidade demográfica (ρ=-0,17). Há multicolinearidade forte entre índices climáticos (TXx com DTR e TX90p, $\rho \approx 0,87$; Rx1day com R95pTOT, ρ=0,90). A relação entre clima e IVS, índice por índice, é fraca ($|\rho| \leq 0,12$).

4.4 Regressão múltipla: o efeito conjunto

A regressão múltipla com as nove magnitudes explicando o IVS (n=166) é significativa [$F(9,156)=2,30$; $p=0,019$], mas com poder explicativo baixo ($R^2=0,117$; R^2 ajustado=0,066). Apenas TX90p.magnitude foi significativa isoladamente ($\beta=0,040$; $p=0,019$): cada ponto percentual a mais na tendência de dias quentes associa-se a um aumento de 0,04 no IVS. Os demais coeficientes não passaram no teste devido à multicolinearidade.

4.5 GWR: uma relação que muda de lugar para lugar

Com bandwidth de 4,012°, a GWR mostra que os sinais predominantes acompanham a regressão global: TXx, TNx, DTR e Rx1day têm coeficiente negativo (azulado) na maior parte do território; TX90p, TN90p, PRCPTOT, R95pTOT e SDII têm coeficiente positivo (avermelhado). Em quatro índices (TXx, DTR, TX90p, R95pTOT), a porção noroeste do estado apresenta coeficientes mais próximos de zero, enquanto os demais índices têm padrões mais uniformes. Isso confirma que a relação clima-vulnerabilidade não é estacionária no espaço (FOTHERINGHAM; BRUNSDON; CHARLTON, 2002), justificando políticas de adaptação regionalizadas.

4.6 Onde a vulnerabilidade é maior

Várzea lidera o IVS (3,17), seguida por Lagoa d'Anta (2,88), Ielmo Marinho (2,84) e João Dias (2,78) - este com o menor IDHM (0,530). Esses municípios se distribuem em três núcleos: Alto Oeste Potiguar (Severiano Melo, João Dias, Taboleiro Grande), litoral norte/entorno de Natal (Touros, Pedra Grande, São Bento do Norte, Ielmo Marinho, Várzea) e centro-sul (Lagoa d'Anta, Coronel Ezequiel). A mortalidade infantil (média 22,0 óbitos/1000 NV) tem picos em Ipueira (79,5), Taboleiro Grande (63,3) e Pedra Preta (57,5). Esses territórios acumulam os ingredientes da justiça climática: exposição, pobreza estrutural e baixa capacidade adaptativa (SCHLOSBERG; COLLINS, 2014; ISLAM; WINKEL, 2017), demandando prioridade em programas de adaptação (ODS 1,3,6,11,13).

Conclusão

5. CONCLUSÃO

Este trabalho cruzou tendências de nove índices climáticos de extremos com a vulnerabilidade social nos 167 municípios do Rio Grande do Norte, combinando estatística multivariada e análise espacial. Os resultados confirmam um sinal de aquecimento forte, estatisticamente muito significativo nos índices de temperatura, especialmente nos noturnos, cuja magnitude se ampliou em todos os municípios do estado, ao lado de tendências de precipitação majoritariamente não significativas e espalhadas de forma irregular pelo mapa, o que combina com a alta variabilidade pluviométrica natural do semiárido nordestino. O Índice de Vulnerabilidade Social, construído por ACP, mostrou-se coerente com indicadores oficiais de desenvolvimento humano e infraestrutura, identificando núcleos de vulnerabilidade espalhados por diferentes partes do estado, sem um padrão único de concentração. A associação global entre esse índice e as magnitudes de tendência climática ficou fraca, tanto na correlação de Spearman quanto na regressão múltipla, que explicou apenas 11,7% da variância do IVS. A Regressão Geograficamente Ponderada, porém, mostrou que essa relação muda de intensidade entre o interior semiárido e a faixa litorânea, a depender do índice climático considerado, o que evidencia os limites de um modelo único para representar o risco climático-social num território tão heterogêneo quanto o RN. Do ponto de vista prático, esses resultados sugerem que políticas de adaptação climática e de redução de risco no estado deveriam ser diferenciadas por território, priorizando, de um lado, municípios do interior com sinal simultâneo de forte aquecimento, secamento pluviométrico e vulnerabilidade acima da média, como os do Cluster 1, e de forma mais extrema Bodó e Tenente Laurentino Cruz, com o maior número de índices climáticos muito significativos do estado; e, de outro, o monitoramento da tendência de intensificação de chuvas muito extremas na faixa litorânea leste, de ocupação urbana densa, principalmente ao redor de Natal. Do ponto de vista da minha formação, este plano de trabalho me deu contato aplicado com um conjunto amplo de técnicas de análise multivariada e espacial (componentes principais, correlação não paramétrica, regressão múltipla, agrupamento por k-means e regressão geograficamente ponderada), além de cartografia temática, contribuindo para os objetivos mais amplos do projeto "Extremos Climáticos e Desastres Naturais no Nordeste do Brasil". Como próximos passos, sugiro atualizar a base de tendências climáticas conforme novos anos de dados fiquem disponíveis, incluir outros índices do ETCCDI (dias secos e úmidos consecutivos, duração de ondas de calor).

Referências

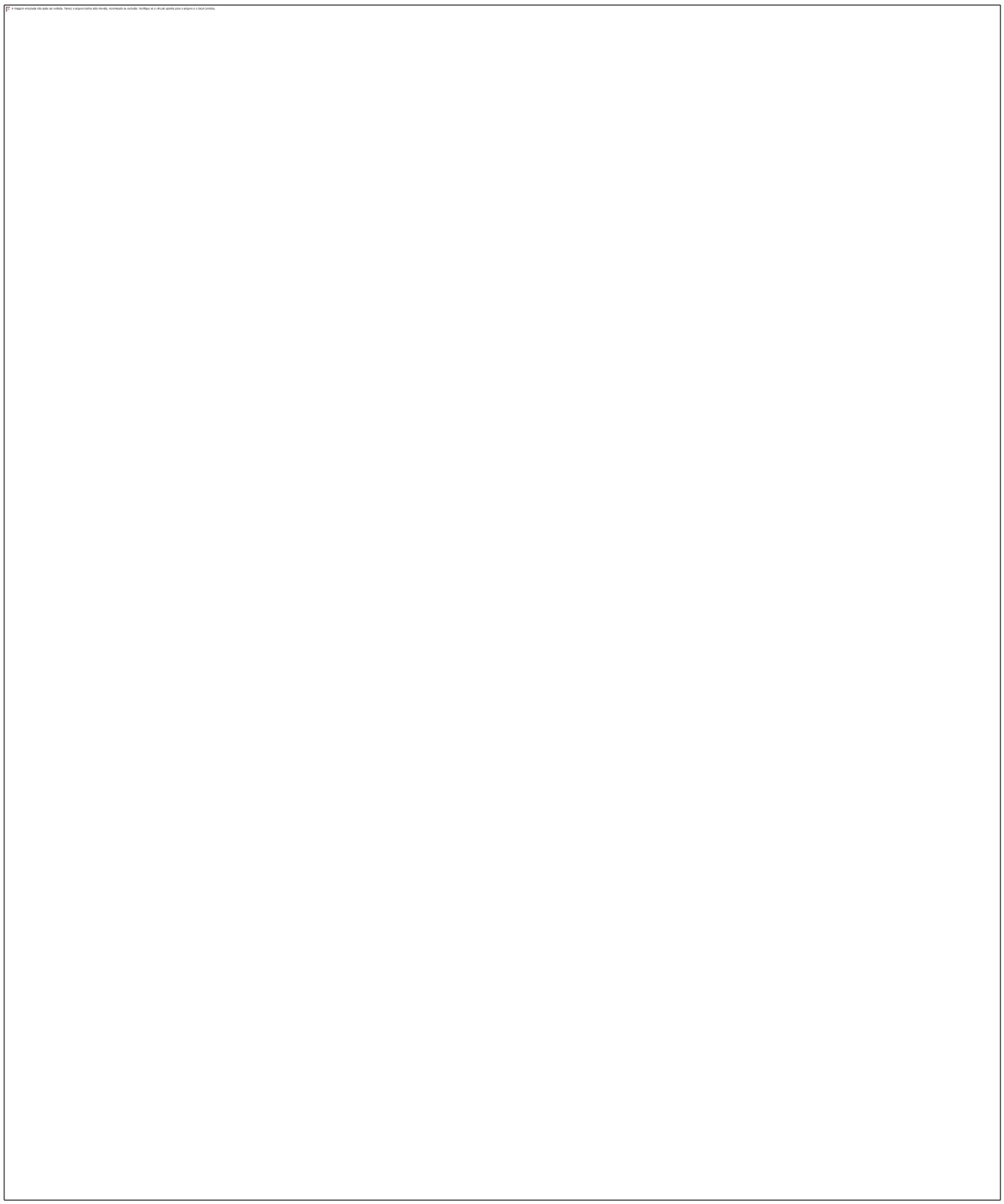
ALEXANDER, L. V. et al. Global observed changes in daily climate extremes of temperature and precipitation. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 111, n. D5, 2006.
ANDRADE, L. M. B. et al. Health-related vulnerability to climate extremes in homoclimatic zones of Amazonia and Northeast region of Brazil. PLOS ONE, v. 16, n. 11, p. e0259780, 2021.
ANDREOLI, R. V.; KAYANO, M. T. A importância relativa do Atlântico Tropical Sul e Pacífico Leste na variabilidade de precipitação do Nordeste do Brasil. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 40, n. 2, p. 1-8, 2007.
BIVAND, R. S. et al. Applied Spatial Data Analysis with R. 2. ed. New York: Springer, 2013. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Adaptação à Mudança do Clima. Brasília: MMA, 2016. BROOKS, N.; ADGER, W. N.; KELLY, P. M. The determinants of vulnerability and adaptive capacity at the national level. Global Environmental Change, v. 15, n. 2, p. 151-163, 2005.
BRUNSDON, C.; FOTHERINGHAM, A. S.; CHARLTON, M. E. Geographically weighted regression: a method for exploring spatial nonstationarity. Geographical Analysis, v. 28, n. 4, p. 281-298, 1996. CAVALCANTI, I. F. A. et al. Tempo e clima no Brasil. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.
CONFALONIERI, U. E. C. et al. Climate change and adaptation of the health sector: the case of infectious diseases. Clinics, v. 69, supl. 1, p. 30-36, 2014.
DATASUS. Sistema de Informações sobre Mortalidade (SIM). Brasília: Ministério da Saúde, 2024.
FOTHERINGHAM, A. S.; BRUNSDON, C.; CHARLTON, M. Geographically Weighted Regression: the analysis of spatially varying relationships. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. HARTIGAN, J. A.; WONG, M. A. Algorithm AS 136: a k-means clustering algorithm. Applied Statistics, v. 28, n. 1, p. 100-108, 1979. HAYLOCK, M. R. et al. Trends in total and extreme South American rainfall in 1960-2000 and links with sea surface temperature. Journal of Climate, v. 19, n. 8, p. 1490-1512, 2006.
IBGE. Censo Demográfico 2022 e IBGE Cidades: Rio Grande do Norte. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. INMET. Normais Climatológicas do Brasil 1991-2020. Brasília: INMET, 2023. IPCC. Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Cambridge: Cambridge University Press, 2022. ISLAM, S. N.; WINKEL, J. Climate Change and Social Inequality. New York: UNDESA, 2017. JOLLIFFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: a review and recent developments. Philosophical Transactions of the Royal Society A, v. 374, n. 2065, 2016. KANE, R. P. Relationship between the El Niño-Southern Oscillation and precipitation in some South American regions. International Journal of Climatology, v. 17, n. 4, p. 373-398, 1997. KENDALL, M. G. Rank Correlation Methods. 4. ed. London: Griffin, 1975. LÊ, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F. FactoMineR: an R package for multivariate analysis. Journal of Statistical Software, v. 25, n. 1, p. 1-18, 2008. MANN, H. B. Nonparametric tests against trend. Econometrica, v. 13, n. 3, p. 245-259, 1945. MARENGO, J. A.; BERNASCONI, M. Regional differences in aridity/drought conditions over Northeast Brazil. Climatic Change, v. 129, n. 1-2, p. 103-115, 2015. PEREIRA, R. H. M.; GONÇALVES, C. N. et al. geobr: Loads Shapefiles of Official Spatial Data Sets of Brazil. Rio de Janeiro: IPEA, 2019.
PERES, L. F. et al. Extreme temperature events over Brazil: a more frequent and intense phenomenon in the present and future. Climate, v. 8, n. 1, 2020. PNUD. Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil. Brasília: PNUD, 2013.

R CORE TEAM. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna: R Foundation, 2024. RODRIGUES, D. T. et al. Probability of occurrence of extreme precipitation events and natural disasters in the city of Natal, Brazil. Urban Climate, v. 35, p. 100753, 2021. SANTOS, T. V. et al. Social vulnerability and climate change in Brazil: a critical review. Sustainability, v. 12, n. 19, 2020. SCHLOSBERG, D.; COLLINS, L. B. From environmental to climate justice: climate change and the discourse of environmental justice. WIREs Climate Change, v. 5, n. 3, p. 359-374, 2014. SEN, P. K. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. Journal of the American Statistical Association, v. 63, n. 324, p. 1379-1389, 1968. SILVA, P. E. et al. Análise de índices de extremos climáticos no Nordeste e Amazônia Brasileira para o período entre 1980 a 2013. Anuário do Instituto de Geociências, v. 42, n. 2, p. 137-148, 2019. SKANSI, M. M. et al. Warming and wetting signals emerging from analysis of changes in climate extreme indices over South America. Global and Planetary Change, v. 100, p. 295-307, 2013. SMIT, B.; WANDEL, J. Adaptation, adaptive capacity and vulnerability. Global Environmental Change, v. 16, n. 3, p. 282-292, 2006.
TINOCO, I. C. M. et al. Perfis de vulnerabilidade do semiárido brasileiro... In: SANTOS E SILVA, C. M. (Org.). Meteorologia e climatologia aplicadas... Natal: Edições UERN, 2020. VOSE, R. S. et al. Maximum and minimum temperature trends for the globe: an update through 2004. Geophysical Research Letters, v. 32, n. 23, 2005. WHEELER, D. C.; TIEFELSDORF, M. Multicollinearity and correlation among local regression coefficients in geographically weighted regression. Journal of Geographical Systems, v. 7, n. 2, p. 161-187, 2005.
WHO. World Health Statistics 2020: Monitoring Health for the SDGs. Geneva: WHO, 2020. XAVIER, A. C.; KING, C. W.; SCANLON, B. R. Daily gridded meteorological variables in Brazil (1980-2013). International Journal of Climatology, v. 36, n. 6, p. 2644-2659, 2016. ZHANG, X. et al. Indices for monitoring changes in extremes based on daily temperature and precipitation data. WIREs Climate Change, v. 2, n. 6, p. 851-870, 2011.

Anexos



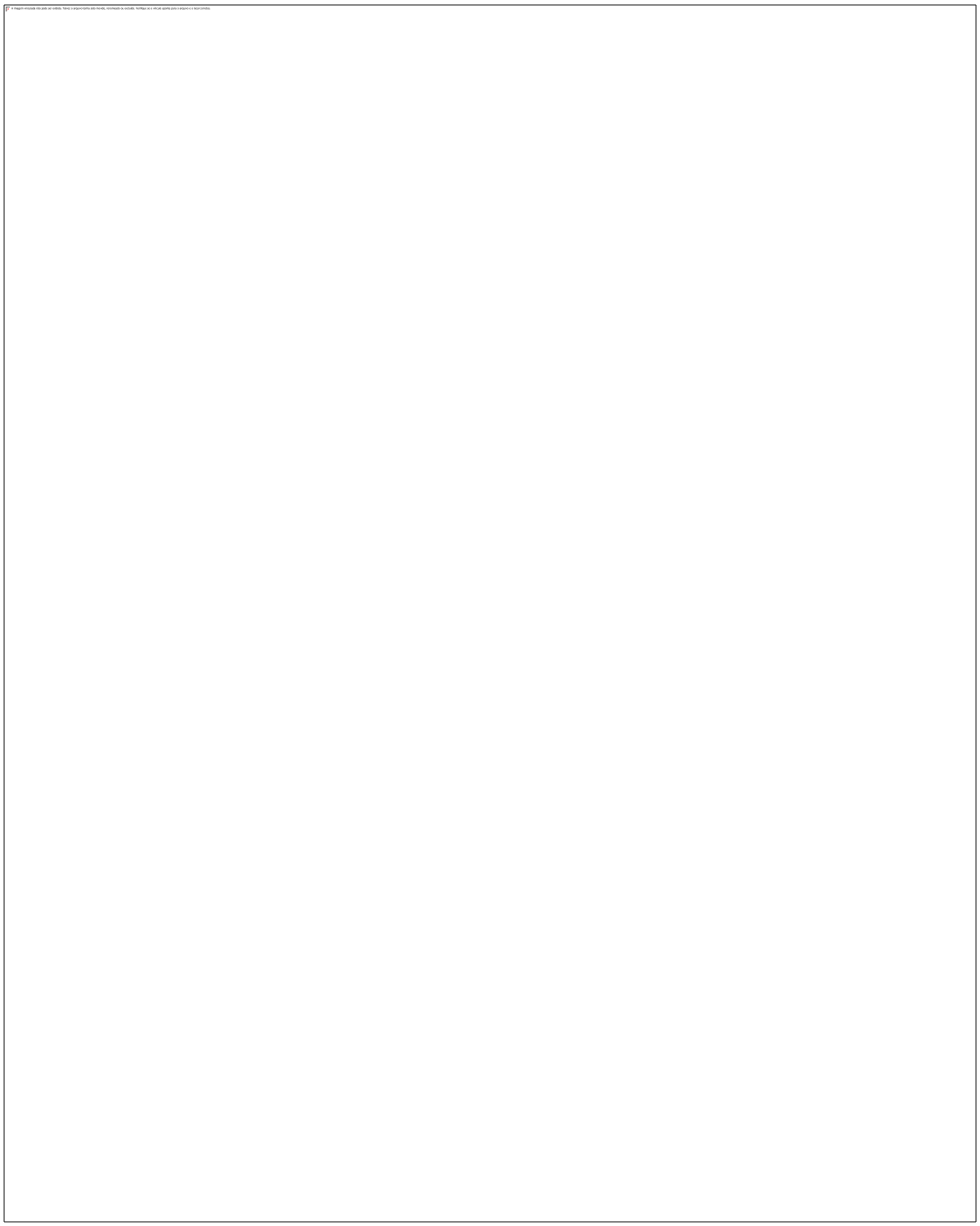
Classificação da tendência (muito significativa de aumento em vermelho, muito significativa de queda azul) por município do RN, para cada um dos nove índices climáticos de extremos (1961–2024, $p < 0,01$). Fonte: elaborada pelos autores com dados de Xavier,



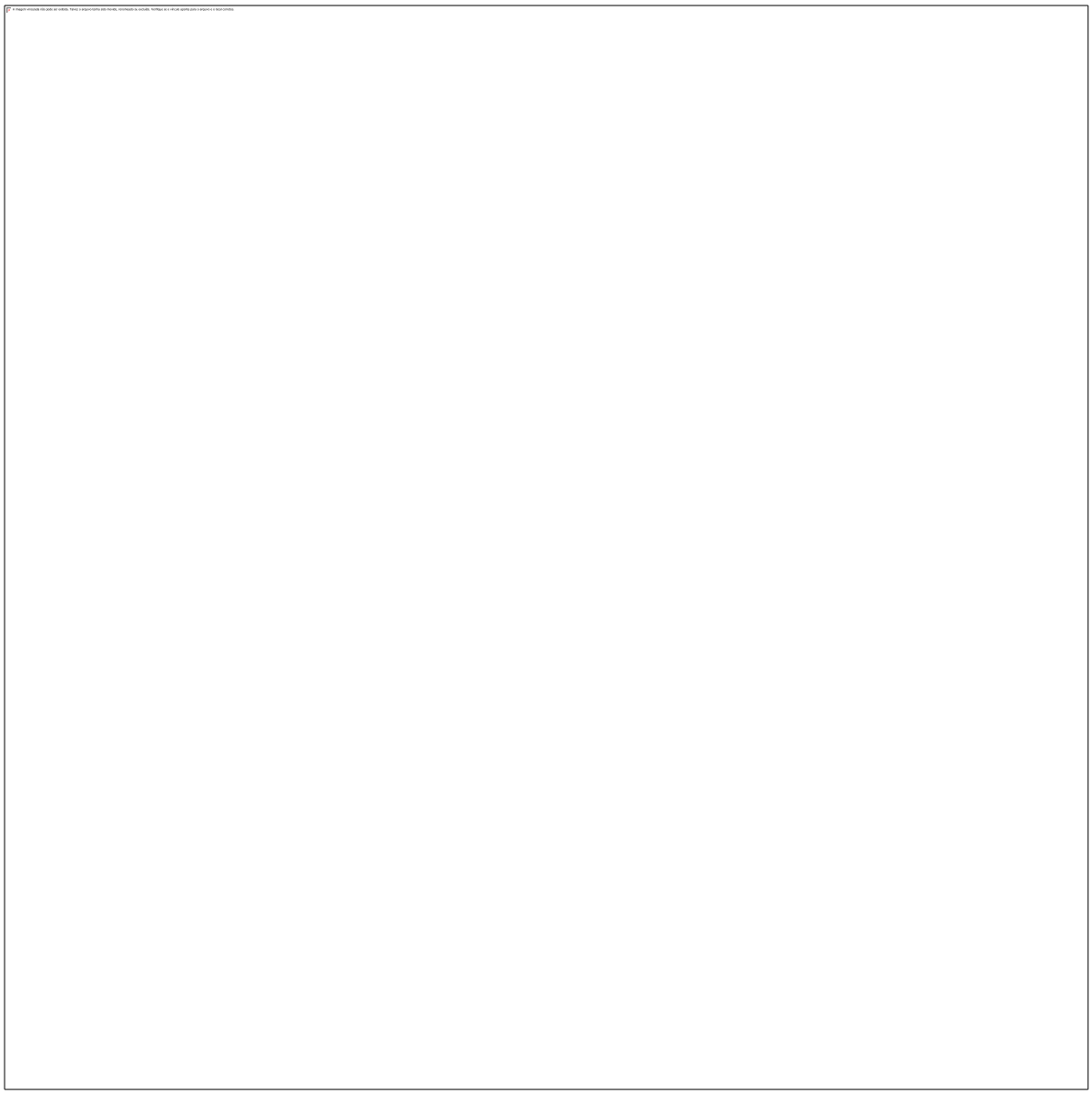
Municípios do Rio Grande do Norte com maior número de índices ETCCDI que apresentaram tendências muito significativas ($p < 0,01$) no período de 1961 a 2024.
Fonte: elaborada pelos autores com dados de Xavier, King e Scanlon (2016)



Método do cotovelo (WSS) para definição do número ótimo de agrupamentos no Rio Grande do Norte. Fonte: elaborada pelos autores.



Distribuição espacial dos três agrupamentos climático-sociais no Rio Grande do Norte.
Fonte: elaborada pelos autores com malha municipal do IBGE (2024).



Matriz de correlação de Spearman entre as magnitudes de tendência climática, o IVS e variáveis socioeconômicas selecionadas. Fonte: elaborada pelos autores. Calculado por pares (pairwise complete observations), n = 166 municípios.

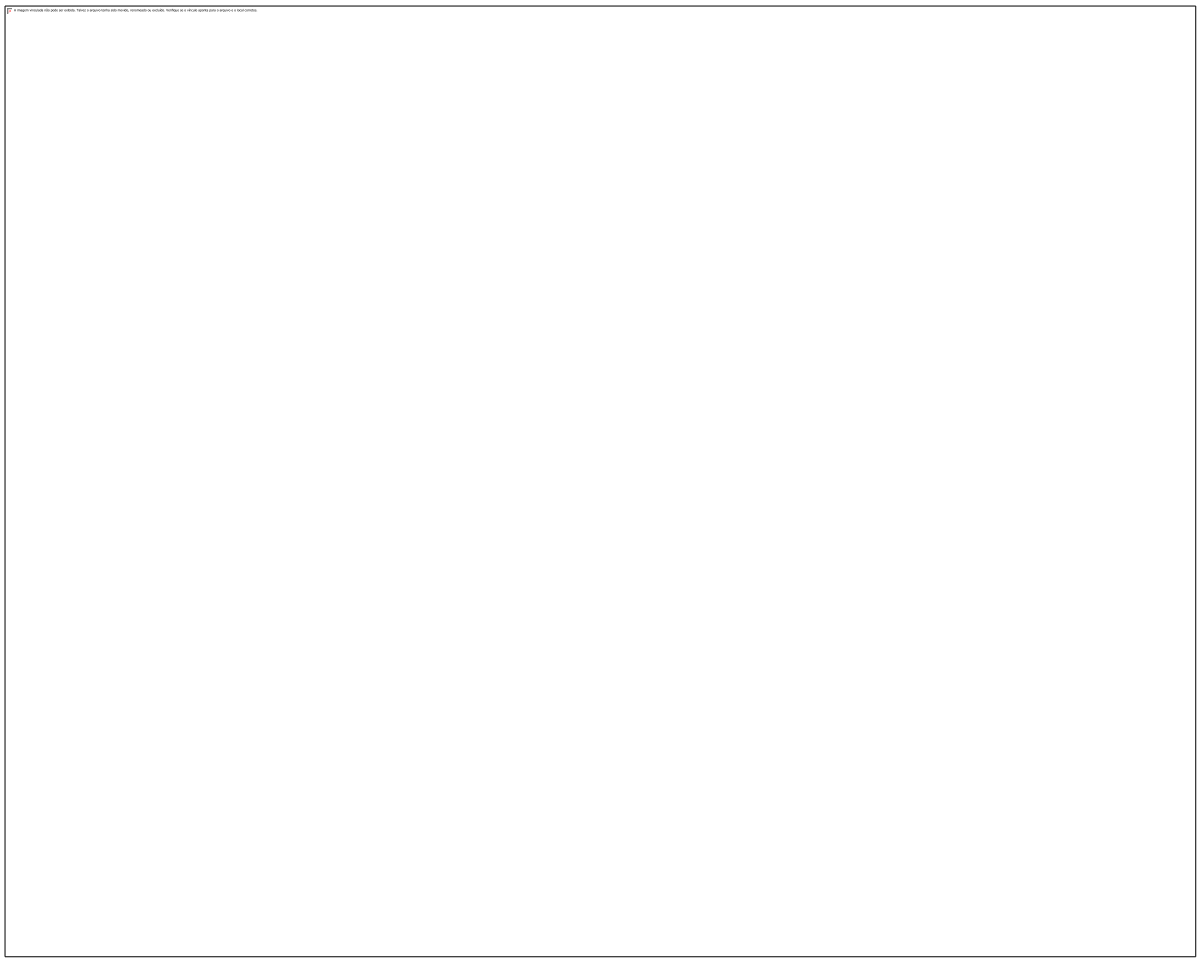


Diagrama de dispersão entre o IVS e a magnitude da tendência de DTR nos municípios do Rio Grande do Norte, com reta de regressão linear e intervalo de confiança de 95%.
Fonte: elaborada pelos autores.

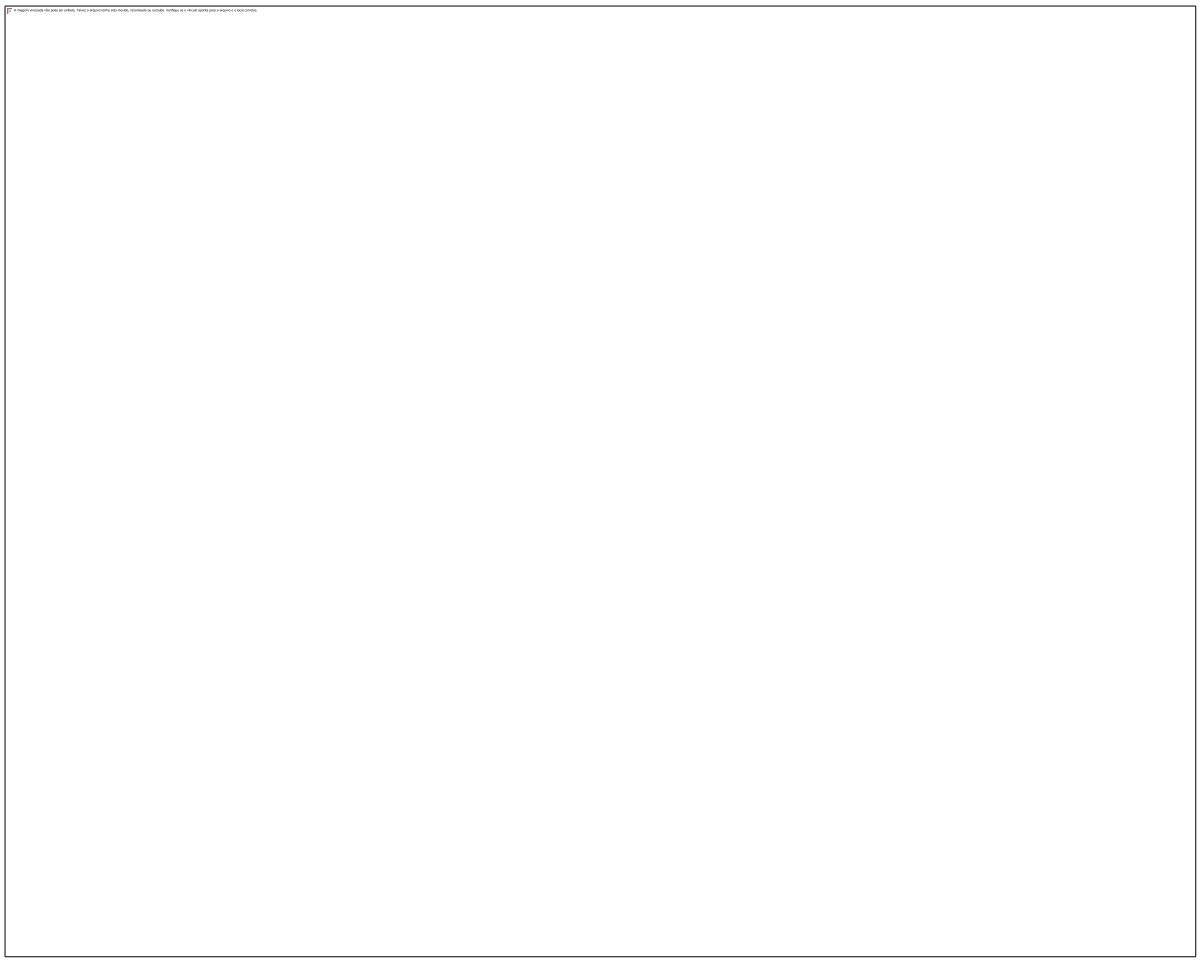
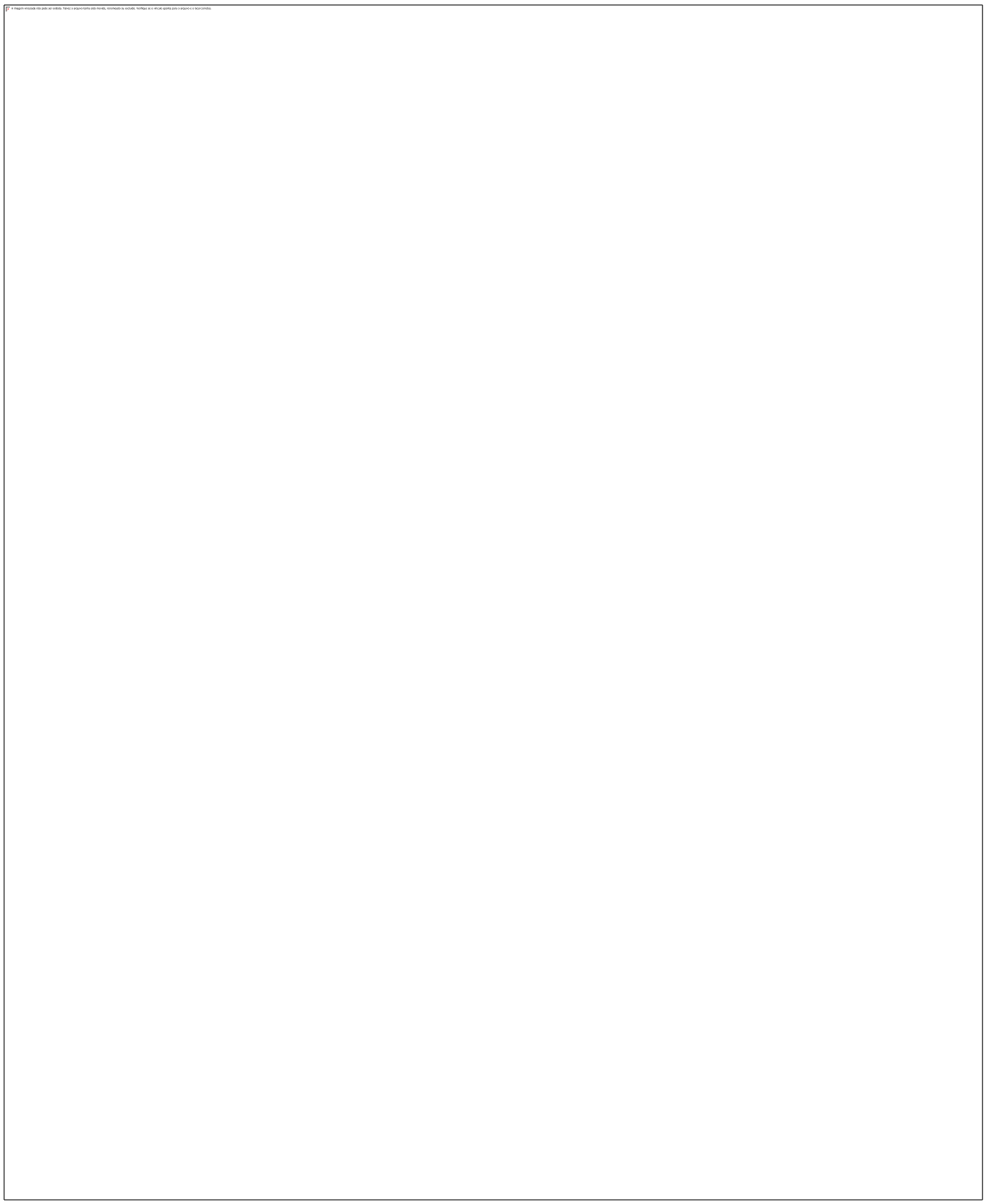


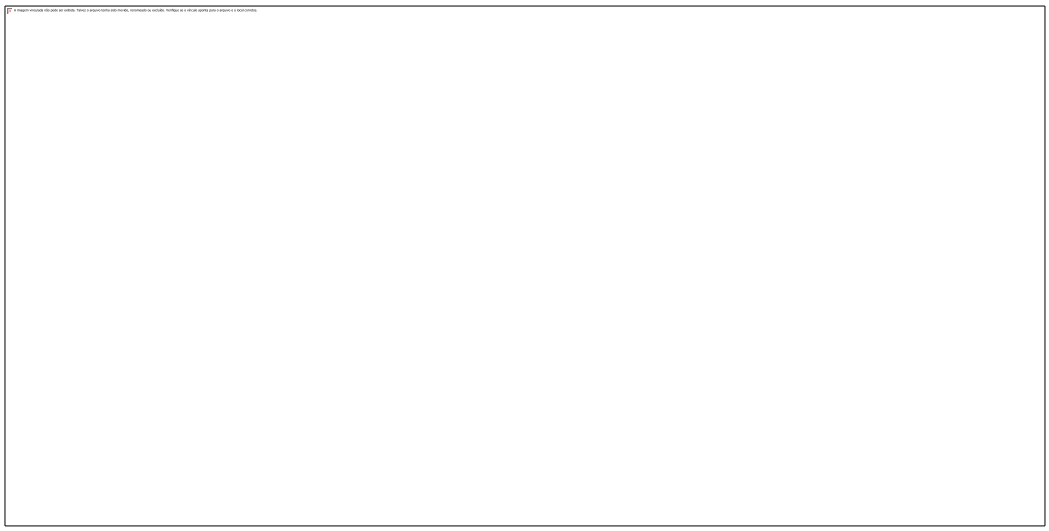
Diagrama de dispersão entre o IVS e a magnitude da tendência de TNx nos municípios do Rio Grande do Norte, com reta de regressão linear e intervalo de confiança de 95%.
Fonte: elaborada pelos autores.



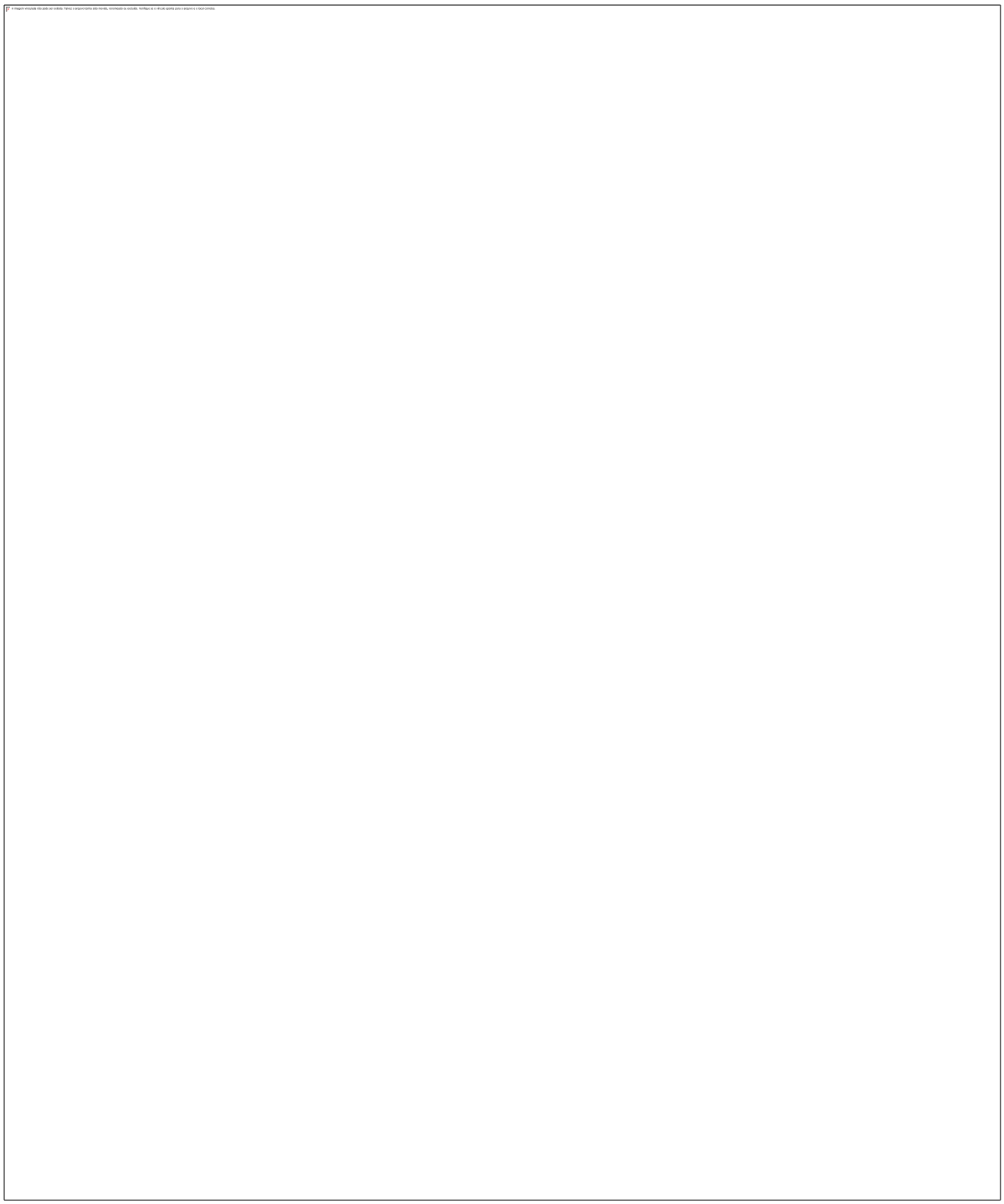
Coeficientes locais da Regressão Geograficamente Ponderada (GWR) para cada um dos nove índices climáticos, município a município (bandwidth = 4,012° por validação cruzada). Fonte: elaborada pelos autores com o pacote spgwr do R.



Os dez municípios do Rio Grande do Norte com maior Índice de Vulnerabilidade Social (IVS). Fonte: elaborada pelos autores com malha municipal do IBGE (2024).



Os dez municípios do Rio Grande do Norte com maior Índice de Vulnerabilidade Social (IVS). Fonte: elaborada pelos autores.



Taxa média de mortalidade infantil por município do Rio Grande do Norte, período 2006–2024 (óbitos por mil nascidos vivos). Fonte: elaborada pelos autores com dados do DATASUS (2024) e malha municipal do IBGE (2024).

CÓDIGO: ET0104

AUTOR: EMANUEL CARNEIRO FAUSTINO DA SILVA

COAUTOR: MAKSON PEDRO RODRIGUES

ORIENTADOR: ELIARDO GUIMARAES DA COSTA

TÍTULO: Tamanho amostral para estimar a diferença de proporções binomiais sob uma abordagem bayesiana

Resumo

Nesta pesquisa, foi estudado como determinar o tamanho amostral para estimar a diferença entre duas proporções binomiais a partir de uma perspectiva bayesiana. Foram considerados dois principais critérios para calcular o tamanho amostral: Critério de Comprimento Médio (ALC) e Critério de Cobertura Média (ACC), ambos dependentes de simulações e métodos computacionais. Para realizar esses métodos, foi utilizado o pacote SampleSizeProportions do software R, e com isso, foi desenvolvido um aplicativo em Shiny. Esse aplicativo permite que o usuário insira os hiperparâmetros de interesse para dois grupos independentes e obtenha rapidamente o tamanho amostral necessário. A pesquisa contribui para a compreensão dos métodos bayesianos aplicados a problemas de amostragem e para a disponibilização de uma ferramenta acessível, que pode apoiar o planejamento prático de pesquisadores em diferentes áreas.

Palavras-chave: Inferência Bayesiana, Tamanho Amostral, Diferença de Proporções

TITLE: Sample size to estimate the difference of two binomial proportions under a Bayesian approach

Abstract

This research studied how to determine the appropriate sample size estimating the difference between two binomial proportions from a Bayesian perspective. Two main criteria were considered for calculating the sample size: Average Length Criterion (ALC) and Average Coverage Criterion (ACC), both dependent on simulations and computational methods. To perform these methods, the SampleSizeProportions package of the R software was used, and with this, an application was developed in Shiny. This application allows the user to enter the hyperparameters of interest for two independent groups and quickly obtain the necessary sample size. The research contributes to the understanding of Bayesian methods applied to sampling problems and to the availability

of an accessible tool, which can support the practical planning of researchers in different areas.

Keywords: Bayesian Inference, Sample Size, Difference of Proportions

Introdução

A importância da estimação de proporções binomiais pode ser observado pela ampla variedade de aplicações em áreas como ciências sociais, epidemiologia, saúde pública, genética, educação e marketing (Agresti, 2002). Nessas condições, a determinação do tamanho amostral adequado é fundamental, pois tamanhos amostrais muito pequenos podem comprometer a precisão das estimativas, enquanto tamanhos muito grandes podem gerar mais custos de trabalho, financeiros, tempo ou demais fatores externos. No cenário da abordagem frequentista, a determinação do tamanho amostral n apresenta limitações, pois se baseia em aproximações assintóticas válidas apenas quando n tende ao infinito. Isso pode resultar em inconsistências na determinação do tamanho amostral mínimo, fazendo com que o valor obtido não corresponda a uma boa aproximação da distribuição limite. A abordagem bayesiana surge como alternativa, oferecendo vantagens específicas: ela permite a incorporação de informações prévias e lida melhor com pequenas amostras. Joseph et al. (1995) estudaram a determinação do tamanho amostral para estimar uma proporção binomial por meio de intervalos de maior densidade a posteriori (HPD), utilizando como critérios a cobertura média e o comprimento médio. Além de estimar uma única proporção, é comum na pesquisa científica a necessidade de comparar dois grupos distintos, como em ensaios clínicos testando um novo tratamento contra um grupo de controle. Nesses cenários comparativos, o parâmetro de interesse passa a ser a diferença entre duas proporções. Para solucionar esse problema, Joseph et al. (1997) expandiram os métodos bayesianos, aplicando o Critério de Cobertura Média (ACC) e o Critério de Comprimento Médio (ALC) especificamente para a determinação do tamanho amostral da diferença de proporções.

Metodologia

Primeiramente, a abordagem bayesiana para a determinação do tamanho amostral foi estruturada a partir da definição do modelo estatístico, que agora assume duas distribuições independentes Binomial/Beta, adequadas para a modelagem de dois grupos diferentes. Esse modelo exige a definição prévia de quatro hiperparâmetros independentes pelo pesquisador: c1,d1 para o primeiro grupo e c2,d2 para o segundo. Os critérios de otimização selecionados foram o ACC e o ALC, sob a condição de que o tamanho da amostra nos dois grupos seja igual, ou seja, n1 = n2 = n. Para realizar a computação dos tamanhos de amostra baseados em métodos numéricos e de simulação, foi utilizada a linguagem R (R Core Team, 2023). Especificamente, adotou-se o pacote SampleSizeProportions desenvolvido por Joseph et al. (2023), aplicando-se no back-end da aplicação as funções propdiff.acc e propdiff.alc, voltadas ao cálculo bayesiano da diferença de proporções.

Resultados e Discussões

Para fins de utilidade prática da pesquisa, a aplicação Shiny foi atualizada para comportar a análise de ensaios comparativos, podendo ser acessada via link (https://shiny.estatistica.ccet.ufrn.br/tamanho_ amostral_proporcoes). Na nova interface da aplicação, o usuário tem a possibilidade de fornecer separadamente os hiperparâmetros da distribuição Beta para os dois grupos em estudo. Ao escolher o critério para calcular o tamanho amostral (ACC ou ALC), o usuário insere a probabilidade mínima de cobertura e o tamanho do intervalo aceitável. O aplicativo processa essas informações integrando o pacote SampleSizeProportions de forma invisível ao usuário.

Dado que o usuário forneceu todos os parâmetros, o aplicativo gera o uma aproximação do tamanho amostral necessário (n1 = n2) e apresenta visualmente o gráfico da distribuição a priori da diferença entre as proporções. Recentes atualizações no código fonte garantiram melhorias visuais na aplicação, como a correta renderização e formatação dos rótulos dos eixos utilizando os caracteres gregos diretamente, melhorando a interpretação estatística por parte do usuário.

Além disso, após a coleta dos dados, o usuário pode utilizar a aplicação para calcular o intervalo de credibilidade da diferença entre as proporções. Para isso, são informados os tamanhos amostrais e o número de sucessos observados em cada grupo. A aplicação então fornece o intervalo de credibilidade e apresenta graficamente da distribuição a posteriori de diferença entre as proporções.

Conclusão

Conclui-se que a abordagem bayesiana, utilizando os critérios de otimização ACC e ALC, mostrou-se robusta e adequada para a determinação do tamanho amostral focado na diferença de proporções binomiais. A implementação e adaptação do modelo matemático para uma aplicação web em R Shiny viabilizou enorme praticidade, permitindo que pesquisadores modelem múltiplos grupos simultaneamente de forma intuitiva, sem a necessidade de interagir com o código R. Além de consolidar métodos estatísticos que evitam o desperdício de recursos na pesquisa clínica, o trabalho democratiza o uso de ferramentas bayesianas. Como sugestão de trabalhos futuros, recomenda-se a expansão do aplicativo para incorporar a determinação de tamanho amostral voltada a outras funções matemáticas da diferença, como o risco relativo e a razão de chances (odds ratio).

Referências

Agresti, A. (2002). Categorical data analysis. Hoboken: John Wiley & Sons, 2nd ed

Costa, E. G. (2025). Bayesian Sample Size for Binomial Proportions with Applications in R. In: Awe, O.O., A. Vance, E. (eds) Practical Statistical Learning and Data Science Methods. STEAM-H. Springer, Cham

Joseph, L., Wolfson, D. B. & Du Berger, R. (1995). Sample size calculations for binomial proportions via highest posterior density intervals. Journal of the Royal Statistical Society: Series D (The Statistician) 44, 143–154

Joseph, L., Du Berger, R., Bélisle, P. (1997). Bayesian and mixed Bayesian/Likelihood criteria for sample size determination. Statistics in Medicine, 16, 769–781

Joseph, L., Bélisle P., Du Berger, R. (2023). SampleSizeProportions: Calculating sample size requirements when estimating the difference between two binomial proportions. R package version 1.1.3

M'Lan, C. E., Joseph, L. & Wolfson, D. B. (2008). Bayesian sample size determination for binomial proportions. Bayesian Analysis 3, 269–296

R Core Team (2023). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria

CÓDIGO: ET0123

AUTOR: GABRIEL MEDEIROS DOS SANTOS

ORIENTADOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

TÍTULO: Estudo das propriedades físico-químicas e aplicação para a reação de evolução de oxigênio de nanofolhas de Ni(OH)2 e Co(OH)2

Resumo

Materiais bidimensionais (2D) apresentam propriedades favoráveis a aplicações em armazenamento e conversão de energia devido à elevada razão entre área superficial e volume. Neste trabalho, foi avaliado o efeito da esfoliação em fase líquida sobre as propriedades estruturais, morfológicas e eletrocatalíticas de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$. As amostras foram processadas por ultrassonicação, sedimentação e centrifugação e caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria de varredura linear, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Para o $Ni(OH)_2$, o tratamento reduziu o tamanho aparente médio de cristalito em aproximadamente 44%, enquanto para o $Co(OH)_2$ foi observada redução de cerca de 33% nas reflexões equivalentes. As imagens de MEV indicaram estruturas foliformes mais evidentes para o $Co(OH)_2$, enquanto o $Ni(OH)_2$ apresentou placas mais espessas e aglomeradas. Apesar da redução dos domínios cristalinos, as amostras tratadas apresentaram desempenho inferior para a reação de evolução de oxigênio, com maiores inclinações de Tafel e resistências aparentes à transferência de carga. Os resultados indicam que a redução estrutural não resultou em melhoria da atividade eletrocatalítica.

Palavras-chave: Esfoliação;OER;DRX.

TITLE: Study of the Physicochemical Properties of Ni(OH)2 and Co(OH)2 Nanosheets and Their Application in the Oxygen Evolution Reaction

Abstract

Two-dimensional (2D) materials exhibit properties favorable for energy storage and conversion applications due to their high surface-to-volume ratio. This work evaluated the effect of liquid-phase exfoliation on the structural, morphological, and electrocatalytic properties of $Ni(OH)_2$ and $Co(OH)_2$. The samples were processed by ultrasonication, sedimentation, and centrifugation and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. For $Ni(OH)_2$, the treatment

reduced the average apparent crystallite size by approximately 44%, while $Co(OH)_2$ showed a reduction of about 33% for equivalent reflections. SEM images revealed more evident sheet-like structures for $Co(OH)_2$, whereas $Ni(OH)_2$ mainly exhibited thicker and agglomerated plates. Despite the reduction in crystalline domains, the treated samples showed poorer performance toward the oxygen evolution reaction, with higher Tafel slopes and apparent charge-transfer resistances. The results indicate that the structural reduction did not lead to improved electrocatalytic activity.

Keywords: exfoliation;OER;DRX.

Introdução

Os materiais nanoestruturados têm despertado grande interesse científico devido às propriedades que podem apresentar quando suas dimensões são reduzidas à escala nanométrica. Entre eles, destacam-se os materiais bidimensionais (2D), caracterizados por apresentarem espessura atômica ou nanométrica e dimensões laterais consideravelmente maiores [1]. Essa morfologia proporciona elevada área superficial específica e maior exposição de sítios ativos, características relevantes para aplicações em supercapacitores, baterias e processos eletrocatalíticos [2–4].

Entre esses processos, destaca-se a eletrólise da água, uma alternativa para a produção de hidrogênio verde que pode contribuir para a redução das emissões de carbono quando realizada utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis [5]. Nesse processo, a reação de evolução de oxigênio (OER, do inglês Oxygen Evolution Reaction) apresenta cinética relativamente lenta devido às múltiplas etapas de transferência de elétrons envolvidas, constituindo uma das principais limitações para a eficiência global da eletrólise da água. Por esse motivo, existe grande interesse no desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes, estáveis e constituídos por elementos abundantes [6,7].

Nesse contexto, os hidróxidos de metais de transição têm sido amplamente investigados como materiais eletrocatalíticos. Esses compostos apresentam fórmula geral $M(OH)_2$, em que M representa um cátion metálico divalente, como Co^{2+} ou Ni^{2+} [8]. Entre eles, destacam-se o $Co(OH)_2$ e o $Ni(OH)_2$, que podem ser submetidos a processos de redução de tamanho e esfoliação visando à obtenção de estruturas com dimensões nanométricas, incluindo nanofolhas ultrafinas [9,10].

A redução das dimensões desses materiais pode aumentar a quantidade de sítios ativos acessíveis ao eletrólito e favorecer os processos de transporte de massa e de carga, contribuindo para alterações em seu desempenho eletrocatalítico na OER [4,11]. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da redução do tamanho dos cristalitos de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ sobre suas características estruturais, morfológicas e seu desempenho eletrocatalítico na reação de evolução de oxigênio.

Metodologia

Foram estudadas amostras de hidróxido de níquel, $Ni(OH)_2$, e hidróxido de cobalto, $Co(OH)_2$, obtidas por procedimentos previamente descritos na literatura[1]. Posteriormente, ambas as amostras foram submetidas a tratamentos de esfoliação em fase líquida, com o objetivo de reduzir suas dimensões e obter frações constituídas por estruturas mais finas.

Processamento das amostras

Para o material $Co(OH)_2$, aproximadamente 30 mg da amostra foram dispersos em 25 mL de álcool etílico e submetidos a um disruptor ultrassônico durante seis horas. O processo foi interrompido a cada hora para reposição do solvente evaporado. Após a sonicação, a dispersão permaneceu em repouso por 12 horas, permitindo a sedimentação das partículas de maiores dimensões. O sobrenadante foi então coletado e centrifugado a 8000 rpm durante 18 minutos. Em seguida, a fase líquida foi descartada e o precipitado permaneceu à temperatura ambiente até a evaporação completa do solvente, sendo posteriormente recuperado.

Para o $Ni(OH)_2$, aproximadamente 50 mg da amostra foram dispersos em uma solução hidroalcoólica constituída por água e álcool etílico na proporção de 1:1 em volume. A dispersão foi submetida a banho ultrassônico durante quatro horas e, posteriormente, mantida em repouso por 30 minutos. O sobrenadante foi coletado e centrifugado a 8000 rpm durante 18 minutos. Após o descarte da fase líquida, o precipitado foi seco à temperatura ambiente e posteriormente recuperado.

Caracterização estrutural e morfológica

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo Mniflex II. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ entre 10° e 90°, com velocidade de varredura de 3° min^{-1}, passo de 0,02°, e radiação Cu–Kα, com comprimento de onda $\lambda = 0{,}15406$ nm.

Os dados de DRX foram analisados por meio de uma rotina computacional desenvolvida em Python, utilizada para determinar a posição e a largura à meia altura (FWHM) dos picos selecionados. O tamanho aparente de cristalito foi estimado utilizando a equação de Scherrer [12]:

$$D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$$

em que $K = 0{,}9$, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, β à FWHM expressa em radianos e θ ao ângulo de Bragg. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir dos picos selecionados, sendo o desvio padrão utilizado como medida da dispersão dos valores obtidos. Como não foi aplicada correção para o alargamento instrumental, os resultados foram interpretados como estimativas do tamanho aparente de cristalito.

As características morfológicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Carl Zeiss Auriga 40, equipado com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

Caracterização eletroquímica

A atividade eletrocatalítica das amostras para a reação de evolução de oxigênio (OER) foi avaliada em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204. Foi empregada uma solução de KOH , com concentração 1,0 mol L^{-1} como eletrólito, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo.

Para a preparação do eletrodo de trabalho, 5 mg de cada amostra foram dispersos em 100 µL de álcool etílico e 100 µL de solução de Nafion. A dispersão foi submetida a banho ultrassônico durante 15 minutos e, posteriormente, depositada sobre espuma de níquel com área geométrica de 1 cm^2. Os eletrodos foram secos durante 24 horas à temperatura ambiente, resultando em uma carga nominal de catalisador de 5 mg cm^{-2}.

Foram realizadas medidas de voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As medidas de CV foram conduzidas nas velocidades de varredura de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 e 200 mV s^{-1}, utilizando-se o quinto ciclo de cada medida para comparação entre as amostras.

Os potenciais medidos em relação ao eletrodo de Ag/AgCl foram convertidos para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) de acordo com a relação:

$$E_RHE = E_Ag/AgCl + 0{,}059\ pH + 0{,}1976$$

A densidade de corrente foi calculada considerando a área geométrica do eletrodo de 1 cm^2. Quando indicado, os potenciais foram corrigidos para a queda ôhmica, e o sobrepotencial foi determinado pela relação $\eta = E_iR,RHE - 1{,}23$ V. As inclinações de Tafel foram obtidas por ajuste linear da região aproximadamente linear do gráfico de η versus $\log_{10}(j)$..

Os espectros de impedância eletroquímica foram ajustados utilizando o circuito equivalente Rs − [Rct + CPEdl], em que Rs representa a resistência em série, Rct corresponde à resistência à transferência de carga e CPEdl representa um elemento de fase constante associado à dupla camada eletroquímica.

Resultados e Discussões

Os efeitos dos tratamentos sobre as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas das amostras de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ foram avaliados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria de varredura linear (LSV), análise de Tafel, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria cíclica (CV).

Caracterização estrutural por difração de raios X

Os difratogramas das amostras de $Ni(OH)_2$ como preparada e tratada são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Em ambas foram observadas reflexões próximas de 19.XX°, 33°, 38°, 59°, 63°, 70° e 73°, compatíveis com os planos (001), (100), (101),

(110), (111), (200) e (201) da fase hexagonal β-$Ni(OH)_2$ [13]. A correspondência entre os picos experimentais e o padrão calculado a partir do arquivo CIF indica que a estrutura característica dessa fase foi majoritariamente preservada após o tratamento.

Figura 1: Difratograma da amostra bruta de $Ni(OH)_2$.

Figura 2: Difratograma da amostra tratada de $Ni(OH)_2$.

Segundo a literatura para amostras bulk de $Ni(OH)_2$, as distâncias interplanares atômicas para os planos (001), (100), (101), (110) são de 0,465, 0,27, 0,23, e 0,156 nm respectivamente. Dessa maneira, as espessuras dos planos para as amostras bruta e NF (Fig. 1 e Fig. 2) são de: (100) 44 e 23; (101) 30 e 21; (110) 79 e 32. Em todos esses planos observamos uma redução nas espessuras.

O tamanho aparente médio de cristalito, estimado pela equação de Scherrer, diminuiu de 9,269 ± 3,938 nm na amostra bruta para 5,149 ± 0,990 nm na amostra tratada, correspondendo a uma redução de aproximadamente 44,4%. Seis das sete reflexões comuns apresentaram redução individual do tamanho aparente de cristalito, acompanhada pelo alargamento dos respectivos picos, indicando diminuição dos domínios cristalinos coerentes.

Entretanto, para o plano (001), relacionado à direção de empilhamento das camadas, o tamanho aparente aumentou de 3,26 para 4,37 nm. Dessa forma, a redução do valor médio de cristalito não deve ser interpretada isoladamente como evidência de diminuição da espessura das estruturas.

Após o tratamento, foi observado um aumento da reflexão em aproximadamente 52,34°, atribuída ao plano (102) da fase β-$Ni(OH)_2$, enquanto um pico não identificado próximo de 40,5° deixou de ser observado na amostra NF. A presença, de maneira mais intensa, do pico em 52,34° pode ser devido à formação de uma textura. Também foi identificada uma contribuição larga em baixos ângulos, próxima de 11–12°, não prevista pelo padrão da fase β, que pode estar associada a uma fase hidratada ou à presença parcial da fase α-$Ni(OH)_2$ [14].

Os difratogramas das amostras de $Co(OH)_2$ são apresentados nas Figuras 3 e 4. Na amostra bruta, as reflexões observadas ocorreram em aproximadamente 33,34° e 59,04°, enquanto a amostra tratada apresentou reflexões em 25,50°, 32,92° e 58,94°.

Figura 3: Difratograma da amostra bruta de $Co(OH)_2$.

Figura 4: Difratograma da amostra tratada de $Co(OH)_2$.

A comparação com o padrão da fase α-$Co(OH)_2$ apresentou concordância parcial, principalmente para as reflexões próximas de 33° e 59°. Contudo, diversas reflexões previstas não foram observadas. Além disso, o difratograma da amostra bruta foi registrado apenas a partir de $2\theta = 20°$, impossibilitando a análise das principais reflexões de baixo ângulo características da estrutura lamelar.

Quando considerados os três picos da amostra tratada, obtém-se um valor médio de 11,477 nm, fortemente influenciado pelo tamanho de 22,02 nm associado à reflexão em

25,50°. Como esse pico não possui uma reflexão correspondente utilizada na amostra bruta e sua atribuição apresenta maior incerteza, a comparação pico a pico entre reflexões equivalentes fornece uma avaliação mais adequada dos efeitos do tratamento. Como não foi realizada correção para o alargamento instrumental, todos os valores calculados pela equação de Scherrer foram interpretados como estimativas do tamanho aparente dos domínios cristalinos.

Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras processadas de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$, apresentadas nas Figuras 5 e 6, foram analisadas com o objetivo de verificar a presença de estruturas com morfologia foliforme. As imagens foram obtidas com ampliação de 10.000 vezes e barra de escala de 1 µm. Nessas condições, o MEV permite avaliar principalmente a morfologia e as dimensões laterais das estruturas, mas não possibilita determinar diretamente espessuras da ordem de poucos nanômetros.

Figura 5: MEV da amostra processada de $Ni(OH)_2$.

Figura 6: MEV da amostra processada de $Co(OH)_2$.

A amostra processada de $Co(OH)_2$ apresentou morfologia heterogênea, constituída por aglomerados micrométricos e estruturas lamelares irregulares, com bordas finas e onduladas, além de placas sobrepostas ou parcialmente dobradas. Essas características são compatíveis com estruturas foliformes observadas de perfil ou reempilhadas durante o processo de secagem, constituindo indícios favoráveis à formação de estruturas semelhantes a nanofolhas. Entretanto, a ausência de uma medida direta de espessura impede confirmar a formação de nanofolhas isoladas ou constituídas por uma única camada.

Para o $Ni(OH)_2$ processado, foram observadas partículas micrométricas de morfologia lamelar, apresentando superfícies largas e irregulares, dobras, degraus e regiões sobrepostas. As estruturas apresentaram aspecto mais compacto, sem a presença abundante de bordas finas observada para o $Co(OH)_2$, sugerindo a ocorrência de placas mais espessas ou estruturas reempilhadas. Dessa forma, não foi possível confirmar a formação de nanofolhas isoladas. Apesar disso, a redução de aproximadamente 44% no tamanho aparente médio de cristalito demonstra que o tratamento promoveu diminuição dos domínios cristalinos, embora esse parâmetro não possa ser diretamente associado à espessura das estruturas observadas por MEV.

Reação de evolução de oxigênio

$Ni(OH)_2$

O desempenho eletrocatalítico das amostras de $Ni(OH)_2$ bruta e tratada, denominada $Ni(OH)_2$-NF, foi comparado por meio das medidas de LSV, Tafel, EIS e CV. As curvas de polarização são apresentadas nas Figuras 7 e 8.

A amostra bruta apresentou crescimento acentuado da densidade de corrente a partir de aproximadamente 1,6 V versus RHE e atingiu valores superiores a 300 mA cm^{-2}. Os

sobrepotenciais necessários para alcançar densidades de corrente de 10, 50, 100, 200 e 300 mA cm^{-2} foram de 329, 377, 401, 440 e 455 mV, respectivamente.

Figura 7: LSV da amostra bruta de $Ni(OH)_2$.

Figura 8: LSV da amostra tratada de $Ni(OH)_2$.

A amostra $Ni(OH)_2$-NF atingiu apenas cerca de 30 mA cm^{-2} no intervalo experimental analisado. Para alcançar 10 mA cm^{-2}, foi necessário um sobrepotencial de 478 mV, aproximadamente 149 mV superior ao observado para a amostra bruta. As demais densidades de corrente utilizadas na comparação não foram atingidas pela amostra tratada. Esses resultados indicam redução da atividade eletrocatalítica aparente após o processamento.

Figura 9: Sobrepotenciais da amostra bruta de $Ni(OH)_2$.

Figura 10: Sobrepotencial da amostra tratada de $Ni(OH)_2$.

O ajuste de Tafel resultou em inclinação de 62,37 mV dec^{-1} para a amostra bruta, com $R^2 = 0,99914$, e de 137,20 mV dec^{-1} para a amostra tratada, com $R^2 = 0,99765$. O aumento da inclinação de Tafel após o tratamento indica uma cinética aparente menos favorável para a OER na amostra processada.

Figura 11: Curva de Tafel da amostra bruta de $Ni(OH)_2$.

Figura 12: Curva de Tafel da amostra tratada de $Ni(OH)_2$.

Os diagramas de Nyquist foram ajustados utilizando o circuito equivalente $Rs - [Rct \parallel CPEdl]$. Para a amostra bruta, foram obtidos $Rs = 0,626\ \Omega$, $Rct = 31,22\ \Omega$, $Q = 0,1076\ S \cdot s^n$ e $n = 0,744$. Para a amostra tratada, foram encontrados $Rs = 0,153\ \Omega$, $Rct = 279,1\ \Omega$, $Q = 1,783 \times 10^{-2}\ S \cdot s^n$ e $n = 0,587$.

Figura 13: EIS da amostra bruta de $Ni(OH)_2$.

Figura 14: EIS da amostra tratada de $Ni(OH)_2$.

A resistência aparente à transferência de carga da amostra tratada foi aproximadamente nove vezes maior que a obtida para a amostra bruta, resultado consistente com o maior sobrepotencial e a maior inclinação de Tafel observados após o tratamento. A redução do parâmetro n também indica maior afastamento do comportamento capacitivo ideal. Contudo, como o arco da amostra tratada não foi completamente registrado, o valor de Rct deve ser interpretado como uma estimativa aparente dependente do modelo de circuito equivalente adotado.

Nos voltamogramas cíclicos, obtidos com velocidades de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, a separação entre as correntes anódica e catódica aumentou com a velocidade de varredura. A amostra bruta apresentou maiores densidades de corrente e maiores áreas internas das curvas em comparação à amostra tratada, sugerindo maior resposta capacitiva e maior área interfacial eletroquimicamente acessível. Nas velocidades de 100 e 200 mV s^{-1} foram observadas maiores oscilações e distorções, de modo que esses

resultados devem ser considerados com cautela em uma eventual determinação da capacitância de dupla camada (Cdl).

Figura 15: Voltamogramas cíclicos da amostra bruta de $Ni(OH)_2$.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos da amostra tratada de $Ni(OH)_2$.

Em conjunto, os resultados de LSV, Tafel, EIS e CV indicam que o tratamento do $Ni(OH)_2$, embora tenha promovido redução do tamanho aparente dos domínios cristalinos, não resultou em melhoria de sua atividade eletrocatalítica para a OER. A aglomeração das partículas, a acessibilidade limitada da superfície e a conectividade elétrica entre as partículas podem ter contribuído para esse comportamento.

$Co(OH)_2$

As curvas de polarização das amostras de $Co(OH)_2$ bruta e tratada são apresentadas nas Figuras 17 e 18. A amostra bruta atingiu aproximadamente 320 mA cm^{-2}, apresentando sobrepotenciais de 303, 351, 374, 395 e 406 mV para densidades de corrente de 10, 50, 100, 200 e 300 mA cm^{-2}, respectivamente.

Figura 17: LSV da amostra bruta de $Co(OH)_2$.

Figura 18: LSV da amostra tratada de $Co(OH)_2$.

A amostra $Co(OH)_2$-NF atingiu aproximadamente 225 mA cm^{-2}. Para densidades de corrente de 50, 100 e 200 mA cm^{-2}, foram obtidos sobrepotenciais de 359, 394 e 425 mV, respectivamente, superiores aos valores da amostra bruta em 8, 20 e 30 mV. A densidade de 300 mA cm^{-2} não foi alcançada pela amostra tratada.

Figura 19: Sobrepotenciais da amostra bruta de $Co(OH)_2$.

Figura 20: Sobrepotenciais da amostra tratada de $Co(OH)_2$.

Em 10 mA cm^{-2}, a amostra tratada apresentou um sobrepotencial aparente de 162 mV. Entretanto, esse valor foi alcançado antes da região de crescimento acentuado da corrente atribuída à OER e fora do intervalo utilizado para o ajuste de Tafel. Dessa forma, a corrente observada nesse potencial pode conter contribuição de um processo de oxidação anterior à OER, possivelmente associado a espécies de cobalto, e esse sobrepotencial não foi interpretado como evidência de maior atividade eletrocatalítica para a evolução de oxigênio.

As inclinações de Tafel foram de 70,98 mV dec^{-1} para a amostra bruta, com R^2 = 0,99932, e de 118,94 mV dec^{-1} para a amostra tratada, com R^2 = 0,99929. Para a amostra $Co(OH)_2$-NF, o ajuste foi realizado acima de aproximadamente 22 mA cm^{-2}, evitando a região associada ao processo pré-OER. O aumento da inclinação de Tafel após o tratamento indica uma cinética aparente menos favorável para a reação de evolução de oxigênio.

Figura 21: Curva de Tafel da amostra bruta de $Co(OH)_2$.

Figura 22: Curva de Tafel da amostra tratada de $Co(OH)_2$.

Na análise de EIS, a amostra bruta apresentou Rs = 0,8168 Ω, Rct = 17,46 Ω, Q = 0,3931 $S \cdot s^n$ e n = 0,8563, enquanto a amostra tratada apresentou Rs = 0,6517 Ω, Rct = 20,8 Ω, Q = 0,6295 $S \cdot s^n$ e n = 0,6345. O aumento de aproximadamente 19% em Rct indica uma transferência eletrônica ligeiramente menos favorável após o tratamento, enquanto a redução do parâmetro n evidencia maior afastamento do comportamento capacitivo ideal.

Figura 23: EIS da amostra bruta de $Co(OH)_2$.

Figura 24: EIS da amostra tratada de $Co(OH)_2$.

Como os espectros apresentaram contribuições não descritas pelo circuito equivalente simples e o arco da amostra tratada não foi completamente registrado, os valores obtidos para Rct foram considerados aparentes e devem ser interpretados com cautela.

Nos voltamogramas cíclicos, a densidade de corrente aumentou com a velocidade de varredura para ambas as amostras. O $Co(OH)_2$ bruto apresentou maior equilíbrio entre os ramos anódico e catódico, enquanto a amostra tratada exibiu maior assimetria e contribuição anódica mesmo em baixas velocidades de varredura. Esse comportamento indica que a corrente observada na janela de potencial analisada não está associada exclusivamente ao carregamento da dupla camada, podendo incluir contribuição faradaica relacionada ao processo de oxidação pré-OER observado nas curvas de LSV. Por esse motivo, uma eventual capacitância obtida para a amostra tratada deve ser interpretada como uma capacitância aparente.

Figura 25: Voltamogramas cíclicos da amostra bruta de $Co(OH)_2$.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos da amostra tratada de $Co(OH)_2$.

Em conjunto, os resultados eletroquímicos indicam que o tratamento não promoveu melhoria da atividade do $Co(OH)_2$ para a OER. A amostra tratada apresentou maiores sobrepotenciais na região efetivamente associada à evolução de oxigênio, maior inclinação de Tafel e maior resistência aparente à transferência de carga. Dessa forma, embora o processamento tenha reduzido os domínios cristalinos e produzido indícios morfológicos de estruturas foliformes, mais evidentes para o $Co(OH)_2$, essas alterações estruturais e morfológicas não se traduziram em melhoria do desempenho eletrocatalítico.

Conclusão

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos dos tratamentos de redução de tamanho sobre as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$. Os resultados de DRX indicaram que as principais características cristalinas dos materiais foram preservadas após o processamento. Para o $Ni(OH)_2$, o tamanho aparente médio de

cristalito diminuiu de 9,269 ± 3,938 nm para 5,149 ± 0,990 nm, correspondendo a uma redução de aproximadamente 44%. Para o $Co(OH)_2$, a comparação entre reflexões equivalentes indicou uma redução de cerca de 33% nos domínios cristalinos, embora a identificação da fase e a interpretação da média global permaneçam sujeitas a incertezas.

As imagens de MEV mostraram que o $Co(OH)_2$ tratado apresentou estruturas lamelares finas, sobrepostas e interconectadas, constituindo os indícios morfológicos mais favoráveis à formação de estruturas semelhantes a nanofolhas. Para o $Ni(OH)_2$ tratado, foram observadas predominantemente placas mais espessas e aglomeradas, possivelmente associadas ao reempilhamento das estruturas durante o processamento ou a secagem. Dessa forma, não foi possível confirmar de maneira definitiva a formação de nanofolhas isoladas em nenhuma das amostras, embora a redução dos domínios cristalinos tenha sido evidenciada pelas análises de DRX.

Os resultados eletroquímicos mostraram que, nas condições avaliadas, os materiais tratados apresentaram desempenho inferior para a reação de evolução de oxigênio. A inclinação de Tafel do $Ni(OH)_2$ aumentou de aproximadamente 62 para 137 mV dec^{-1} após o tratamento, enquanto para o $Co(OH)_2$ aumentou de aproximadamente 71 para 119 mV dec^{-1}, indicando uma cinética aparente menos favorável. As medidas de impedância também mostraram aumento da resistência aparente à transferência de carga após o tratamento, especialmente para o $Ni(OH)_2$. Além disso, o baixo sobrepotencial aparente observado para o $Co(OH)_2$ tratado em baixa densidade de corrente não foi associado diretamente à OER, devido à possível contribuição de processos de oxidação anteriores ao início predominante da evolução de oxigênio.

Conclui-se, portanto, que os tratamentos empregados foram capazes de reduzir os domínios cristalinos e promover modificações morfológicas nos materiais, com indícios mais evidentes de estruturas foliformes para o $Co(OH)_2$. Entretanto, essas alterações não resultaram em melhoria da atividade eletrocatalítica para a OER. Fatores como aglomeração, reempilhamento das estruturas lamelares, acessibilidade limitada da superfície e conectividade elétrica insuficiente entre as partículas podem ter contribuído para o desempenho observado. Análises complementares, como microscopia eletrônica de transmissão ou microscopia de força atômica, poderão auxiliar na determinação direta da espessura das estruturas e na avaliação mais precisa dos efeitos do processamento, contribuindo para a otimização de futuros tratamentos.

Referências

[1]Patil S.A. et al. Flexible micro-supercapacitors with high-energy-density Ni(OH)2 nanosheet: A scalable approach for enhanced volumetric performance. Journal of Energy Storage, Volume 121, 15 June 2025, 116526. https://doi.org/10.1016/j.est.2025.116526

[2]Lukatskaya, M. R. et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. Science, v. 341, p. 1502–1505, 2013.

[3]Liu, M.; Yan, C.; Zhang, Y. Fabrication of Nb_2O_5 nanosheets for high-rate lithium ion storage applications. Scientific Reports, v. 5, 8326, 2015.

[4]Song, F.; Hu, X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. Nature Communications, v. 5, 4477, 2014.

[5]Bareiß, K.; de la Rua, C.; Möckl, M.; Hamacher, T. Life cycle assessment of hydrogen from proton exchange membrane water electrolysis in future energy systems. Applied Energy, v. 237, p. 862–872, 2019.

[6]Man, I. C. et al. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. ChemCatChem, v. 3, p. 1159–1165, 2011.

[7]McCrory, C. C. L. et al. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. Journal of the American Chemical Society, v. 137, p. 4347–4357, 2015.

[8]Richardson, I. G. The importance of proper crystal-chemical and geometrical reasoning demonstrated using layered single and double hydroxides. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, v. 69, p. 150–162, 2013.

[9]Harvey, A. et al. Production of $Ni(OH)_2$ nanosheets by liquid phase exfoliation: from optical properties to electrochemical applications. Journal of Materials Chemistry A, v. 4, p. 11046–11059, 2016.

[10]Jash, P.; Paul, A. Selective synthesis of single layer translucent cobalt hydroxide for the efficient oxygen evolution reaction. Chemical Communications, v. 55, p. 2230–2233, 2019.

[11]McAteer, D. et al. Liquid exfoliated $Co(OH)_2$ nanosheets as low-cost, yet high-performance, catalysts for the oxygen evolution reaction. Advanced Energy Materials, v. 8, 1702965, 2018.

[12]Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, p. 98–100, 1918.

[13]McEwen, R. S. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides. The Journal of Physical Chemistry, v. 75, p. 1782–1789, 1971.

[14]Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode—I. Über das Nickel(II)-Hydroxidhydrat. Electrochimica Acta, v. 11, p. 1079–1087, 1966.

Anexos



Figura 1: Difratograma da amostra bruta de N i(OH)2

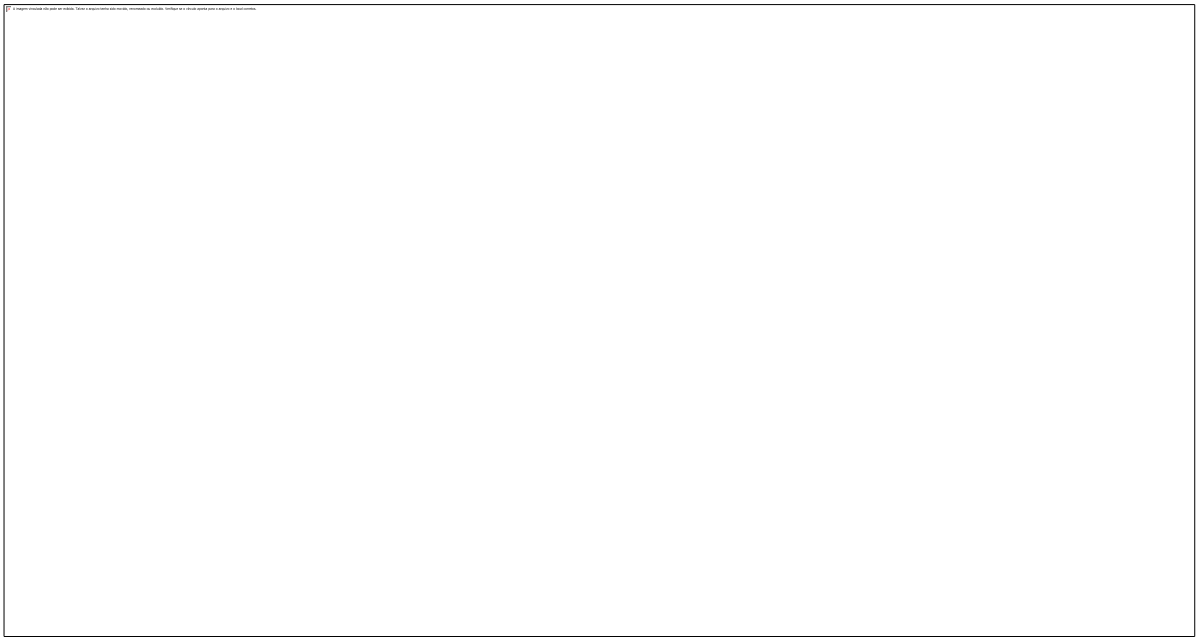


Figura 2: Difratograma da amostra tratada de N i(OH)2



Figura 3: Difratograma da amostra bruta de Co(OH)2.

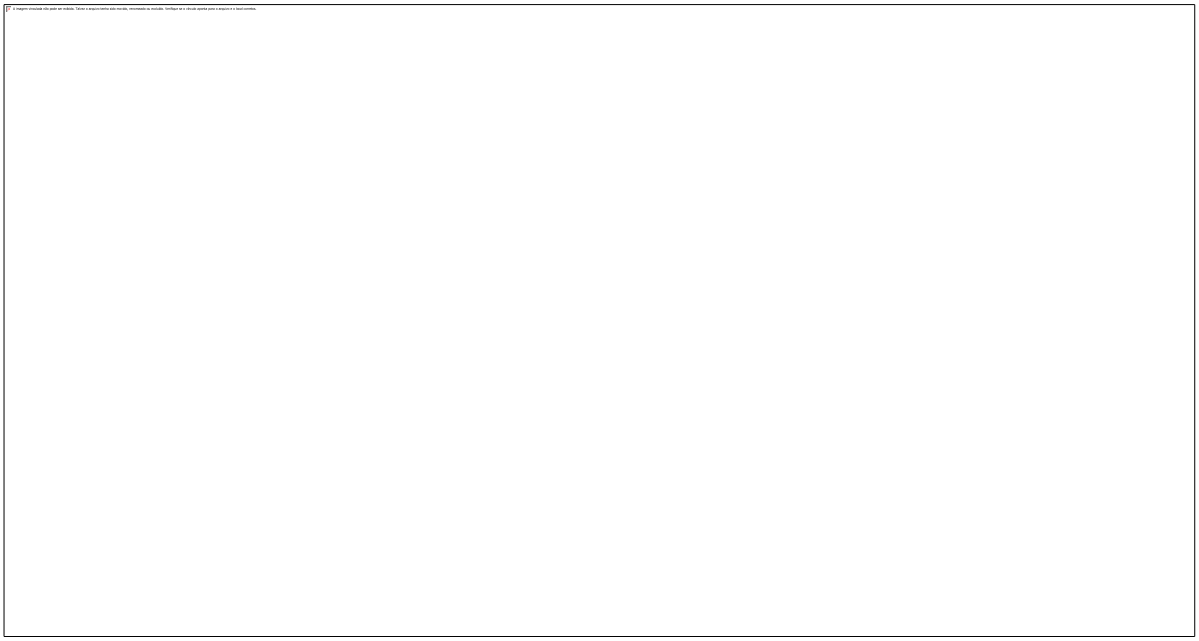


Figura 4: Difratograma da amostra tratada de Co(OH)2.

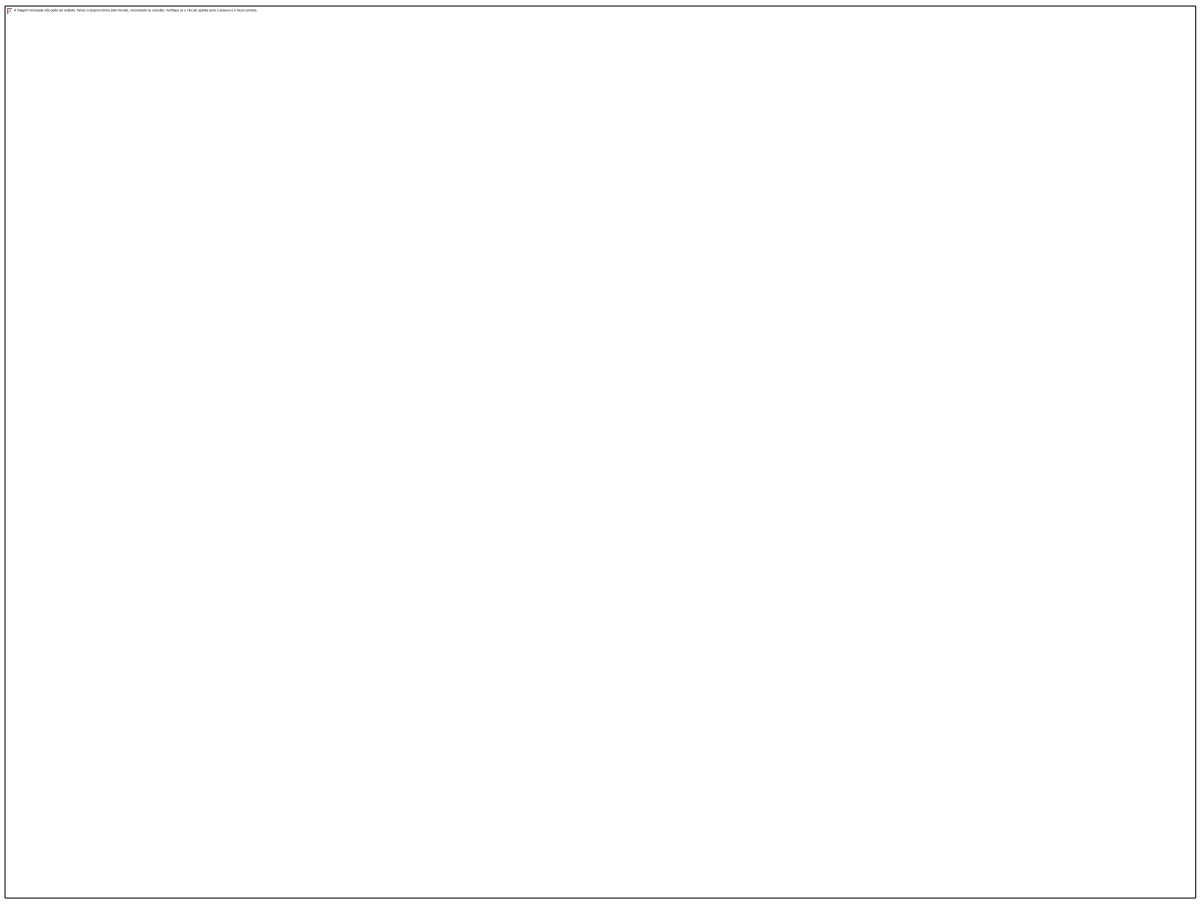


Figura 5: MEV da amostra processada de N i(OH)2.

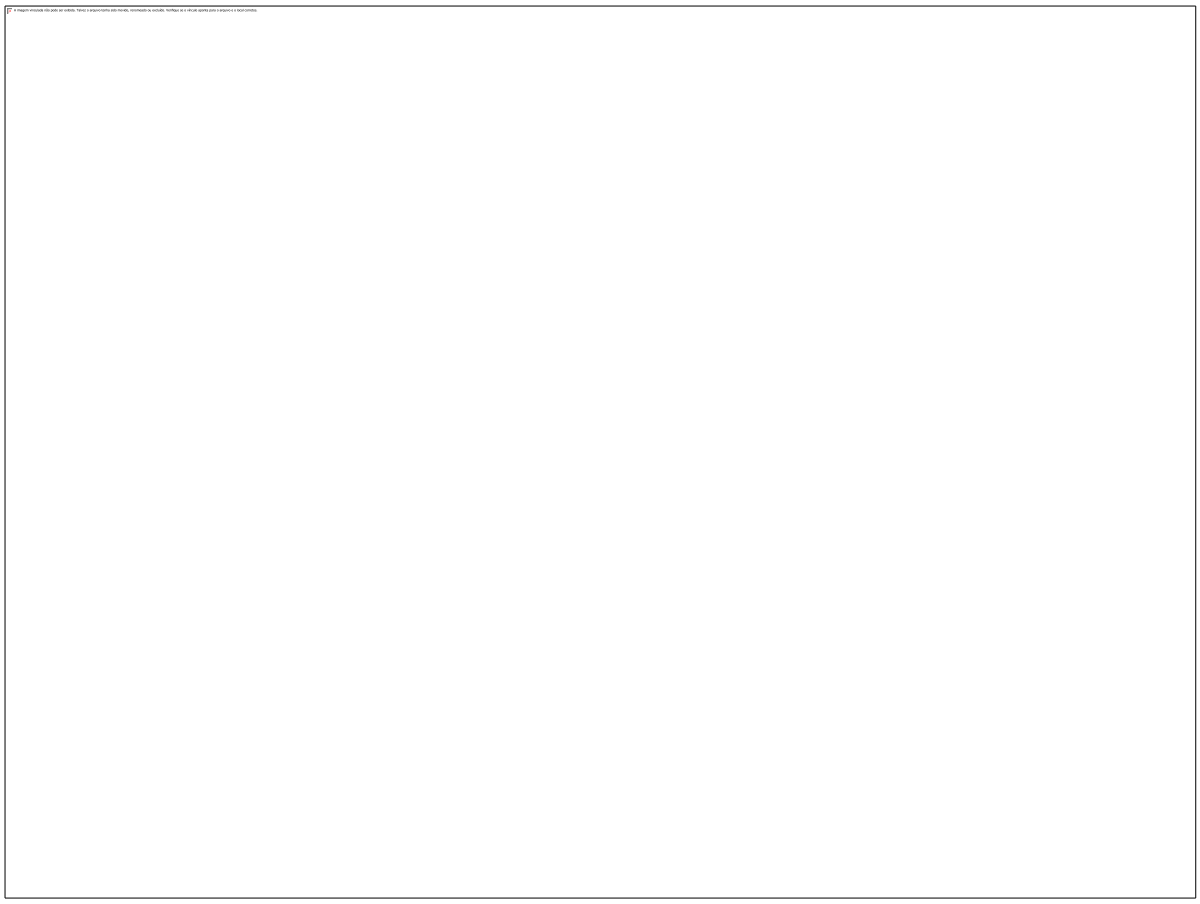


Figura 6: MEV da amostra processada de Co(OH)2

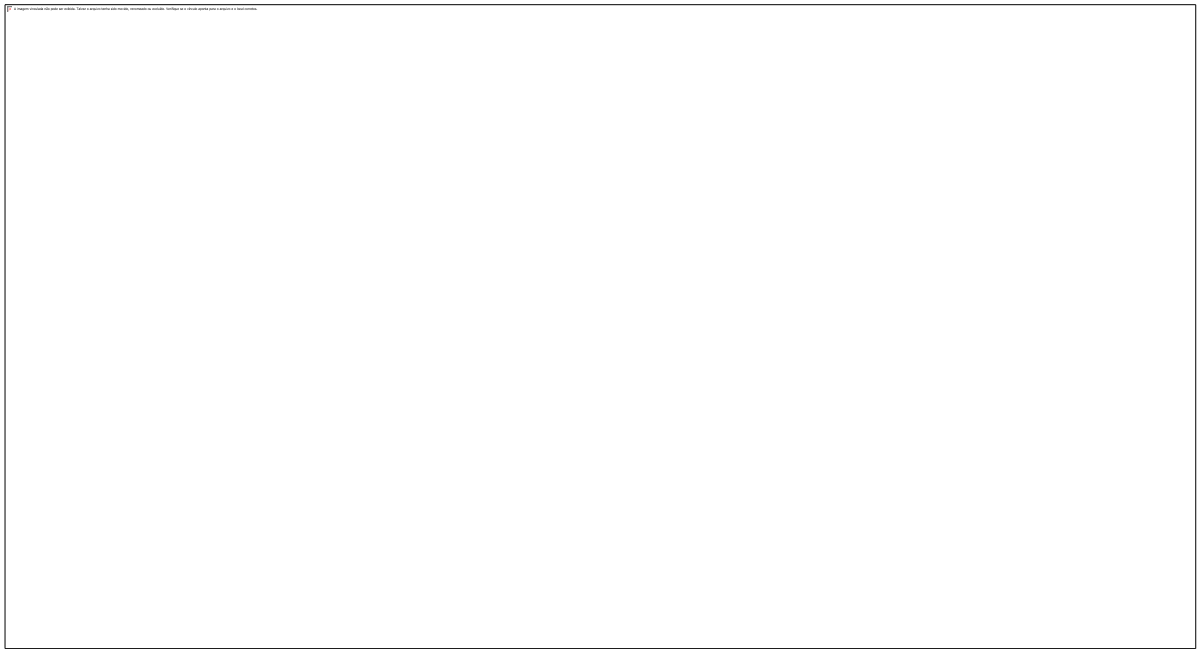


Figura 7: LSV da amostra bruta de N i(OH)2.

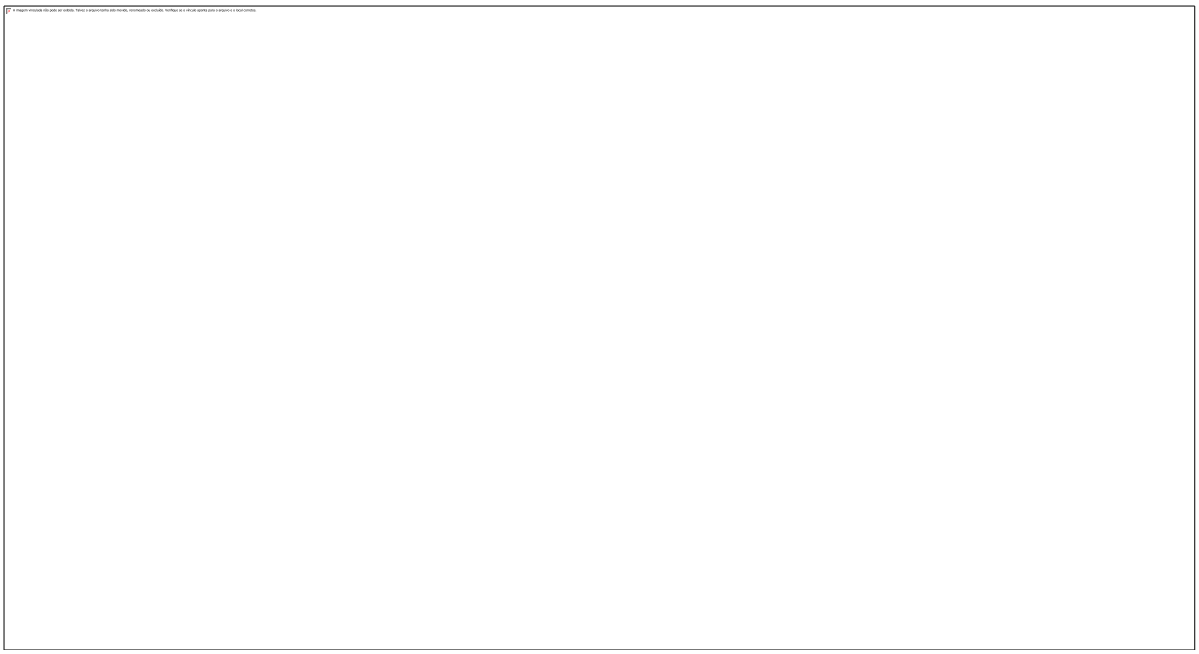


Figura 8: LSV da amostra tratada de N i(OH)2.



Figura 9: Sobrepotenciais da amostra bruta de N i(OH)2.



Figura 10: Sobrepotencial da amostra tratada de N i(OH)2



Figura 11: Curva de Tafel da amostra bruta de N i(OH)2.



Figura 12: Curva de Tafel da amostra tratada de N i(OH)2.

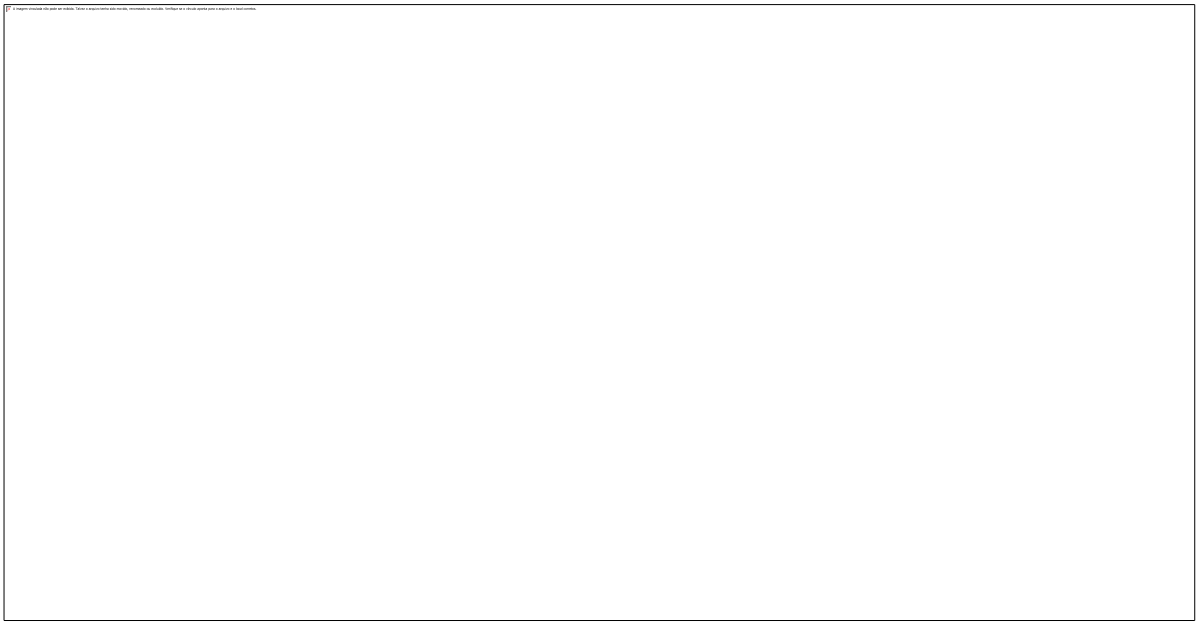


Figura 13: EIS da amostra bruta de N i(OH)2.



Figura 14: EIS da amostra tratada de N i(OH)2.

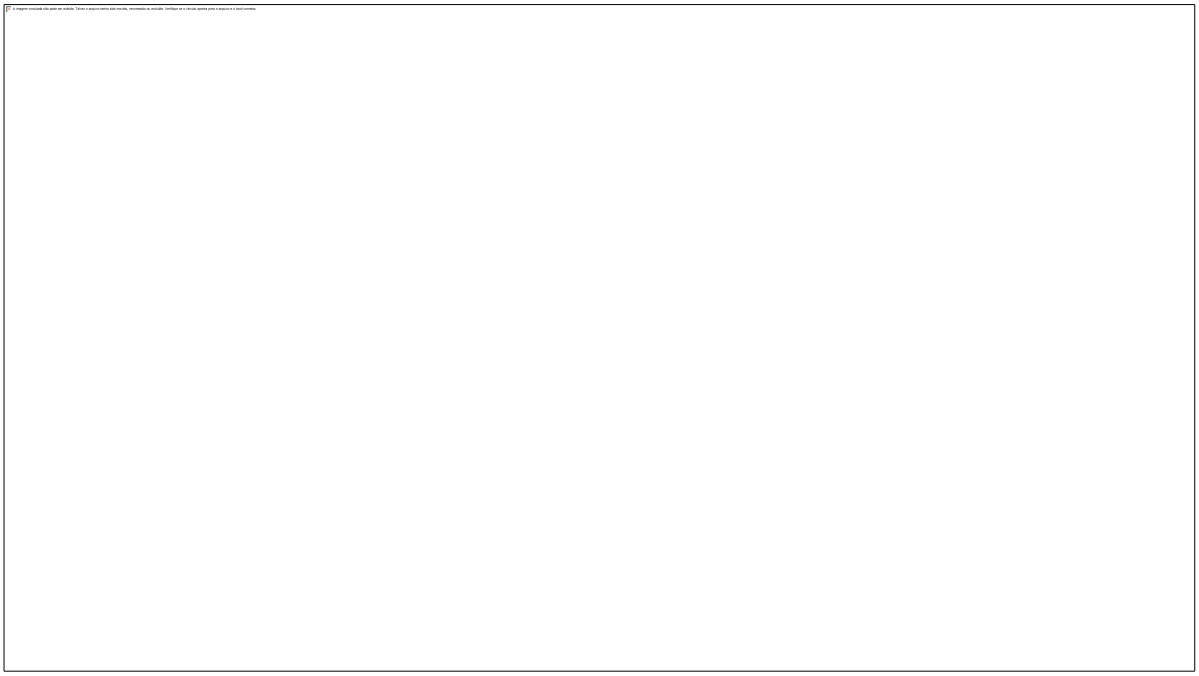


Figura 15: Voltamogramas c?ıclicos da amostra bruta de N i(OH)2.

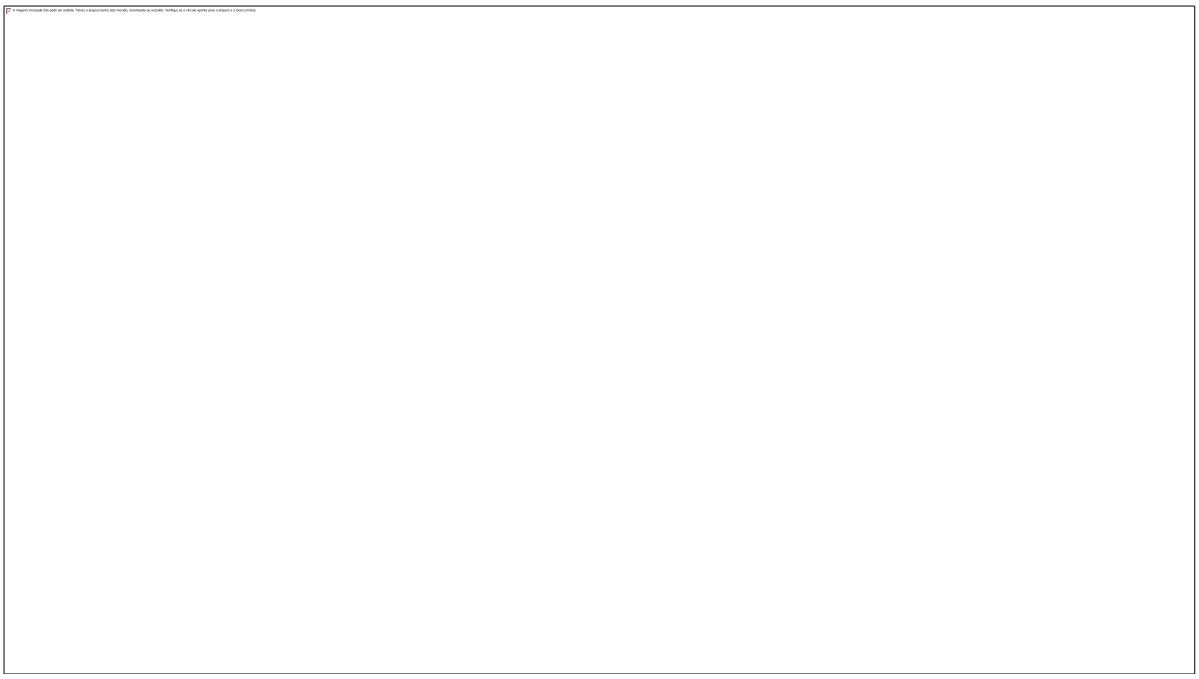


Figura 16: Voltamogramas c?ıclicos da amostra tratada de N i(OH)2



Figura 17: LSV da amostra bruta de Co(OH)2.

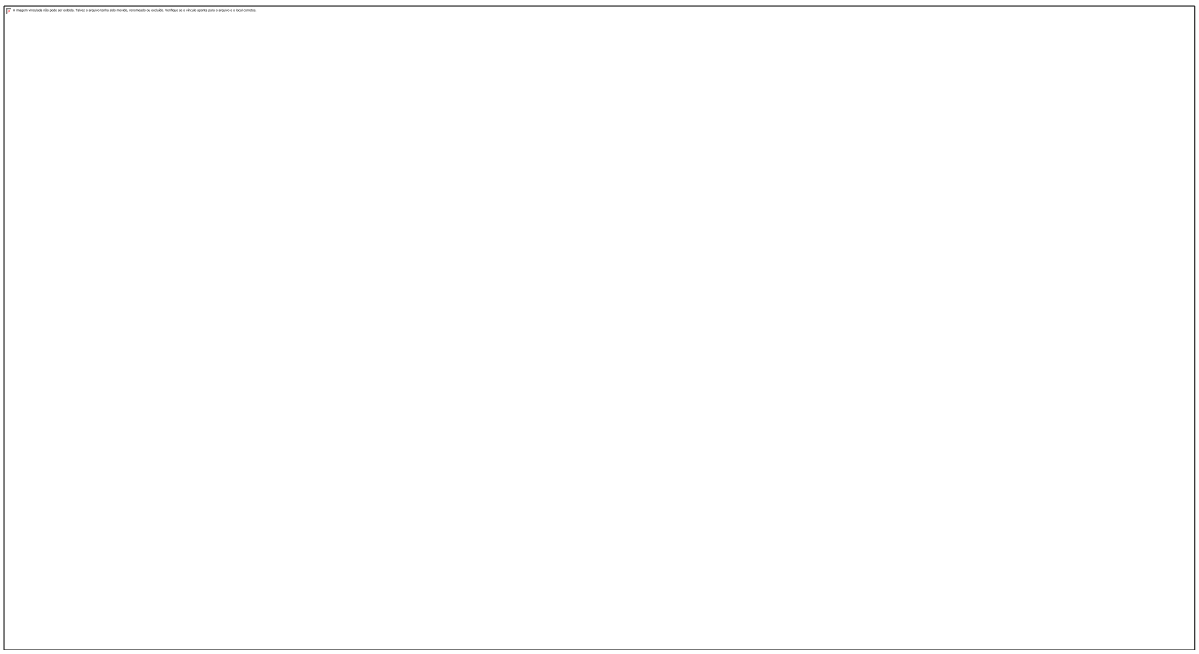


Figura 18: LSV da amostra tratada de Co(OH)2.



Figura 19: Sobrepotenciais da amostra bruta de Co(OH)2



Figura 20: Sobrepotenciais da amostra tratada de Co(OH)2.



Figura 21: Curva de Tafel da amostra bruta de Co(OH)2

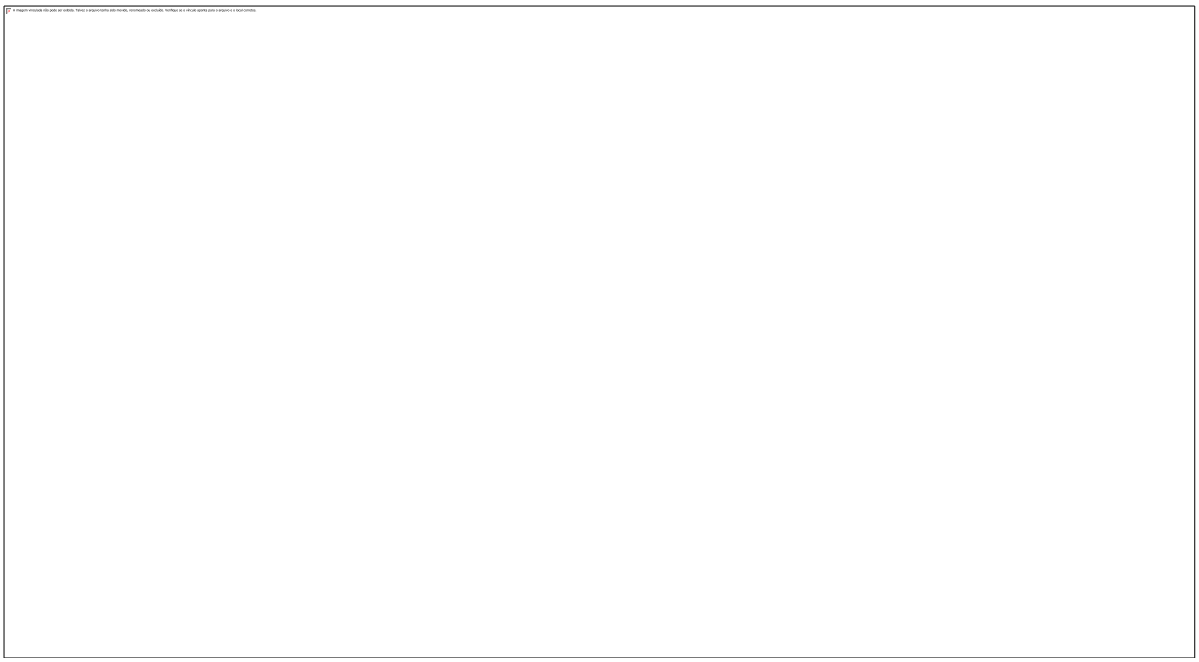


Figura 22: Curva de Tafel da amostra tratada de Co(OH)2.

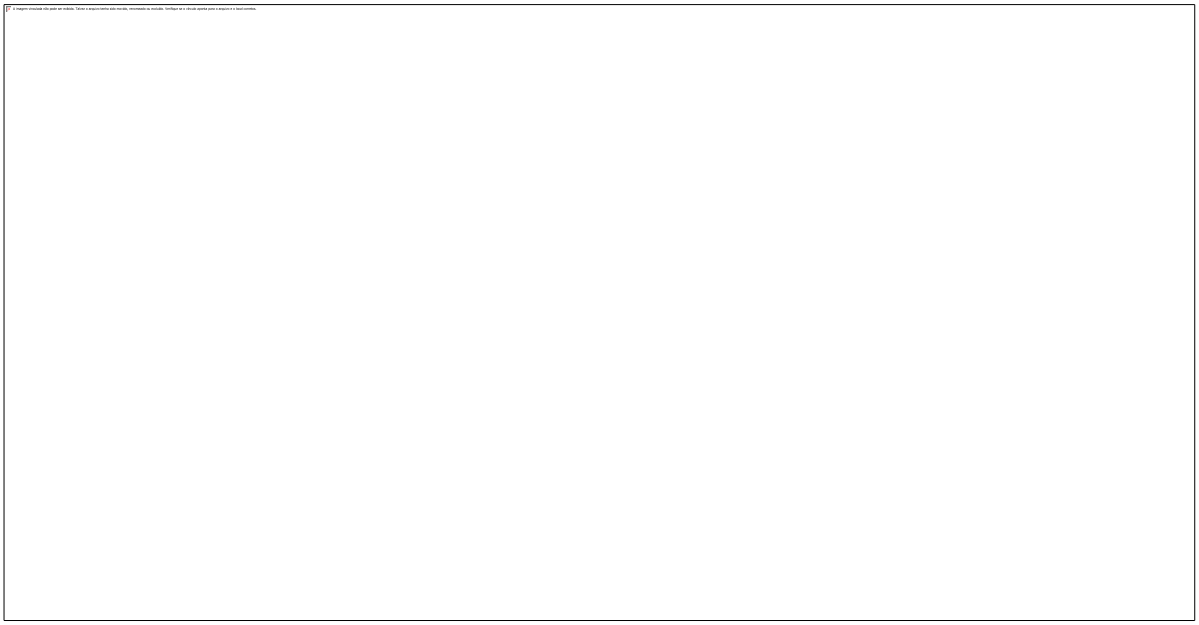


Figura 23: EIS da amostra bruta de Co(OH)2.



Figura 24: EIS da amostra tratada de Co(OH)2.

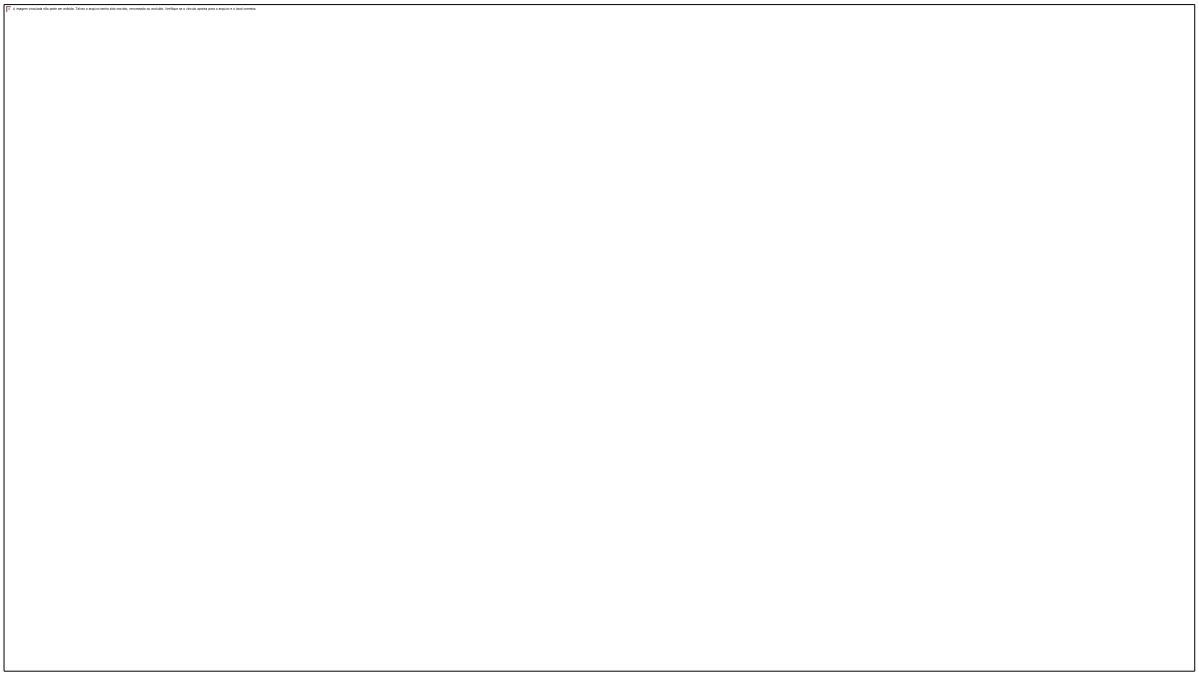


Figura 25: Voltamogramas c?ıclicos da amostra bruta de Co(OH)2.



Figura 26: Voltamogramas c?ıclicos da amostra tratada de Co(OH)2

CÓDIGO: ET0169

AUTOR: LUIZ GABRIEL FRAGA SALVADOR

ORIENTADOR: BRUNO LEONARDO CANTO MARTINS

TÍTULO: Automação da medição de Larguras Equivalentes em espectros de alta resolução: Integração ao código AutoTurbo

Resumo

Um dos principais desafios da astrofísica moderna é determinar abundâncias químicas e parâmetros atmosféricos estelares de forma precisa. Para que isso seja possível, é necessário determinar as medidas de Larguras Equivalentes das linhas espectrais, processo este que é tradicionalmente realizado de forma de forma manual ou semiautomática pela comunidade científica. Diante disso, perante a crescente demanda de análise de grandes volumes de espectros, o presente trabalho possui o principal objetivo de automatizar este processo de medição das LE's em espectros ópticos e no infravermelho próximo, integrando os códigos DAOSPEC (Pancino & Stetson 2004) e ARES (Sousa et al. 2007) na ferramenta Autoturbo.

Palavras-chave: Automação. Larguras Equivalentes. Autoturbo. Parâmetros Físicos.

TITLE: Automation of Equivalent Width measurement in high-resolution spectra: Integration into the AutoTurbo code

Abstract

One of the major challenges in modern astrophysics is the precise determination of chemical abundances and stellar atmospheric parameters. Achieving this requires measuring the equivalent widths of spectral lines—a process traditionally carried out manually or semi-automatically by the scientific community. Given the growing demand for analyzing large volumes of spectra, the primary objective of this work is to automate the process of measuring equivalent widths in optical and near-infrared spectra by integrating the DAOSPEC (Pancino & Stetson 2004) and ARES (Sousa et al. 2007) codes into the Autoturbo tool.

Keywords: Automation. Equivalent widths. Auto-Turbo. Physical parameters.

Introdução

O Autoturbo, a principal ferramenta computacional utilizada neste trabalho, é um programa desenvolvido pelo nosso grupo que determina automaticamente parâmetros atmosféricos e abundâncias químicas estelares. Para que seja possível realizar essa tarefa, o programa precisa das medidas de Largura Equivalente das linhas espectrais.

A largura equivalente (LE) está associada à intensidade de uma linha espectral. Em um gráfico de intensidade versus comprimento de onda, ela é definida como sendo a largura de um retângulo cuja área é igual à área ocupada pela linha formada por um elemento qualquer. Veja a figura 1.

No contexto deste trabalho, analisamos linhas espectrais de Fe I e Fe II de duas amostras de estrelas do aglomerado NGC 2972: NGC 2972 11 e NGC 2972 3. Dessa forma, com as medidas das Larguras Equivalentes, é possível determinar as abundâncias destes elementos para as estrelas em análise e, por sua vez, os parâmetros atmosféricos de interesse: temperatura efetiva, velocidade de microturbulência, gravidade superficial e metalicidade.

Metodologia

O primeiro passo do nosso trabalho foi coletar os espectros de alta resolução das estrelas na base pública do Eso Data Archive. Para medir as larguras equivalentes das linhas espectrais de forma automática, foram integrados dois programas ao Autoturbo: DAOSPEC (Stetson & Pancino 2004) e ARES (Sousa et al. 2007).

Segundo os autores, o DAOSPEC é um código Fortran para medir larguras equivalentes de linhas de absorção em espectros estelares com mínima intervenção humana. Ele opera com arquivos padrão no formato FITS e foi projetado para uso com espectros de alta resolução (R > 15.000) e alta relação sinal-ruído (S/N > 30) que tenham sido reamostrados em uma escala linear de comprimento de onda.

O ARES (Automatic Routine for line Equivalent widths in stellar Spectra) é um programa de computador em C++ criado para medir de forma automática a largura equivalente (equivalent width ou EW) de linhas de absorção em espectros estelares de alta resolução. Ele simula e automatiza o processo manual que os astrônomos realizavam em softwares interativos tradicionais.

Nestes dois algoritmos, as larguras equivalentes são medidas ajustando-se um perfil gaussiano ao perfil da linha, tomando-se o contínuo como referência. Com as medidas das LE's, foi possível calcular as abundâncias químicas para as linhas de Fe I e Fe II utilizando a ferramenta Turbospectrum (Alvarez & Plez 1998). A partir das abundâncias calculadas, foi possível obter a medida de cada um dos parâmetros atmosféricos para as estrelas da nossa amostra.

A temperatura efetiva de uma estrela é a temperatura de um emissor perfeito teórico (um "corpo negro") que possui a mesma área de superfície e a mesma emissão total de luz que a estrela. Para o cálculo desse parâmetro analisamos 92 linhas de Fe I, impondo um equilíbrio de excitação entre estas linhas, dado que Fe I possui um maior número de linhas em um espectro observado. Como as abundâncias medidas para cada linha de Fe I devem ser independentes do potencial de excitação, verificamos a existência de

alguma tendência em um gráfico de log ϵ(Fe I) (abundância de Fe I) em função de X_exc (potencial de excitação). A temperatura efetiva é determinada quando a inclinação da reta de regressão está próxima de zero.

A velocidade de microturbulência é um parâmetro físico não térmico usado na astrofísica para descrever pequenos movimentos caóticos ou randômicos do gás na fotosfera de uma estrela, cujas escalas espaciais são menores que o caminho livre médio dos fótons. Ela é obtida de forma muito semelhante à temperatura efetiva, também com base nas linhas de Fe I. Nesse caso, impomos que a abundância do Fe seja igual para as linhas fracas, moderadas e intensas, verificando a existência de alguma tendência em um diagrama que relaciona log ϵ(Fe I) versus log(LE/ λ), o logaritmo da razão entre a intensidade equivalente da linha e o comprimento de onda.

A gravidade superficial é, como o próprio nome sugere, a intensidade gravitacional na superfície de uma estrela. A medida desse parâmetro é obtida por meio do equilíbrio de ionização entre as linhas de Fe I e Fe II. O equilíbrio é atingido somente quando ambas as quantidades se igualam.

Por último, a metalicidade de uma estrela é definida como a medida da quantidade de elementos químicos mais pesados que o hidrogênio e o hélio presentes em sua composição. Ela é obtida a partir da intersecção com o eixo das ordenadas no diagrama da temperatura efetiva.

Resultados e Discussões

Com a integração dos códigos DAOSPEC e ARES ao código AutoTurbo para a automação da medição de Larguras Equivalentes, o código foi capaz de determinar de forma precisa as medidas das LE's. Nesta seção, são apresentados na tabela anexada as medidas de cada parâmetro atmosférico para as duas estrelas. Os parâmetros de temperatura e gravidade estão de acordo com o estágio evolutivo dessas estrelas no diagrama HR. Os valores da velocidade de microturbulência e da metalicidade estão de acordo com o valor do site WEBDA, considerando o erro das medidas. Este acordo indica que as medidas dos parâmetros feitas como o nosso programa estão em acordo com os valores da literatura, indicando que o nosso procedimento está correto.

Conclusão

Neste trabalho de pesquisa, focamos em integrar na ferramenta Autoturbo os códigos DAOSPEC e ARES com o objetivo de determinar de forma automática os três parâmetros atmosféricos fundamentais. Determinamos a temperatura efetiva, gravidade superficial e metalicidade, assim como os erros associados a estas medidas.

Referências

1. Alvarez, R., & Plez, B. 1998, A&A, 330, 1109 2. Canto Martins, B. L., Lebre, A., de Laverny, P. et al. 2006, A&A, 451, 993 3. Canto Martins, B. L. 2007, Tese de

Doutorado, UFRN 4. Canto Martins, B. L. et al. 2007, IJMPD, 16, 391 5. Canto Martins, B. L. et al. 2011, A&A, 527, A234 6. da Silva, L., Girardi, L., Pasquini, L., et al. 2006, A&A, 458, 609 7. Doyon, R. et al. 2025, The Messenger, vol. 194, 13 8. Fuhrmann, K., Pfeiffer, M. J., Bernkopf, J. 1997, A&A, 326, 1081 9. Gonzalez, G., & Lambert, D. L. 1996, AJ, 111, 424 10. Gonzalez, G., Laws, C., Tyagi, S., Reddy, B. E. 2001, AJ, 121, 432 11. Gustafsson, B., Edvardsson, B., Eriksson, K., et al. 2008, A&A, 486, 951 12. Hinkle, K., Wallace, L., Valenti, J., Harmer, D. 2000, Visible and Near Infrared Atlas of the Arcturus Spectrum 3727-9300Å, ASP 13. Smith, M. J. & Geach, J. E. 2023, RSOS, 1021454 14. Pancino, E., & Stetson, P. 2004, em preparação 15. Prochaska, J. X., et al. 2000, AJ, 120, 2513 16. Randich, S., Sestito, P., Primas, F., et al. 2006, A&A, 450, 557 17. Sato, B., Ando, H., Kambe, E., et al. 2003, ApJ, 597, L157 18. Santos, N. C., Israelian, G., & Mayor, M. 2004, A&A, 415, 1153 19. Sousa, S. G. et al. 2007, A&A, 469, 783 20. Tautvaišien, G., Edvardsson, B., Tuominen, I., Ilyin, I. 2000, A&A, 360, 499 21. Ivezic, Z., Connolly, A. J., VanderPlas, J. T., Gray, A. 2019, Statistics, Data Mining, and Machine Learning in Astronomy: A Practical Python Guide for the Analysis of Survey Data, Updated Edition, Princeton University Press

Anexos

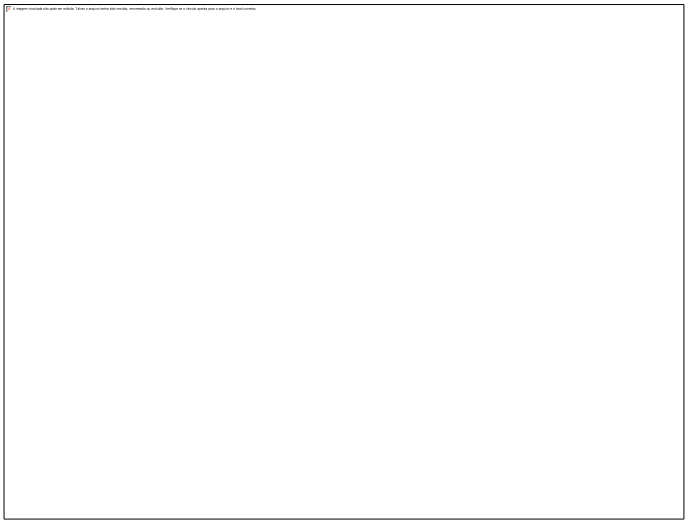


Figura 1: Largura Equivalente.



Tabela 1: Medida dos parâmetros atmosféricos para NGC 2972 11 e NGC 2972 3.

CÓDIGO: ET0171

AUTOR: MARCELO LACERDA DE CASTRO RIBEIRO

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: Desenvolvimento de ferramenta computacional integrada para análise estatística e modelagem por machine learning de propriedades topológicas em zeólitas

Resumo

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos caracterizados por estruturas microporosas formadas por canais e cavidades interconectados, cujas características estão diretamente relacionadas às suas propriedades e aplicações. Nesse contexto, este trabalho apresenta o desenvolvimento do ZeoLytics, uma ferramenta computacional integrada para processamento, organização e análise de dados estruturais e topológicos de zeólitas, com ênfase em estruturas de sílica pura (SiO_2). Desenvolvido em Python, o software possui uma interface gráfica que integra diferentes etapas de análise, incluindo a interoperabilidade com o Zeo++, a extração de descritores a partir de arquivos CIF e a leitura e visualização tridimensional de arquivos CUBE por meio de isosuperfícies. Os descritores estruturais e locais foram obtidos com a biblioteca Pymatgen e organizados com Pandas, enquanto o processamento e a representação dos arquivos CUBE utilizaram NumPy, Plotly e Scikit-Image. Testes realizados com aproximadamente 200 estruturas da International Zeolite Association demonstraram a capacidade do software de processar arquivos individualmente ou em batelada, extrair e organizar descritores e representar o espaço poroso. Os resultados evidenciam o potencial do ZeoLytics para sistematizar a análise computacional de estruturas zeolíticas. Como perspectiva, pretende-se incorporar modelos de machine learning para a predição do band gap a partir dos descritores obtidos.

Palavras-chave: Zeólitas. Software. Descritores. Machine learning. Band gap. GUI.

TITLE: ZeoLytics v2: integrated computational tool for statistical analysis and machine learning modeling of topological properties in zeolites.

Abstract

Zeolites are crystalline aluminosilicates characterized by microporous structures composed of interconnected channels and cavities, whose structural features are directly related to their properties and applications. In this context, this work presents the

development of ZeoLytics, an integrated computational tool for processing, organizing, and analyzing structural and topological data of zeolites, with emphasis on pure silica (SiO_2) structures. Developed in Python, the software provides a graphical interface that integrates different analysis steps, including interoperability with Zeo++, extraction of structural descriptors from CIF files, and three-dimensional reading and visualization of CUBE files through isosurfaces. Structural and local descriptors were obtained using the Pymatgen library and organized with Pandas, while CUBE file processing and visualization employed NumPy, Plotly, and Scikit-Image. Tests performed with approximately 200 structures from the International Zeolite Association demonstrated the software's ability to process files individually or in batches, extract and organize descriptors, and represent the porous space. The results demonstrate the potential of ZeoLytics to systematize the computational analysis of zeolitic structures. As a future perspective, the incorporation of machine learning models for band gap prediction based on the obtained descriptors is proposed.

Keywords: Zeolites. Software. Descriptors. Machine learning. Band gap. GUI.

Introdução

As zeólitas são materiais inorgânicos classificados como aluminossilicatos cristalinos, caracterizados por estruturas microporosas constituídas por canais e cavidades interconectados (Parmar et al., 2025; Koohsaryan e Anbia, 2016). Atualmente, mais de 250 estruturas zeolíticas de diferentes topologias são reconhecidas, sendo suas redes formadas, em sua configuração mais simples, por unidades tetraédricas de [SiO_4]. Apesar dessa diversidade, apenas uma parcela das topologias conhecidas foi sintetizada na forma de zeólitas de sílica pura (SiO_2) (Evans e Coudert, 2017). A diversidade estrutural das zeólitas pode ser descrita por propriedades geométricas e topológicas relacionadas à organização de seus poros. Quando representadas de forma quantitativa e qualitativa, essas propriedades são denominadas descritores, obtidos por abordagens teóricas, experimentais ou computacionais, permitindo a caracterização dos materiais e a correlação entre características estruturais e propriedades (Göltl et al., 2017; Kim e Min, 2022). Entre os principais descritores estão o volume de poro, a área superficial específica e as dimensões e geometrias de canais e janelas, relevantes para a classificação das topologias e aplicações envolvendo adsorção, difusão molecular, separação de gases e propriedades mecânicas (Evans e Coudert, 2017). A determinação ab initio das propriedades de zeólitas pode apresentar elevado custo computacional, especialmente quando envolve a otimização da estrutura cristalina. Métodos fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são amplamente empregados no estudo de propriedades eletrônicas, mas sua aplicação a muitas estruturas pode demandar recursos consideráveis (Evans e Coudert, 2017). Nesse contexto, técnicas de machine learning podem reduzir esse custo, possibilitando previsões rápidas e em larga escala a partir de bancos de dados estruturados e da relação entre propriedades e descritores estruturais (Evans e Coudert, 2017). A determinação de características topológicas, como volume de poro e área superficial, é fundamental para compreender o comportamento e as aplicações dos materiais porosos. Ferramentas como o BIOVIA Materials Studio e o Zeo++ (Willems et al., 2021) permitem calcular essas propriedades a partir de informações cristalográficas. O Zeo++, em particular, possibilita analisar estruturas porosas e gerar arquivos para representar regiões acessíveis no interior dos poros. Entretanto, a ausência de uma interface gráfica

integrada e de recursos específicos para pós-processamento e organização dos dados pode dificultar a análise sistemática de grandes conjuntos de estruturas. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um software para automatizar a leitura e organização de descritores estruturais de sistemas cristalinos, com ênfase em zeólitas de sílica pura (SiO_2). A ferramenta utiliza estruturas da International Zeolite Association (IZA), possibilitando a obtenção e análise de descritores e sua utilização em modelos de previsão de propriedades. Também processa arquivos CUBE, permitindo representar os poros por isosuperfícies associadas às dimensões das moléculas de prova, e oferece uma interface de interoperabilidade com o Zeo++. Por fim, busca-se desenvolver um modelo preditivo para o band gap, utilizando descritores estruturais como variáveis de entrada e dados de cálculos DFT como referência para treinamento e avaliação.

Metodologia

2.1 Seleção das estruturas As estruturas cristalográficas das diferentes topologias de zeólitas, em formato CIF, foram obtidas a partir do banco de dados da International Zeolite Association (IZA). Inicialmente, os modelos foram analisados no software VESTA (Momma e Izumi, 2011), com o objetivo de avaliar a consistência dos parâmetros estruturais disponibilizados. 2.2 Cálculos de estrutura eletrônica ao nível DFT As geometrias das estruturas foram otimizadas por meio do programa CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2018), utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a representação dos orbitais atômicos, foram empregadas funções de base gaussianas do tipo TZVP (triple-zeta valence with polarization). A integração na Zona de Brillouin foi realizada por meio de uma malha de pontos k do tipo Monkhorst–Pack, definida individualmente para cada estrutura considerando seu grupo espacial e suas características de simetria. A adequação da malha foi avaliada por testes de convergência da energia total. O processo de relaxação estrutural foi conduzido até que a variação da energia total atingisse valores inferiores a 10^{-6} Hartree e as forças residuais sobre os átomos fossem menores que 0,0003 Hartree/Bohr. Após a otimização, foram gerados novos arquivos no formato CIF, correspondentes às geometrias relaxadas. Esses arquivos foram posteriormente empregados na determinação dos respectivos band gaps, uma vez que essa propriedade está diretamente relacionada à configuração geométrica da estrutura cristalina. 2.3 Descritores topológicos de poros A caracterização das propriedades relacionadas à porosidade foi realizada utilizando o software Zeo++, a partir dos arquivos cristalográficos em formato CIF. Os cálculos geraram arquivos CUBE contendo informações volumétricas e de acessibilidade referentes ao espaço poroso das estruturas. Para o tratamento e a análise desses arquivos, foi desenvolvido um módulo específico integrado ao software, possibilitando a leitura dos dados e a representação dos poros por meio de isosuperfícies. Para a construção das representações, adotou-se como referência o valor de 1,4 Å para a isosuperfície, correspondente ao raio de van der Waals do átomo de hélio. Esse parâmetro foi escolhido com base em sua utilização como referência em procedimentos experimentais de caracterização de porosidade, como a picnometria a hélio (Nguyen et al., 2019). 2.4 Descritores topológicos locais de estrutura A extração das informações estruturais a partir dos arquivos CIF foi realizada principalmente por meio da biblioteca Python Materials Genomics (Pymatgen) (Ong et al., 2013). Para isso, foram implementados submódulos específicos destinados ao cálculo de propriedades locais, utilizando funcionalidades previamente disponibilizadas pela biblioteca. Os descritores estruturais obtidos foram divididos em duas categorias. Os descritores locais

compreenderam os ângulos internos e externos dos poliedros, os ângulos das ligações Si-O-Si e as distâncias de ligação, para as quais foram determinadas as seguintes medidas estatísticas: valores máximo e mínimo, média aritmética, média geométrica, média harmônica, variância e desvio padrão. Os descritores estruturais, por sua vez, incluíram a massa, o volume e a densidade da célula unitária, além dos volumes dos poliedros. Para estes últimos, também foram calculados os valores máximo e mínimo, média aritmética, média geométrica, média harmônica, variância e desvio padrão. Por fim, foi desenvolvida uma interface gráfica de usuário (GUI) utilizando a biblioteca Tk/Tkinter, permitindo a seleção dos descritores que seriam empregados nos cálculos e facilitando a execução e o gerenciamento das análises realizadas. 2.5 Desenvolvimento do software ZeoLytics O software ZeoLytics foi desenvolvido com o objetivo de integrar, em uma única interface gráfica, diferentes etapas de processamento e análise de estruturas zeolíticas, facilitando a interação do usuário com os módulos implementados. A aplicação foi desenvolvida em Python e organizada inicialmente em três módulos principais: interoperabilidade com o Zeo++, leitura e interpretação de arquivos CIF e leitura e visualização de arquivos CUBE. (a) Interoperabilidade com o Zeo++: O módulo de interoperabilidade com o Zeo++ permite executar os cálculos diretamente pela interface do ZeoLytics, tanto para uma única estrutura quanto para múltiplos arquivos CIF em processamento em batelada. Os resultados gerados pelo Zeo++ são posteriormente tratados e organizados, podendo ser exportados em arquivos CSV para utilização nas etapas seguintes. (b) Leitura e interpretação de arquivos CIF: O módulo de leitura de arquivos CIF utiliza principalmente as bibliotecas Pymatgen e Pandas (McKinney, 2010). As informações cristalográficas são convertidas em estruturas de dados manipuláveis em Python, a partir das quais são calculados os descritores definidos. Os resultados são organizados em DataFrames e podem ser agrupados, manipulados e exportados em formato CSV. (c) Leitura e interpretação de arquivos CUBE: Por fim, o módulo de arquivos CUBE utiliza a biblioteca NumPy (Harris et al., 2020) para o processamento dos dados espaciais e Plotly, em conjunto com Scikit-Image (van der Walt et al., 2014), para a construção das representações tridimensionais. O usuário pode selecionar o valor de raio a ser visualizado no interior dos poros, utilizado para definir a isosuperfície. As representações podem ser exportadas como arquivos HTML interativos ou imagens PNG.

Resultados e Discussões

3.1 Interface do software A interface gráfica do ZeoLytics foi desenvolvida utilizando a biblioteca Tk/Tkinter, com o objetivo de centralizar as diferentes funcionalidades do software e facilitar a execução dos procedimentos de análise. A organização da interface permite ao usuário acessar os módulos de cálculo, processamento e visualização de dados a partir de diferentes telas, mantendo uma sequência de utilização compatível com o fluxo de processamento das estruturas zeolíticas. O anexo 1 apresenta a splash screen, utilizada como tela inicial de apresentação do software, enquanto o anexo 2 apresenta a tela principal (Home), a partir da qual são disponibilizadas as principais funcionalidades do programa. As demais interfaces apresentadas nos anexos 3 a 11 correspondem aos módulos destinados ao processamento dos arquivos cristalográficos, obtenção e organização dos descritores e visualização dos resultados. Os anexos 3 e 4 apresentam as interfaces destinadas à interoperabilidade com o software Zeo++. O anexo 3 corresponde ao módulo “Zeo++ Launcher”, utilizado para iniciar os cálculos a partir de um único arquivo de estrutura cristalográfica. O anexo 4 apresenta o módulo

"Zeo++ Batch", que permite a execução dos cálculos para múltiplos arquivos CIF de forma automatizada, possibilitando o processamento de um conjunto de estruturas sem a necessidade de executar individualmente cada arquivo. O anexo 5 apresenta a interface "Zeo++ Results", responsável pela organização e exportação dos resultados obtidos após a execução dos cálculos. Nessa etapa, os dados referentes às propriedades calculadas pelo Zeo++ (como volume e área superficial de canais, por exemplo) são reunidos e disponibilizados em arquivos no formato CSV, permitindo sua utilização nas etapas posteriores de análise. Os anexos 6 e 7 apresentam, respectivamente, as interfaces "CIF Descriptors" e "Batch Analysis". Esses módulos permitem o cálculo dos descritores estruturais e topológicos a partir dos arquivos CIF, tanto para uma estrutura individual quanto para um conjunto de arquivos. Os resultados podem ser organizados e exportados em formato CSV. Durante o cálculo dos descritores relacionados às ligações químicas, é necessário definir o raio de corte utilizado para determinar a distância de ligação entre os átomos de silício e oxigênio. Dessa forma, esse parâmetro deve ser definido pelo usuário de acordo com o procedimento de análise adotado. O anexo 8 apresenta o módulo "CUBE Viewer", desenvolvido para a leitura e interpretação dos arquivos CUBE. A interface permite a visualização tridimensional dos dados por meio de isosuperfícies, possibilitando representar as regiões acessíveis no interior dos poros das estruturas zeolíticas. O usuário pode definir o valor do raio a ser representado, permitindo avaliar visualmente as dimensões das moléculas ou espécies capazes de acessar as cavidades da estrutura, assim como pode salvar a visualização de forma estática (PNG) ou interativa (HTML). O anexo 9 apresenta o módulo "Combined Descriptors", desenvolvido para integrar os descritores calculados a partir dos arquivos CIF com os resultados obtidos pelo Zeo++. Essa integração permite reunir diferentes conjuntos de informações estruturais e topológicas em uma única base de dados, facilitando sua utilização nas etapas posteriores de análise. A partir dos dados combinados, o anexo 10 apresenta o módulo "Dashboard", desenvolvido para a representação gráfica dos resultados. Essa interface permite selecionar uma propriedade para análise e gerar uma representação visual dos dados, contribuindo para a identificação de possíveis relações entre os descritores estruturais e as propriedades analisadas. Por fim, o anexo 11 apresenta a interface "Settings", destinada à configuração de parâmetros do programa, como os diretórios utilizados para armazenamento e acesso aos arquivos de saída e o caminho de instalação do Zeo++. O anexo 12 apresenta informações gerais sobre o software e sua finalidade. De modo geral, a organização das interfaces desenvolvidas permite integrar diferentes etapas do processamento computacional em uma única aplicação, abrangendo desde a execução dos cálculos no Zeo++, passando pela extração e organização dos descritores estruturais, até a visualização e análise dos resultados. Essa integração reduz a necessidade de utilização independente de diferentes ferramentas e favorece a sistematização do processamento de conjuntos de estruturas zeolíticas. 3.2 Aplicações Para avaliar a aplicação das funcionalidades desenvolvidas, foram utilizadas estruturas zeolíticas provenientes do banco de dados da International Zeolite Association (IZA). Os arquivos CIF dessas estruturas foram inicialmente utilizados nas etapas de processamento e, posteriormente, submetidos aos cálculos realizados pelo Zeo++, cujos resultados foram empregados nas etapas de análise e visualização desenvolvidas no ZeoLytics. Uma das aplicações realizadas consistiu na leitura e interpretação de arquivos no formato CUBE, gerados a partir das análises de porosidade realizadas pelo Zeo++. Para isso, o ZeoLytics processa as informações contidas nesses arquivos, incluindo o ponto central da malha, o número de pontos e o passo em cada direção, além das informações referentes às coordenadas dos átomos. A partir desses dados, o

software realiza o processamento da região de espaço acessível e permite sua representação por meio de isosuperfícies. A definição da isosuperfície permite representar visualmente a região do espaço poroso acessível a uma determinada espécie de acordo com seu raio. Como exemplo, o anexo 13 apresenta a representação da isosuperfície correspondente a 1,4 Å para a zeólita de topologia LTA. Esse valor foi utilizado como referência para a representação das regiões acessíveis no interior da estrutura, permitindo visualizar tridimensionalmente a distribuição do espaço poroso. A representação obtida pelo ZeoLytics foi comparada visualmente com a estrutura correspondente apresentada no software VESTA, permitindo verificar a consistência da representação tridimensional desenvolvida. Além da visualização, os dados extraídos e calculados pelo software podem ser organizados e exportados em planilhas, conforme exemplificado no anexo 14, que apresenta uma versão reduzida do conjunto de dados obtido. Além da análise dos arquivos CUBE, o banco de dados da IZA foi utilizado para a obtenção de um conjunto de estruturas destinado à avaliação dos módulos de extração de descritores. Aproximadamente 200 estruturas zeolíticas foram utilizadas para testes e análises comparativas com os dados apresentados por Evans e Coudert (2017). Os arquivos CIF utilizados contêm informações referentes aos parâmetros da célula unitária, incluindo as dimensões de suas arestas, (a), (b) e (c), e os ângulos “alpha ()”, “beta ()” e “gamma ()”. A partir dessas informações, os descritores locais e estruturais foram extraídos utilizando a biblioteca Pymatgen. Inicialmente, são identificados os vizinhos dos átomos presentes na estrutura e suas respectivas posições. Essas informações são utilizadas para determinar as distâncias de ligação e obter os dados relacionados à formação dos poliedros. A partir desses dados, são aplicadas funções específicas para o cálculo dos diferentes descritores implementados no software. Os descritores obtidos pelo ZeoLytics foram então organizados e comparados com os valores apresentados na literatura por Evans e Coudert (2017). Essa etapa permitiu utilizar um conjunto de estruturas previamente caracterizadas como referência para avaliar a aplicação dos procedimentos implementados no software e a capacidade da ferramenta de reproduzir os descritores empregados na análise de estruturas zeolíticas. Dessa forma, as aplicações realizadas demonstram a utilização do ZeoLytics em diferentes etapas da análise computacional de materiais zeolíticos, abrangendo tanto a representação tridimensional do espaço poroso quanto a extração, organização e comparação de descritores estruturais e topológicos.

Conclusão

Neste trabalho foi desenvolvido o ZeoLytics, uma ferramenta computacional destinada à análise e organização de informações estruturais e topológicas de estruturas zeolíticas, com ênfase em materiais constituídos por sílica pura. O software integra diferentes etapas do processamento de dados em uma interface gráfica, permitindo a execução de cálculos por meio do Zeo++, a extração de descritores a partir de arquivos CIF, o processamento e a visualização de arquivos CUBE e a organização dos resultados para análises posteriores. As aplicações realizadas demonstraram a utilização do ZeoLytics no processamento de estruturas zeolíticas individuais e de conjuntos de estruturas. A leitura e representação de arquivos CUBE possibilitou a visualização tridimensional do espaço poroso por meio de isosuperfícies, enquanto os módulos de extração de descritores permitiram obter e organizar informações estruturais e topológicas a partir dos arquivos cristalográficos. A aplicação do software a aproximadamente 200 estruturas provenientes do banco de dados da International Zeolite Association também

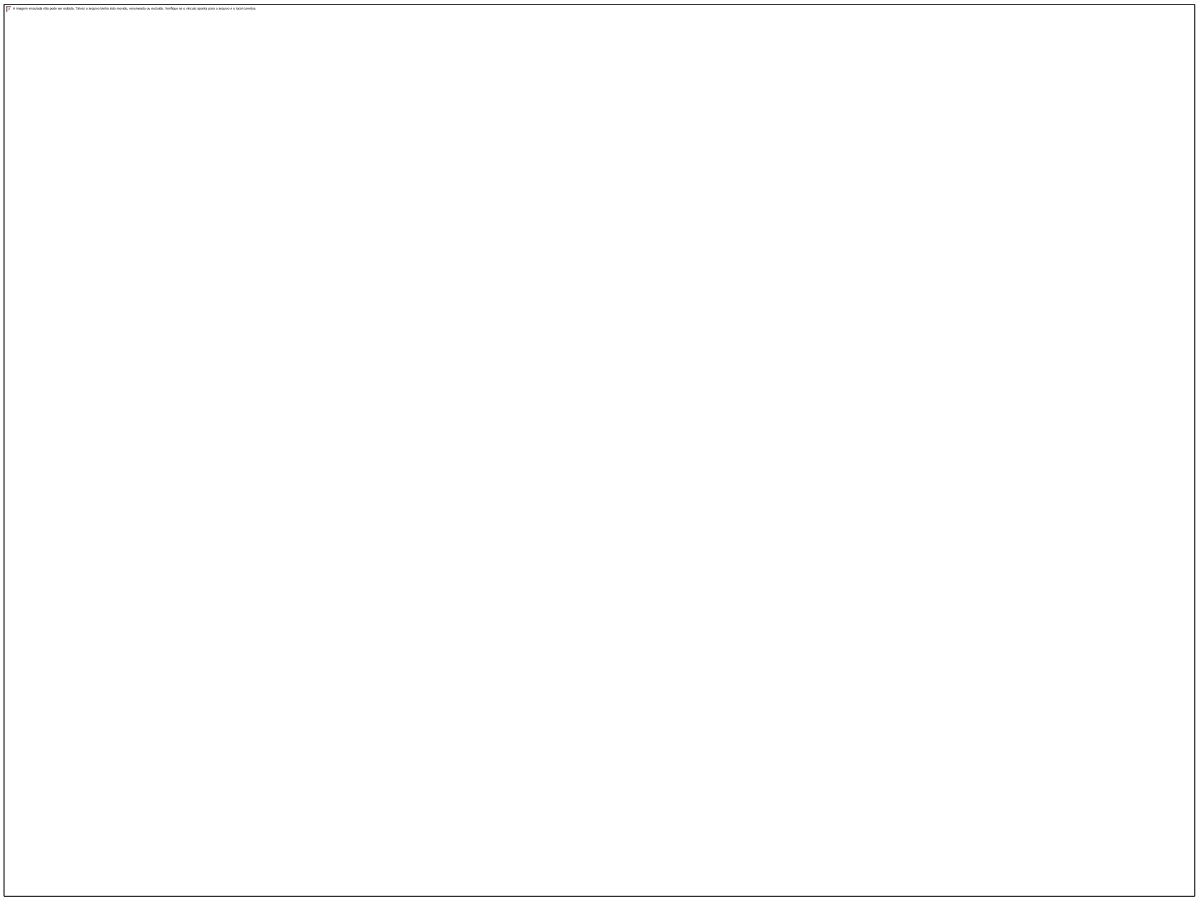
possibilitou a realização de análises comparativas com dados disponíveis na literatura. A integração das diferentes funcionalidades em uma única aplicação constitui uma das principais contribuições do trabalho, uma vez que permite centralizar etapas de processamento que, de outra forma, poderiam exigir a utilização independente de diferentes ferramentas. Além disso, a possibilidade de processar arquivos individualmente ou em batelada favorece a aplicação do software a conjuntos maiores de estruturas e a organização sistemática dos resultados. O ZeoLytics encontra-se em fase final de desenvolvimento e ainda requer testes sistemáticos adicionais para avaliar sua precisão e eficiência em diferentes condições de utilização. Como perspectiva de continuidade, pretende-se incorporar ao software modelos de machine learning para a predição do band gap de estruturas zeolíticas de sílica pura, utilizando os descritores estruturais obtidos como variáveis de entrada e dados provenientes de cálculos de DFT como referência. Os modelos preditivos já foram estudados, porém seus resultados ainda se encontram em processo de avaliação. Por fim, prevê-se a realização de novos testes e o desenvolvimento de um Manual do Usuário e de materiais de divulgação que auxiliem na utilização da ferramenta. Dessa forma, o ZeoLytics apresenta-se como uma plataforma em desenvolvimento com potencial para contribuir para a sistematização da análise computacional de estruturas zeolíticas e para a investigação de relações entre características estruturais e propriedades dos materiais.

Referências

Database of Zeolite Structures. www.iza-structure.org. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 19 ago.. 2026. DOVESI, Roberto et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 8, n. 4, 1 jul. 2018. EVANS, Jack D.; COUDERT, François-Xavier. Predicting the Mechanical Properties of Zeolite Frameworks by Machine Learning. Chemistry of Materials, v. 29, n. 18, p. 7833–7839, 25 ago. 2017. GÖLTL, Florian et al. Developing a Descriptor-Based Approach for CO and NO Adsorption Strength to Transition Metal Sites in Zeolites. Chemistry of Materials, v. 29, n. 15, p. 6434–6444, 21 jul. 2017. HAO, Jiangang. Machine Learning Made Easy: A Review of Scikit-learn Package in Python Programming Language. Journal of Educational and Behavioral Statistics, v. 44, n. 3, p. 107699861983224, 20 fev. 2019. HARRIS, Charles R. et al. Array Programming with NumPy. Nature, v. 585, n. 7825, p. 357–362, 16 set. 2020. KIM, Namjung; MIN, Kyoungmin. Optimal machine learning feature selection for assessing the mechanical properties of a zeolite framework. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 24, n. 44, p. 27031–27037, 2022. KOOHSARYAN, Esmat; ANBIA, Mansoor. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. Chinese Journal of Catalysis, v. 37, n. 4, p. 447–467, abr. 2016. Materials Studio. Dassault Systèmes. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio>. Acesso em: 19 ago.. 2026. MCKINNEY, Wes. Data Structures for Statistical Computing in Python. Proceedings of the 9th Python in Science Conference, v. 445, 2010. MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 29 out. 2011. NGUYEN, Huong Giang T. et al. Understanding Material Characteristics Through Signature Traits from Helium Pycnometry. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, v. 35, n. 6, p. 2115–2122, 12 fev. 2019. ONG, Shyue Ping et al. Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials

analysis. Computational Materials Science, v. 68, p. 314–319, fev. 2013. PARMAR, Megha et al. Zeolites in the age of advanced materials: from structural refinement to scalable green synthesis and emerging applications. Emergent Materials, v. 8, n. 6, p. 4063–4107, 23 maio 2025. Plotly: The front-end for ML and data science models. plotly.com. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://plot.ly>. Acesso em: 19 ago.. 2026. PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. tkinter — Python interface to Tcl/Tk — Python 3.7.2 documentationpython.org. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://docs.python.org/3/library/tkinter.html>. Acesso em: 20 ago.. 2026. VAN DER WALT, Stéfan et al. scikit-image: image processing in Python. PeerJ, v. 2, p. e453, 19 jun. 2014. WILLEMS, Thomas F. et al. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. Microporous and Mesoporous Materials, v. 149, n. 1, p. 134–141, fev. 2012.

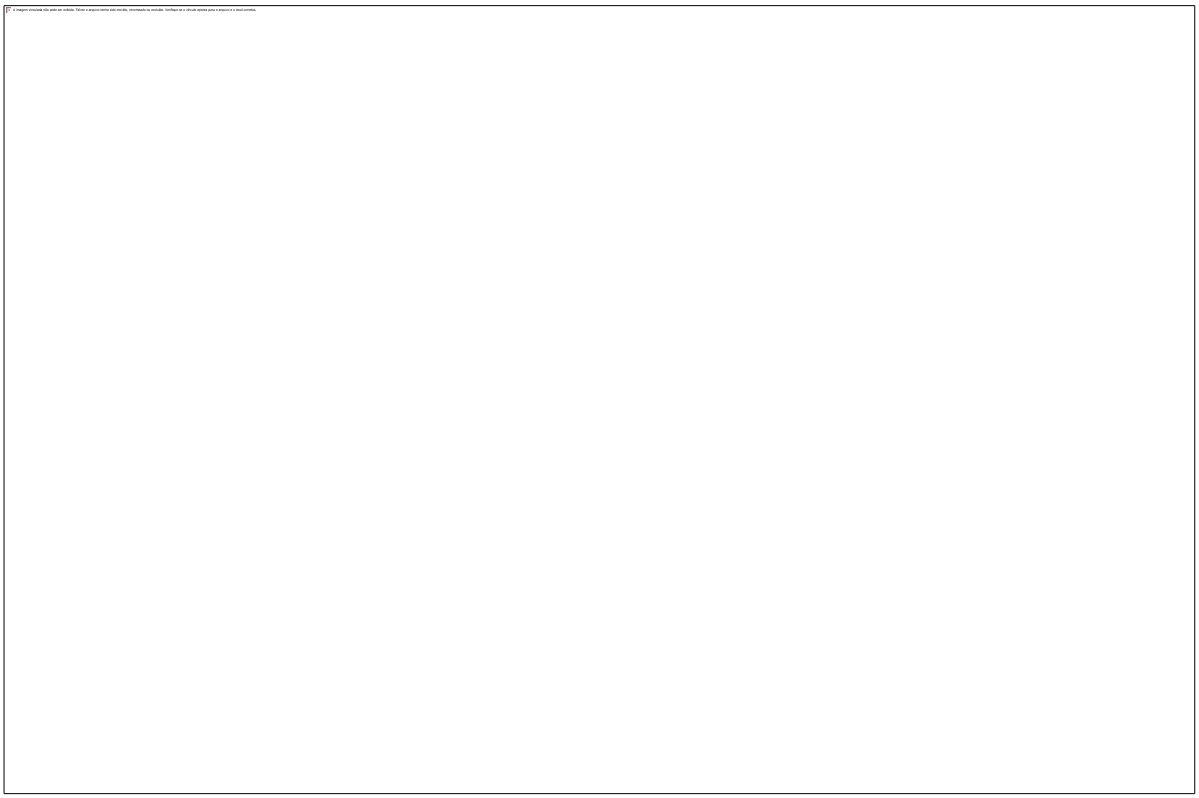
Anexos



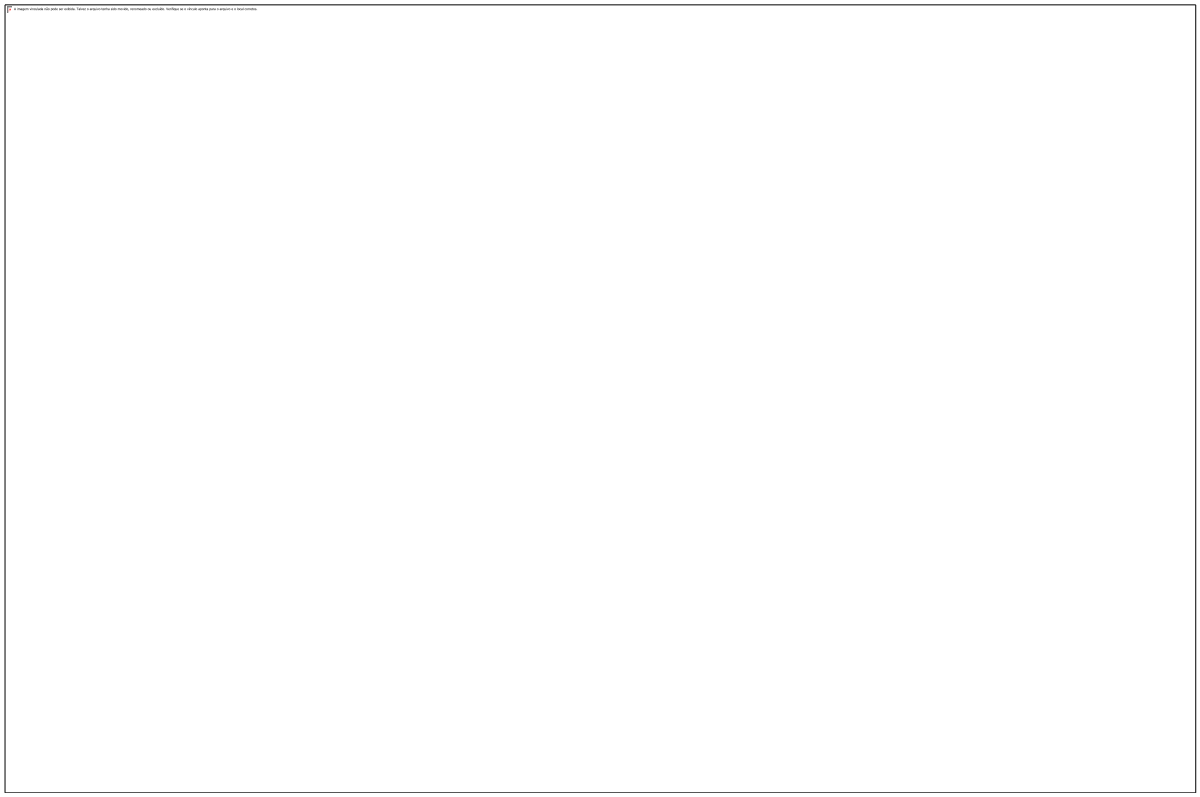
Anexo 1 - Splash Screen



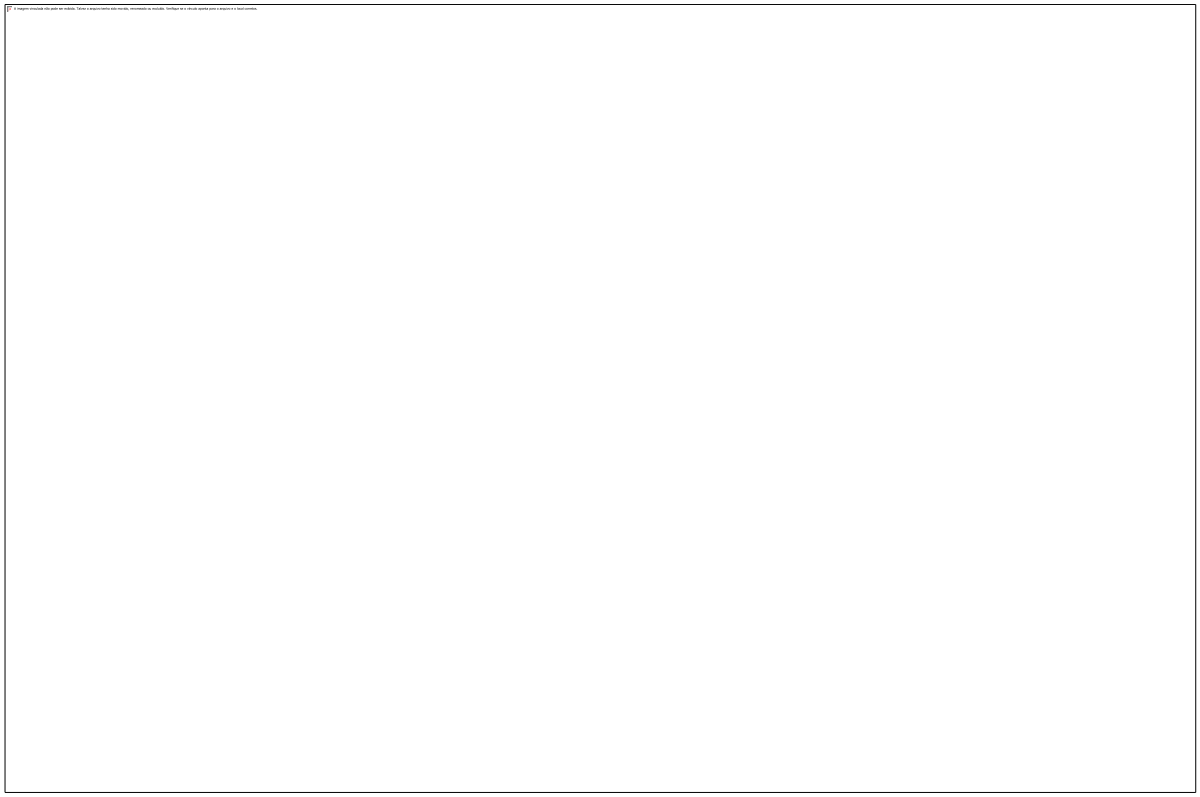
Anexo 2 - Tela “Home”



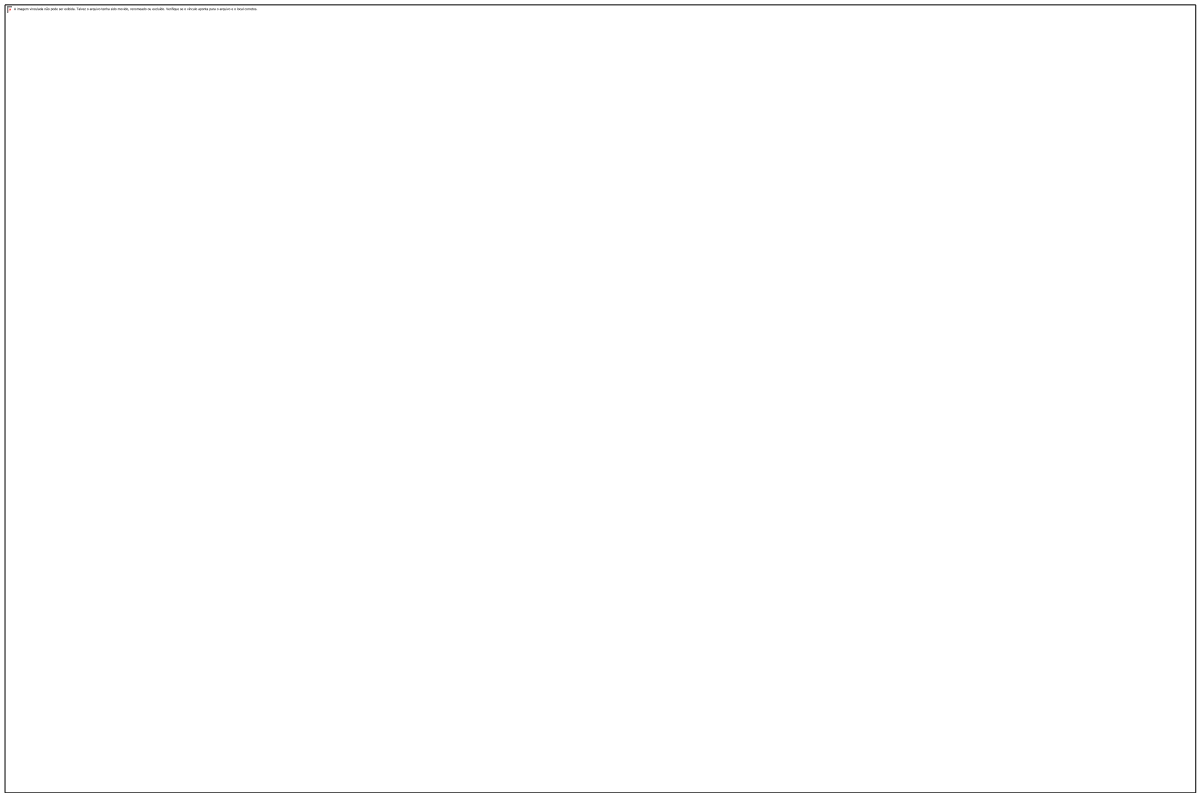
Anexo 3 - Tela “Zeo++ Launcher”



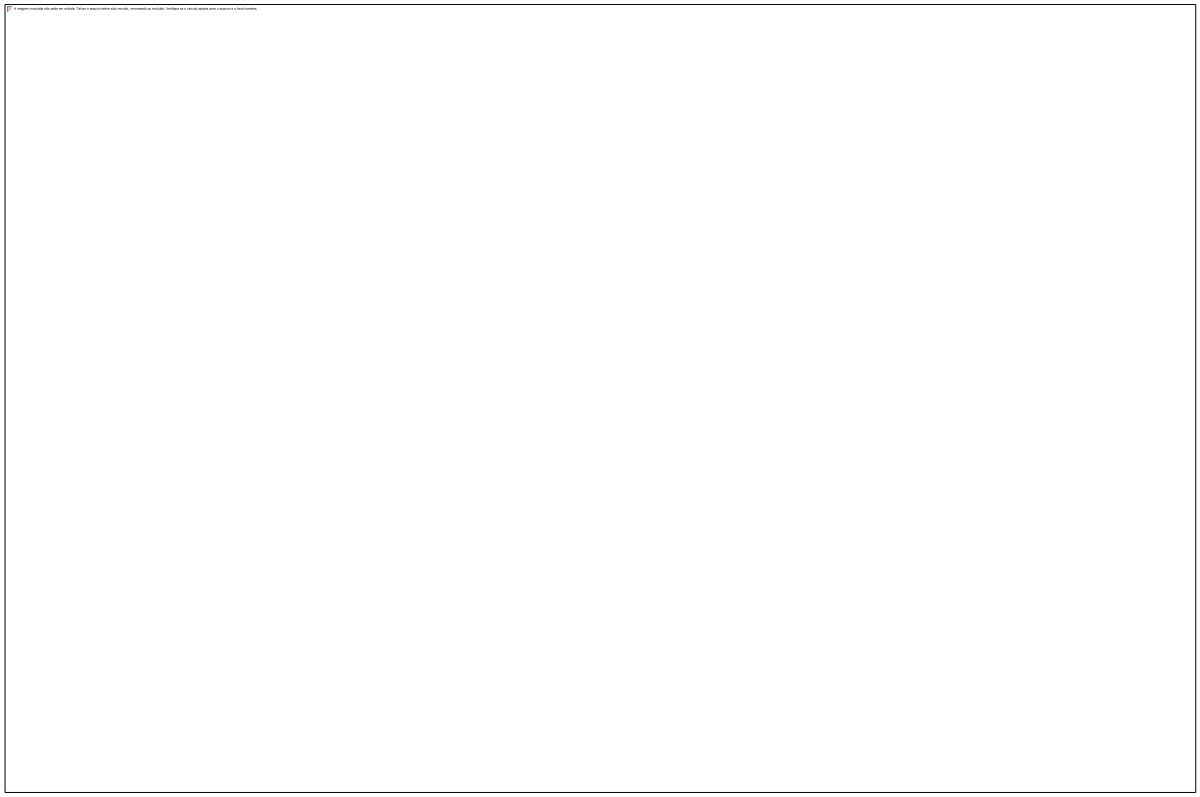
Anexo 4 - Tela “Zeo++ Batch”



Anexo 5 - Tela “Zeo++ Results”



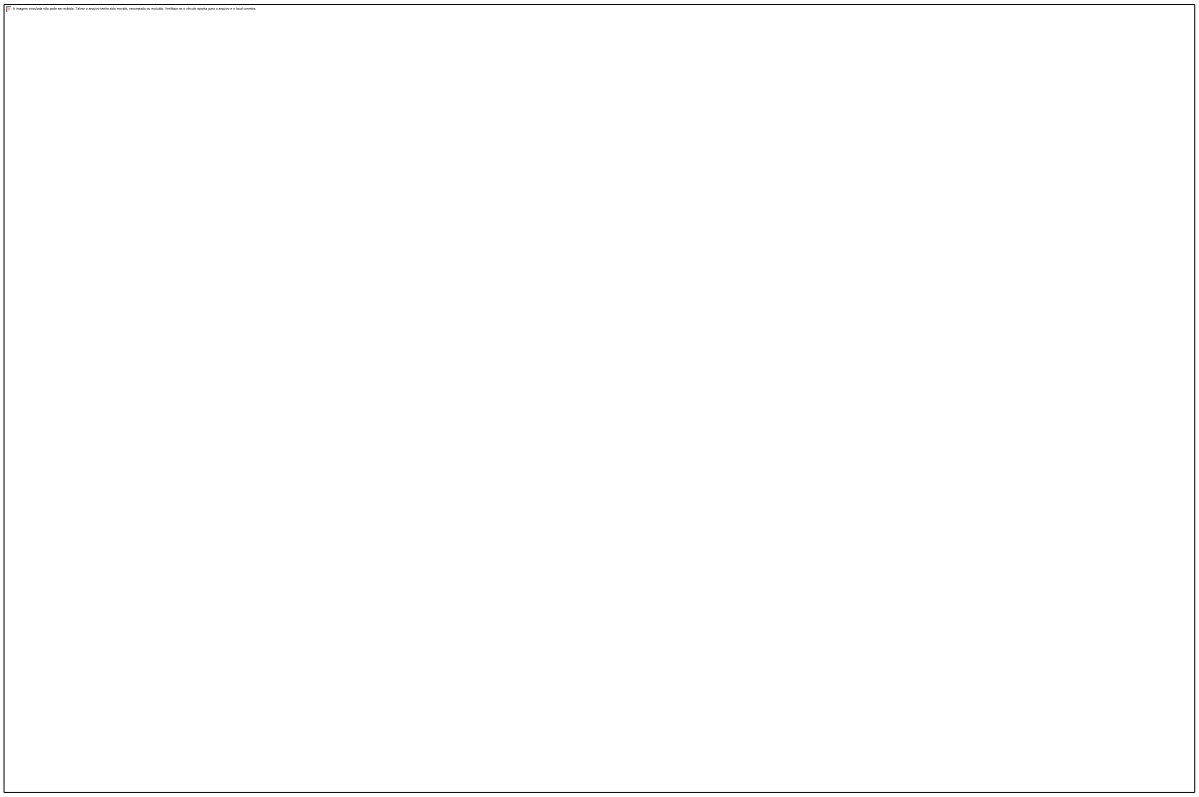
Anexo 6 - Tela “CIF Descriptors”



Anexo 7 - Tela “Batch Analysis”



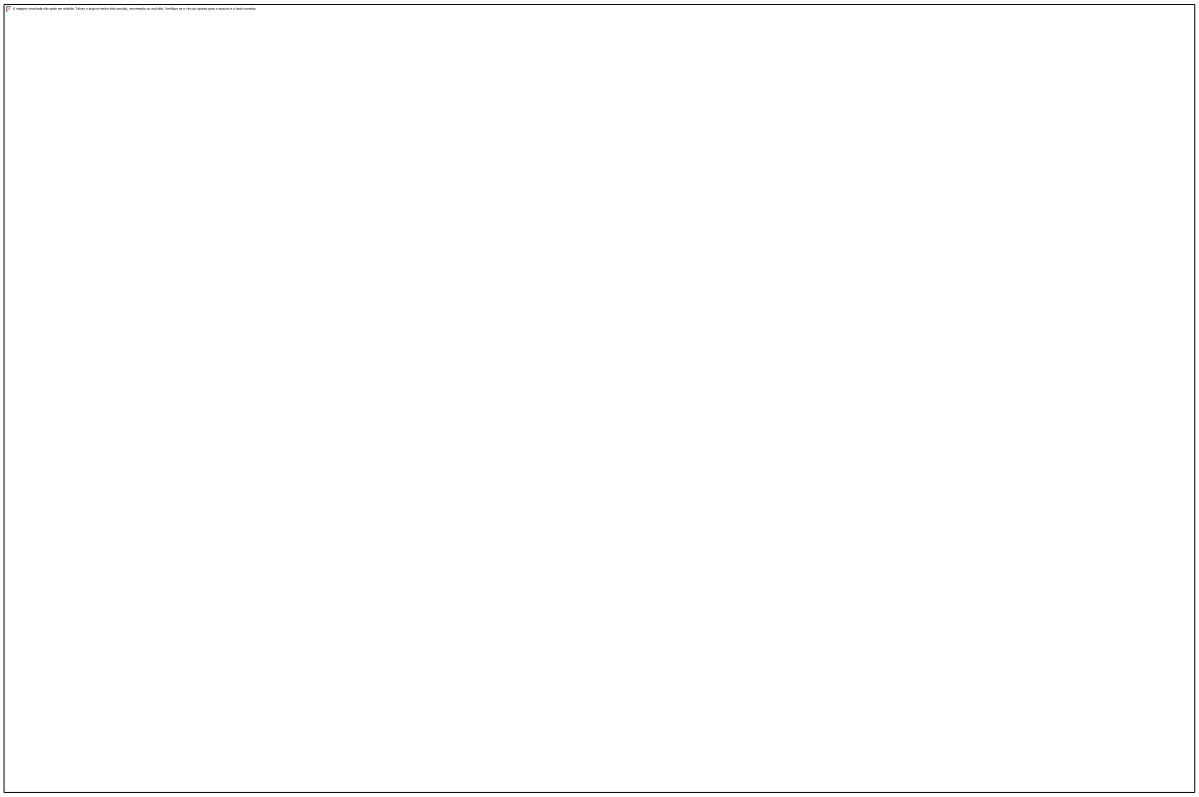
Anexo 8 - Tela “CUBE Viewer”



Anexo 9 - Tela “Combined Descriptors”



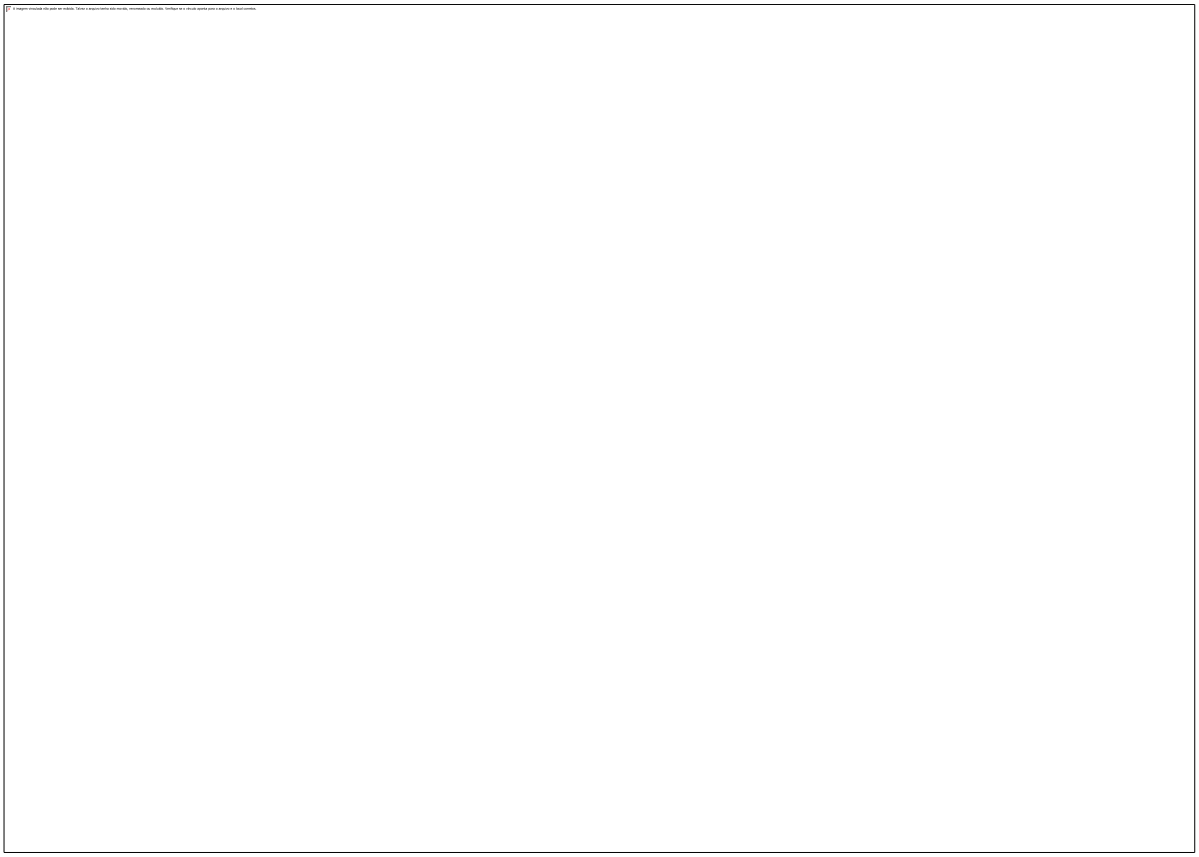
Anexo 10 - Tela “Dashboard”



Anexo 11 - Tela “Settings”



Anexo 12 - Tela “About”



Anexo 13 - Representação da isosuperfície de 1,4 angstrom da zeólita LTA gerada pelo ZeoLytics



Anexo 14 - Exemplo de planilha gerada com o ZeoLytics

CÓDIGO: ET0188

AUTOR: GABRIEL DA SILVA OLIVEIRA

ORIENTADOR: DIEGO FERRAZ DE SOUZA

TÍTULO: Métodos clássicos da análise no estudo de equações diferenciais parciais elípticas

Resumo

Este plano de trabalho teve como objetivo central o estudo dos fundamentos das Equações Diferenciais Parciais (EDPs). A pesquisa foi iniciada por uma revisão das bases matemáticas, especificamente a teoria ingênua dos conjuntos, abordando conceitos de uniões arbitrárias e produtos generalizados. Esse aprofundamento conduziu ao estudo do Lema de Zorn, do Axioma da Escolha e do Teorema de Zermelo, bem como à demonstração da equivalência entre eles, resultado que foi apresentado no Programa de Educação Tutorial (PET) do Departamento de Matemática. Em seguida, avançou-se para uma introdução elementar às EDPs via cálculo diferencial e integral. A partir disso, o foco direcionou-se à clássica abordagem do problema de Dirichlet para a Equação de Laplace, englobando o estudo do método de separação de variáveis e o método de Perron. A metodologia consistiu na realização de seminários semanais com os discentes envolvidos, leituras de textos complementares e resolução e discussão de listas de exercícios.

Palavras-chave: Equações Diferenciais, Matemática Pura.

TITLE: Métodos clássicos da análise no estudo de equações diferenciais parciais elípticas

Abstract

This work plan had as its main objective the study of the foundations of Partial Differential Equations (PDEs). The research began with a review of the mathematical foundations, specifically naive set theory, addressing concepts such as arbitrary unions and generalized products. This study led to an investigation of Zorn's Lemma, the Axiom of Choice, and Zermelo's Theorem, as well as a proof of their equivalence, a result that was presented at the Tutorial Education Program (PET) of the Department of Mathematics. Subsequently, the study progressed to an elementary introduction to PDEs through differential and integral calculus. From this point onward, the focus shifted to the classical approach to the Dirichlet problem for Laplace's equation, encompassing the study of the method of separation of variables and Perron's method. The

methodology consisted of weekly seminars with the participating students, supplementary readings, and the resolution and discussion of exercise lists.

Keywords: Differential Equations; Pure Mathematics.

Introdução

A linha de pesquisa de equações diferenciais parciais elípticas não lineares, da área de análise matemática, vem tendo um bom crescimento no país nos últimos anos. Desde o seu início, em meados da década de 60 na Universidade de Brasília (Unb), essa importante linha de pesquisa da matemática pura tem sido responsável por boa parte da produção científica em várias universidades públicas federais distribuídas no país. Isto se deve principalmente à política dos pesquisadores envolvidos na área, a qual tem como um de seus pontos principais a criação e fortalecimento de recursos humanos. No sentido desta meta, destacam-se os projetos de iniciação científica os quais mostraram ser uma excelente porta de entrada para a formação de um pesquisador em matemática pura. Dito isto, os estudantes envolvidos neste projeto de pesquisa e contemplados com este plano de trabalho estarão antecipando sua formação acadêmica e com isso o seu ingresso em uma pós graduação com nível de excelência. Para tanto, seguimos a proposta estabelecida por D. Hilbert [4]. Acreditamos que a melhor forma de estimular o interesse dos estudantes e fomentar a formação de novos matemáticos é a de estabelecer problemas de matemática bem postos e intrigantes, e à partir disso instituir metas para tentar atacá-los e possivelmente resolvê-los. Apesar dos problemas descritos no projeto de pesquisa necessitarem de um grande número de requisitos, temos outros tipos de problemas elípticos mais acessíveis que podem servir de motivação. Entre eles, destacamos o Problema de Dirichlet para a equação de Laplace, o qual necessita certos conhecimentos de cálculo diferencial e integral. Deste ponto em diante, pode-se fazer um paralelo entre as dificuldades dos problemas lineares e não lineares de formar e incentivar o estudante a buscar melhorar sua formação de modo gradual e independente. Caso o nosso plano de trabalho venha a se renovar por mais um ano, neste tempo adicional, pretendemos também iniciar estudos sobre problemas elípticos não lineares, introduzindo, por exemplo, conceitos da análise funcional.

Metodologia

Faremos uso da metodologia tradicional, a qual tem sido feita com sucesso em várias universidade públicas federais na área de matemática pura. Essa metodologia consiste em realizações de seminário semanais com os estudantes envolvidos, discussão e resoluções de problemas propostos em lista de exercícios e leituras de textos complementares. Além disso, sempre que possível os estudantes participarão dos ciclos de palestras promovidas pelo Departamento de Matemática da UFRN. Para atingirmos nossos objetivos, o primeiro semestre deverá ser destinado ao estudos dos diferentes tipos de equações diferenciais parciais, seguindo a proposta de [1,2], com clara ênfase as do tipo elíptico. Deste ponto em diante, focaremos nossa atenção ao problema de Dirichlet para equação de Laplace definido em algumas classes de domínios euclidianos adequadas ao uso do método da separação de variáveis [1]. No segundo semestre, iremos voltar nosso interesse ao estudo de problemas de Dirichlet para equação de Laplace em domínios mais gerais e o no uso dos métodos de representação por funções

de Green, no uso da fórmula da média, princípios do máximo e do método de Perron [2,3].

Resultados e Discussões

Na linha de pesquisa em Matemática Pura a nível de Iniciação Científica, os resultados traduzem-se no domínio de técnicas demonstrativas e na assimilação de conceitos mais avançados. Neste sentido, o principal resultado alcançado foi a consolidação da nossa base teórica e rigor formal da linguagem de matemática em nível científico.

Conclusão

Como Iniciação Científica (IC) em Matemática Pura, conclui-se que tivemos uma boa consolidação dos conhecimentos adquiridos, além da metodologia aplicada ao projeto. Com isso, com a revisão das bases matemáticas, especificamente a teoria ingênua dos conjuntos, possibilitou uma sólida formação dos conhecimentos em matemática pura a nível de pesquisa, possibilitando ótima introdução dos conteúdos avançados da área de Equações Diferenciais. Dessa forma, tivemos a exposição dos estudos em seminários oferecidos pelo PET da Matemática. Com a exigência de pré-requisitos para o avanço nos estudos, alguns tópicos não podem ser estudados com maior profundidade, assim, deixando para depois.

Referências

[1] D. G. de Figueiredo, Análise de Fourier e equações diferenciais parciais. Rio de Janeiro, Instituto de Matemática Pura e Aplica, 1977. [2] L. C. Evans, Partial dierential equations, Graduate Studies in Mathematics, vol. 19, American Mathematical Society, Providence, RI, 2nd ed. (2010). [3] D. Gilbarg, N.S. Trudinger, Elliptic partial differential equations of second order. Springer, 1977. [4] D. Hilbert (1902). Mathematical Problems. Bulletin of the American Mathematical Society. 8 (10): 437–479.

CÓDIGO: ET0212

AUTOR: RAYANE FERREIRA DA COSTA

ORIENTADOR: CRISTIANO PRESTRELO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Mapeamento e Análise da Ocorrência de Fogo no Bioma Caatinga.

Resumo

O fogo desempenha papel importante para o bioma da Caatinga, sendo sua ocorrência influenciada por fatores antrópicos e condições climáticas. Este estudo analisou a variabilidade espacial e temporal dos focos de incêndio no bioma entre 2003 e 2024, utilizando dados de temperatura de brilho disponibilizados pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os resultados mostraram uma variabilidade interanual, com maiores registros em 2003 e 2007, redução entre 2009 e 2018, com aumento em 2015, e nova elevação entre 2019 e 2024, principalmente em 2021, 2023 e 2024. Sazonalmente, os focos foram menos frequentes no primeiro semestre e aumentaram a partir de julho, com máximo em outubro em todas as classes, tornando a primavera o período de maior ocorrência. Espacialmente, as maiores concentrações ocorreram na porção oeste da Caatinga, enquanto as regiões central e leste apresentaram menos registros.

Palavras-chave: Caatinga; Focos de incêndio; Temperatura de brilho.

TITLE: Mapping and Analysis of Fire Occurrence in the Caatinga Biome

Abstract

Fire plays a significant role in the Caatinga biome, with its occurrence influenced by anthropogenic factors and climatic conditions. This study analyzed the spatial and temporal variability of fire hotspots in the biome between 2003 and 2024, using brightness temperature data provided by the National Institute for Space Research (INPE). The results revealed interannual variability, with higher counts recorded in 2003 and 2007, a decline between 2009 and 2018 (despite a spike in 2015), and a renewed rise between 2019 and 2024—particularly in 2021, 2023, and 2024. Seasonally, hotspots were less frequent during the first half of the year and increased from July onwards, peaking in October across all categories, making spring the period of highest occurrence. Spatially, the highest concentrations were found in the western portion of the Caatinga, whereas the central and eastern regions showed fewer recorded incidents.

Keywords: Caatinga; Fire hotspots; Brightness temperature.

Introdução

A ocorrência de incêndios florestais é condicionada por diferentes fatores que influenciam sua ignição e propagação, entre os quais se destacam o clima, a cobertura vegetal, o uso e cobertura do solo e as atividades antrópicas (Wu et al., 2014). Entre os fatores climáticos, a temperatura do ar e a precipitação desempenham papel importante por influenciarem as condições de umidade do material combustível e, consequentemente, as condições favoráveis ou desfavoráveis à ocorrência e propagação do fogo (Xystrakis; Koutsias, 2013; Wu et al., 2014).

Em ecossistemas sazonalmente secos, a ocorrência do fogo apresenta estreita relação com as condições ambientais e com a disponibilidade de material combustível. Nesse contexto, a Caatinga constitui uma região particularmente relevante para a compreensão da dinâmica do fogo devido à sua marcada sazonalidade climática e às características de sua vegetação. Em biomas de floresta seca, o regime de fogo pode apresentar elevada sensibilidade à variabilidade climática e à ocorrência de eventos extremos (Alves et al., 2021; Hoffmann et al., 2012).

A compreensão da distribuição espacial e temporal dos focos de incêndio é importante para identificar períodos e regiões de maior ocorrência, bem como caracterizar sua sazonalidade. O sensoriamento remoto constitui uma ferramenta fundamental para esse tipo de análise, permitindo a detecção e o monitoramento sistemático de focos de calor em grandes extensões territoriais (Giglio et al., 2018). Além da localização e do momento da detecção, os sensores orbitais fornecem informações radiométricas associadas aos focos, como a temperatura de brilho, possibilitando avaliar a distribuição do sinal térmico registrado ao longo do espaço e do tempo.

Diante disso, este estudo teve como objetivo analisar a variabilidade espacial e temporal dos focos de incêndio no bioma Caatinga entre 2003 e 2024, considerando sua distribuição interanual, mensal e sazonal, as diferentes classes de temperatura de brilho e as áreas de maior concentração de ocorrências.

Metodologia

2.1 Área de estudo

A área de estudo foi o bioma caatinga (Figura 1), que cobre aproximadamente 10% do território brasileiro e está localizado em uma região semiárida do Nordeste do Brasil (NEB), caracterizada pela vegetação sazonal de mata seca (INPE, 2024). Quando comparado a outros biomas, a caatinga possui características extremas em termos de características meteorológicas, como maior radiação solar, baixa nebulosidade, maior média de temperatura anual, baixa umidade relativa do ar, alto potencial de evapotranspiração e irregularidade pluviométrica (EMBRAPA, 2021).

2.2 Base de dados

Os dados utilizados no estudo são provenientes do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), através do BD queimadas, que é o banco de dados do programa queimadas, são dados amplamente utilizados para o monitoramento de focos de incêndio e queimadas por sensoriamento remoto, o período utilizado no estudo foi de 01 de janeiro de 2003 a 31 de dezembro de 2024 com frequência diária dos dados.

Esse banco de dados é obtido através do sensor MODIS, acoplado aos satélites Terra e Aqua, a detecção dos focos ocorre a partir da radiação emitida pelos alvos quentes na superfície. O MODIS é um radiômetro multiespectral desenvolvido pela NASA, capaz de observar a Terra em diferentes bandas do espectro eletromagnético, incluindo o

infravermelho termal, sendo um equipamento fundamental para identificação de incêndios ativos.

2.3 Processamento dos dados

Os dados foram processados na linguagem de programação Python. Inicialmente, os registros foram organizados espacialmente para o limite do bioma Caatinga e temporalmente a partir da data de aquisição, da qual foram extraídos o ano e o mês de ocorrência. Em seguida, foram calculadas as frequências anual e mensal dos focos de calor e elaborados mapas para avaliar sua distribuição espacial ao longo do período de 2003 a 2024.

Para a análise sazonal, os meses foram agrupados em verão (dezembro, janeiro e fevereiro – DJF), outono (março, abril e maio – MAM), inverno (junho, julho e agosto – JJA) e primavera (setembro, outubro e novembro – SON). Foram elaborados gráficos e mapas para as diferentes classes de temperatura de brilho, permitindo comparar a variação temporal e espacial dos registros entre meses, estações e anos.

Para identificar as áreas de maior concentração espacial dos focos de calor, foi construída uma grade regular com células de 0,5° × 0,5° abrangendo a extensão do bioma Caatinga. Em seguida, foi realizada uma junção espacial entre os registros de focos e as células da grade, considerando a localização de cada ponto dentro de sua respectiva célula. Posteriormente, foi contabilizado o número total de focos em cada célula durante o período de 2003 a 2024. As células sem registros receberam valor igual a zero e, posteriormente, a grade foi recortada utilizando o limite vetorial da Caatinga. A partir dessa contagem acumulada, foi elaborado um mapa de concentração espacial, permitindo identificar as áreas com maior recorrência de focos ao longo do período analisado.

2.4 Classificação dos focos com base na temperatura de brilho

Para a classificação dos focos, foi utilizada a variável temperatura de brilho obtida a partir dos dados do sensor MODIS. Inicialmente, foi realizada uma análise estatística descritiva da distribuição dos dados, considerando média, desvio padrão, valores mínimo e máximo, além dos percentis da distribuição (Tabela 2).

A definição dos limiares foi baseada nos percentis 25, 50, 75 e 95 da temperatura de brilho, permitindo a separação dos focos em cinco classes: Baixo, Moderado, Alto, Muito Alto e Extremo (Tabela 1). A utilização dos percentis na definição das classes de focos de incêndio permite uma classificação baseada na própria distribuição dos dados. Essa abordagem possibilita uma representação das diferentes faixas de temperatura de brilho dos focos de incêndio, permitindo identificar padrões relativos dentro da série temporal analisada.

Resultados e Discussões

RESULTADOS

3.1 Estatística descritiva dos focos de incêndio A série temporal é composta por 622.767 registros de focos de incêndio, apresentou média de 333,81 K e mediana de 331,00 K, com desvio padrão de 18,53 K. Os valores correspondentes ao primeiro e ao terceiro quartis foram, respectivamente, 324,10 K e 339,90 K. A proximidade entre a média e a mediana evidencia a concentração de grande parte dos focos em torno de valores intermediários de temperatura de brilho. Entretanto, enquanto 75% dos registros apresentaram valores de até 339,90 K, o máximo atingiu 508,80 K, indicando a

ocorrência de eventos extremos com temperaturas de brilho superiores às observadas na maior parte da série (Tabela 2).

A maior concentração dos registros está entre 320 e 350 K, seguida por uma redução da frequência à medida que os valores aumentam, reforçando os resultados observados na análise da estatística descritiva (Tabela 2). Esse comportamento também é consistente com a média (333,81 K) ligeiramente superior à mediana (331,00 K), uma vez que os valores elevados presentes na parte direita do histograma influenciam a média da distribuição. Embora tenham sido registrados valores de até 508,80 K, temperaturas de brilho muito elevadas ocorreram com uma frequência menor quando comparado com os valores mais recorrentes da série (320 a 350 K) (Figura 2).

3.2 Análise anual dos focos de incêndio

Os primeiros anos da série, especialmente entre 2003 e 2008, apresentaram um elevado número de focos em diferentes classes, com destaque para 2003 e 2007 que são os anos com maiores registros de focos da série (Figura 3). Quando analisada a distribuição dos focos entre as classes ao longo da série, é perceptível que nos primeiros anos analisados, as classes Moderado, Alto e Muito Alto apresentaram uma maior ocorrência quando comparado com as outras classificações (Baixo e Extremo). A uma redução no número desses focos, principalmente entre 2009 e 2018, embora 2015 apresente um aumento em relação aos anos anteriores e posteriores (Figura 3). Entre 2019 e 2024, há novamente um aumento na ocorrência de focos em determinadas classes, com destaque para 2021, 2023 e 2024. A partir de 2009, principalmente entre 2020 e 2024, observa-se predominância da classe Baixo. Embora apresente variações entre os anos, a classe Extremo durante toda a série possui oscilações menos pronunciadas quando comparada às demais classes.

Observa-se um uma alta variabilidade na distribuição do focos de incêndios ao no bioma, com os registros distribuídos por grande parte de sua extensão, mas apresentando diferenças na concentração espacial (Figura 4). Verifica-se uma recorrência de maiores concentrações nas porções norte, oeste e sudoeste do bioma, enquanto áreas das porções central e leste apresentam menor densidade de registros. Nos primeiros anos da série, especialmente entre 2003 e 2008, a elevada quantidade de registros (Figura 3) também se reflete espacialmente, com maior densidade de focos distribuídos pela Caatinga (Figura 4). Nos anos com menor número de ocorrências, principalmente entre 2013 e 2018, observa-se uma redução da densidade de focos, porém sem uma alteração expressiva das principais áreas de ocorrência. Em 2015, entretanto, verifica-se novamente uma maior concentração dos focos em relação aos anos imediatamente anteriores e posteriores. Nos anos mais recentes, sobretudo em 2021, 2023 e 2024, ocorre novamente uma intensificação da densidade espacial dos registros (Figura 4).

3.3 Análise mensal dos focos de incêndio

Entre janeiro e junho, são observados os menores números de focos em todas as classes. A partir de julho, e de forma mais acentuada em agosto, fica perceptível um aumento contínuo no número de registros, que se intensifica entre setembro e novembro. A maior ocorrência desses focos ocorre em outubro para todas as classes analisadas, seguido por uma redução em novembro e, principalmente, em dezembro, embora os valores permaneçam superiores aos registrados durante a primeira metade do ano (Figura 5).

A variação mensal ocorre de forma semelhante entre as diferentes classes de

temperatura de brilho, uma vez que todas apresentam aumento dos registros durante o segundo semestre e máximo em outubro. Entretanto, a magnitude desse aumento varia entre as classes, com destaque para as classes Alto e Muito Alto durante os meses de maior ocorrência. A classe Extremo permanece com os menores valores ao longo de todos os meses, mas acompanha o mesmo padrão sazonal observado nas demais classes, apresentando também seu maior número de registros em outubro (Figura 5). Em janeiro os registros encontram-se distribuídos por grande parte do bioma, com maior concentração aparente nas porções norte e leste. Em fevereiro e março, observa-se uma redução no número de focos, que permanecem distribuídos principalmente entre as porções norte, leste e sudoeste. Em abril e maio, os registros tornam-se menores, com maior presença nas porções leste e sudoeste do bioma, a partir de entre maio e junho é perceptível uma diminuição nos focos a leste, e um aumento nos focos a oeste e sudoeste do bioma (Figura 6).

A partir de julho, observa-se uma mudança no padrão espacial, com aumento dos registros principalmente nas porções norte, oeste e sudoeste da Caatinga. Esse comportamento torna-se mais evidente em agosto, quando ocorre também um aumento no número de focos. Em setembro, verifica-se uma intensificação das ocorrências, com elevada concentração principalmente nas porções oeste e sudoeste do bioma. Em outubro, mês de maior ocorrência de focos, os registros apresentam ampla distribuição espacial, com elevada concentração nas porções norte, oeste e sudoeste. Em novembro, mantém-se um padrão semelhante, com forte presença de focos nessas regiões, enquanto, em dezembro, observa-se uma redução dos registros e maior concentração na porção norte do bioma (Figura 6).

Para a classificação Baixo (Figura 7a), em janeiro os focos encontram-se distribuídos em praticamente todo o bioma, embora sejam observadas áreas de menor concentração principalmente na região central. Entre fevereiro e junho, ocorreu uma redução na quantidade e na distribuição espacial dos registros, com focos ainda presentes em diferentes setores do bioma. A partir de julho, observa-se um aumento gradual na ocorrência, inicialmente mais evidente nas porções oeste e sudoeste, intensificando-se nos meses seguintes. Entre setembro e novembro, período de maior ocorrência, os focos apresentam ampla distribuição espacial, abrangendo praticamente todo o bioma, embora algumas áreas centrais e leste apresentam menor concentração. Em dezembro, observa-se uma redução em relação aos meses anteriores, mantendo-se maior concentração principalmente nas porções norte e oeste.

Na classe Moderado (Figura 7b), janeiro apresenta ampla distribuição dos focos, com maiores concentrações principalmente nas porções norte e nordeste do bioma. Entre fevereiro e maio observa-se uma redução gradual na ocorrência, permanecendo relativamente baixa em junho. A partir de julho, os registros voltam a aumentar, inicialmente com maior concentração nas porções oeste e sudoeste, tornando-se mais amplamente distribuídos em agosto. Durante a primavera, especialmente entre setembro e novembro, ocorre a maior expansão espacial dos focos, que passam a abranger grande parte do bioma, embora algumas áreas centrais e leste apresentam menor concentração. Em dezembro, verifica-se redução dos registros principalmente na porção sudoeste, enquanto as maiores concentrações permanecem na região norte e nordeste.

Para a classificação Alto (Figura 8a), no mês de janeiro os focos encontram-se concentrados principalmente nas porções norte e leste. Entre fevereiro e abril observa-se uma diminuição gradual na quantidade e na distribuição espacial dos focos, com sua maioria concentrado a leste do bioma, abril, maio e junho são os meses com menor ocorrência, com os registros espalhados pelo bioma, sem nenhum padrão bem definido. A partir de julho ocorre um novo aumento dos focos, inicialmente mais evidente nas

regiões oeste e norte, que se intensifica durante o mês de agosto. Nos meses de primavera, principalmente setembro e outubro, os focos apresentam ampla distribuição espacial, se distribui praticamente por todo o bioma, com outubro apresentando uma das maiores concentrações. Em novembro e dezembro ainda são observados muitos registros, porém com redução principalmente na porção sudoeste e maior concentração nas regiões norte e oeste. Na classe Muito Alto (Figura 8b), em janeiro observa-se a ocorrência de focos, principalmente nas porções norte e leste do bioma. Entre fevereiro e março ocorre uma redução dos registros, há uma leve concentração desses focos a leste do bioma, com os meses de abril, maio e junho apresentando uma menor densidade de focos que estão principalmente nas regiões oeste. A partir de julho os focos voltam a aumentar, inicialmente nas porções oeste e sudoeste, com uma expansão espacial mais evidente em agosto. Durante os meses de setembro, outubro e novembro ocorre a maior concentração e distribuição espacial dos focos por grande parte da Caatinga, principalmente as porções oeste, norte e sudoeste. Em dezembro ocorreu uma redução dos registros na porção sudoeste, enquanto os focos permanecem mais concentrados principalmente na região norte do bioma.

Para a classificação Extremo (Figura 9), no mês de janeiro os focos apresentam distribuição mais esparsa pelo bioma, com maior presença principalmente nas porções norte e leste. Entre fevereiro e junho observa-se uma redução na quantidade de registros, com focos isolados e concentrados principalmente a sudoeste da Caatinga. A partir de julho ocorre um aumento gradual das ocorrências, inicialmente mais evidente na porção oeste, que se intensifica durante o mês de agosto. Nos meses de setembro e outubro observa-se a maior concentração e expansão dos focos extremos, principalmente nas porções oeste, sudoeste e norte do bioma, com outubro apresentando o comportamento dos meses anteriores com um número maior de focos. Em novembro, apesar da redução em relação a outubro, os focos permanecem bastante distribuídos, com maior concentração nas regiões norte e oeste. Já em dezembro ocorreu uma redução das ocorrências, principalmente nas porções sudoeste e central, enquanto os maiores agrupamentos permanecem concentrados na região norte da Caatinga.

3.4 Análise sazonal dos focos de incêndio

A uma maior concentração das ocorrências de focos de incêndio durante a primavera (Figura 10). Esse resultado é consistente com a distribuição mensal observada anteriormente (Figura 5), uma vez que setembro, outubro e novembro estão entre os meses com maior número de registros, com máximo em outubro. O verão e o inverno apresentam uma diminuição no número de focos quando comparado com a primavera, enquanto o outono se destaca como a estação com menor ocorrência de focos em todas as classes analisadas. Apesar das diferenças no número absoluto de registros entre as classes, observa-se um padrão sazonal semelhante entre elas, caracterizado por baixa ocorrência no outono, aumento durante o inverno e forte intensificação na primavera. As classes Alto e Moderado apresentam elevados quantitativos durante a primavera, assim como a classe Muito Alto, enquanto a classe Extremo mantém os menores valores absolutos em todas as estações, mas também apresenta seu máximo sazonal na primavera (Figura 10).

Durante o verão, os focos encontram-se distribuídos por grande parte do bioma, com maior presença das classes de maior intensidade principalmente nas porções norte e nordeste, enquanto nas regiões central e sudoeste observa-se maior mistura entre as diferentes classes. No outono ocorre uma redução dos focos das classes de maior intensidade, com maior presença das classes Baixo e Moderado principalmente nas porções central e leste do bioma, enquanto os focos de maior intensidade permanecem

mais concentrados nas regiões sudoeste e leste (Figura 11).
Durante o inverno observa-se uma mudança nesse padrão, com aumento dos focos das classes Alto, Muito Alto e Extremo principalmente nas porções oeste e sudoeste da Caatinga, enquanto a região leste apresenta maior ocorrência das classes de menor intensidade. Na primavera ocorre a maior expansão espacial dos focos de maior intensidade, com as classes Muito Alto e Extremo distribuídas por grande parte do bioma, principalmente nas porções norte, oeste e sudoeste. A região leste também apresenta aumento dos registros, embora com maior presença das classes Baixo, Moderado e Alto quando comparada às demais regiões.
Para a classificação Baixo (Figura 12a), durante o verão os focos encontram-se distribuídos por praticamente todo o bioma, embora algumas áreas centrais apresentam menor concentração de registros. No outono observa-se uma redução na distribuição espacial dos focos, principalmente nas porções norte e central, enquanto as maiores concentrações permanecem nas regiões sudoeste e leste. Durante o inverno ocorre novamente um aumento dos registros, com maior distribuição dos focos principalmente nas porções oeste e sudoeste do bioma. Na primavera observa-se a maior distribuição espacial dessa classe, com focos presentes em praticamente toda a Caatinga e poucas áreas sem registros.
Na classe Moderado (Figura 12b), durante o verão os focos apresentam ampla distribuição espacial, com maiores concentrações principalmente nas porções norte, oeste e leste do bioma, enquanto algumas áreas centrais apresentam menor quantidade de registros. No outono ocorre uma redução na ocorrência dos focos, que passam a apresentar distribuição mais esparsa, permanecendo mais concentrados principalmente a leste. Durante o inverno observa-se um aumento no número e na distribuição espacial dos registros, principalmente nas regiões oeste, norte e sudoeste. Na primavera ocorre a maior expansão espacial dos focos da classe Moderado, que passam a abranger praticamente todo o bioma, embora algumas áreas da porção central apresentam menor concentração.
Para a classificação Alto (Figura 13a), durante o verão os focos encontram-se distribuídos por grande parte do bioma, com maiores concentrações principalmente nas porções norte, nordeste e leste, enquanto algumas áreas centrais apresentam menor ocorrência. No outono observa-se uma redução na quantidade e na distribuição espacial dos registros, com os focos mais concentrados a leste da Caatinga. Durante o inverno ocorre uma retomada dos focos, principalmente nas regiões oeste, sudoeste e norte, enquanto a porção leste ainda apresenta menor concentração. Na primavera observa-se a maior expansão espacial dos focos dessa classe, que passam a ocupar praticamente todo o bioma, apenas algumas partes da região central não possuem dados.
Na classe Muito Alto (Figura 13b), durante o verão os focos apresentam maior concentração principalmente nas porções norte e leste do bioma. No outono ocorre uma redução dos registros, que passam a apresentar distribuição mais esparsa e permanecem concentrados principalmente a leste. Durante o inverno os focos voltam a aumentar, inicialmente com maior presença nas regiões oeste, sudoeste e norte, enquanto a porção central e leste apresentam menor quantidade de registros. Na primavera ocorre uma expressiva expansão espacial dos focos de intensidade Muito Alto, abrangendo grande parte da Caatinga, apenas algumas partes da região central não possuem dados.
Para a classe Extremo (Figura 14), durante o verão os focos apresentam maior concentração principalmente nas porções norte e leste do bioma, com registros mais esparsos nas regiões central e sudoeste. No outono observa-se uma forte redução na quantidade e na distribuição espacial dos focos, permanecendo apenas ocorrências isoladas. Durante o inverno ocorre uma retomada dos registros, com maior concentração

na região oeste, enquanto a região central apresenta baixa ocorrência. Na primavera observa-se a maior expansão espacial dos focos extremos, que passam a ocupar grande parte do bioma, com maiores concentrações principalmente nas porções oeste, sudoeste e norte, enquanto algumas áreas da região central e leste apresentam menor concentração.

As maiores ocorrências de focos de incêndios são observadas principalmente na porção oeste do bioma, formando áreas de maior recorrência que se estendem desde o setor norte até o sudoeste da Caatinga, com muitos registros próximas ao limite entre a Bahia e Minas Gerais, além de alguns núcleos de maior concentração na região centro-norte. Em contraste, as porções central e leste do bioma apresentam, de forma geral, menores concentrações de focos, especialmente em áreas dos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas e Sergipe. Esse padrão evidencia que os focos não se distribuem de maneira uniforme na Caatinga, apresentando áreas específicas de maior concentração e recorrência ao longo do período analisado (Figura 15).

DISCUSSÕES

De acordo com Rocha et al. (2024), 2007 é historicamente reconhecido como um dos anos com maior área queimada na Caatinga. A redução dos focos entre 2009 e 2018 pode estar relacionada a condições climáticas temporariamente mais favoráveis e à menor disponibilidade de biomassa combustível. Entretanto, esse padrão foi interrompido em 2015, ano considerado anômalo pela elevada severidade do fogo (Figura 3), associada à ocorrência de seca prolongada e ondas de calor intensas, que favoreceram o ressecamento da vegetação e aumentaram sua inflamabilidade (Rocha et al., 2024; Bezerra et al., 2026). Entre 2019 e 2024, observou-se uma nova elevação na densidade e frequência dos focos, com destaque para 2021, 2023 e 2024. Rocha et al. (2024) identificaram 2021 como o ano de maior área queimada, atingindo aproximadamente 0,899 milhão de hectares. Segundo Bezerra et al. (2026), os picos observados em 2021 e 2023 estiveram associados a eventos climáticos compostos, caracterizados pela combinação de seca severa e ondas de calor, que contribuíram para o aumento dos agrupamentos de fogo na região. A distribuição espacial mostrou maior recorrência de focos nas porções norte, oeste e sudoeste da Caatinga e menor densidade nas áreas central e leste (Figura 15). Martins et al. (2024) também identificaram maior densidade de fogo e extensão de áreas queimadas no oeste do bioma, principalmente no Piauí e na Bahia. Essas áreas estão próximas à transição com o Cerrado e apresentam vegetação de savana, cuja biomassa contínua seca rapidamente durante a estiagem e favorece a propagação do fogo. Em contrapartida, as áreas central e leste, mais secas e com menor disponibilidade de biomassa contínua, apresentam uma limitação natural à propagação horizontal das queimadas (Rocha et al., 2024). A permanência dessas áreas de maior ocorrência mesmo nos anos com menos registros, como entre 2013 e 2018, indica a existência de hotspots recorrentes de ignição. No oeste da Bahia e sul do Piauí, esses padrões estão associados à expansão da fronteira agrícola e ao uso do fogo na limpeza de pastagens. Rocha et al. (2024) demonstraram que apenas dez municípios, liderados por Barra e Pilão Arcado, concentram mais de 21% da área queimada do bioma, evidenciando o caráter concentrado e regionalizado das queimadas na Caatinga. Também foi identificado um padrão sazonal bem definido, com menor ocorrência de focos entre janeiro e junho, aumento a partir de julho e pico em outubro para todas as classes, seguido de redução até dezembro (Figuras 5 e 6). Esse comportamento está de acordo com Rocha et al. (2024), que identificaram outubro como o mês com maior proporção histórica de área queimada na Caatinga (38,68%), seguido por novembro (19,74%) e setembro (18,20%). Esse período crítico está relacionado à biomassa

produzida durante a estação chuvosa, entre janeiro e maio, que leva aproximadamente quatro a cinco meses para perder umidade e se tornar altamente inflamável.

Conclusão

Este estudo conclui que a ocorrência de focos de incêndio na Caatinga apresenta marcada variabilidade interanual e sazonal. Sob a perspectiva sazonal, observa-se que os meses de setembro, outubro e novembro, correspondentes à primavera, concentram as maiores ocorrências de focos, coincidindo com o final do período seco no bioma, com pico de focos em outubro. Espacialmente, verificou-se maiores concentrações principalmente na porção oeste da Caatinga, enquanto as regiões central e leste apresentaram menores acumulados. Esses resultados evidenciam períodos e áreas prioritárias para o monitoramento do fogo e reforçam a importância de estratégias regionalizadas de prevenção e combate, especialmente durante os meses de maior ocorrência.

Referências

ALVES, J. M. B.; SILVA, E. M.; ARAÚJO, F. C.; SILVA, L. L. Um estudo de focos de calor no bioma Caatinga e suas relações com variáveis meteorológicas. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 36, n. 3, supl., p. 513-527, 2021. DOI: 10.1590/0102-77863630015.

BEZERRA, K. F. S. et al. Fire and the Vulnerability of the Caatinga Biome to Droughts and Heatwaves. Atmosphere, v. 17, n. 1, art. 46, p. 1-24, 2026. DOI: 10.3390/atmos17010046.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Semiárido brasileiro. Petrolina: EMBRAPA Semiárido, 2021. Disponível em: https://www.embrapa.br/semiarido. Acesso em: 27 maio 2026.

GIGLIO, L. et al. The Collection 6 MODIS burned area mapping algorithm and product. Remote Sensing of Environment, v. 217, p. 72-85, 2018. DOI: 10.1016/j.rse.2018.08.005.

HOFFMANN, W. A. et al. Ecological thresholds at the savanna-forest boundary: how plant traits, resources and fire govern the distribution of tropical biomes. Ecology Letters, v. 15, n. 7, p. 759-768, 2012. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2012.01789.x.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). Programa Queimadas: bioma Caatinga. São José dos Campos: INPE, 2024. Disponível em: https://terrabrasilis.dpi.inpe.br/. Acesso em: 27 maio 2026.

MARTINS, S. F. S. et al. The drivers of fire in the Caatinga Biome in Brazil. Forest Ecology and Management, v. 572, p. 122260, 2024. DOI: 10.1016/j.foreco.2024.122260.

ROCHA, W. J. S. F. et al. Mapping Burned Area in the Caatinga Biome: Employing Deep Learning Techniques. Fire, v. 7, n. 12, p. 437, 2024. DOI: 10.3390/fire7120437.
WU, Z. et al. Relative effects of climatic and local factors on fire occurrence in boreal forest landscapes of northeastern China. Science of the Total Environment, v. 493, p. 472-480, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.011.

XYSTRAKIS, F.; KOUTSIAS, N. Differences of fire activity and their underlying factors among vegetation formations in Greece. iForest – Biogeosciences and Forestry, v. 6, p. 132-140, 2013. DOI: 10.3832/ifor0837-006.

Anexos

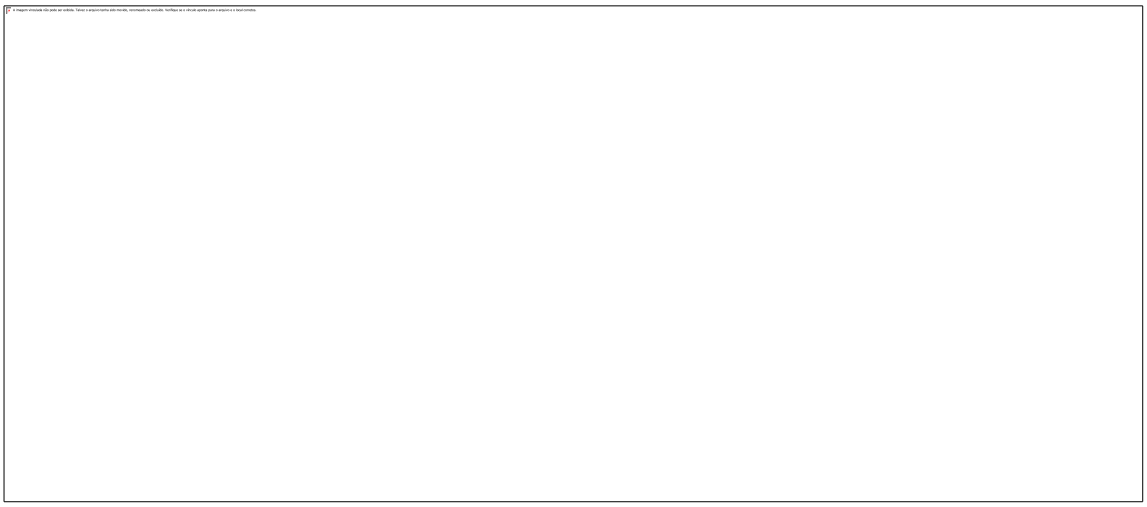


Tabela 1: Limiares utilizados para classificar os focos de incêndio com base na temperatura de brilho no bioma Caatinga, para o período de 2003 a 2024.

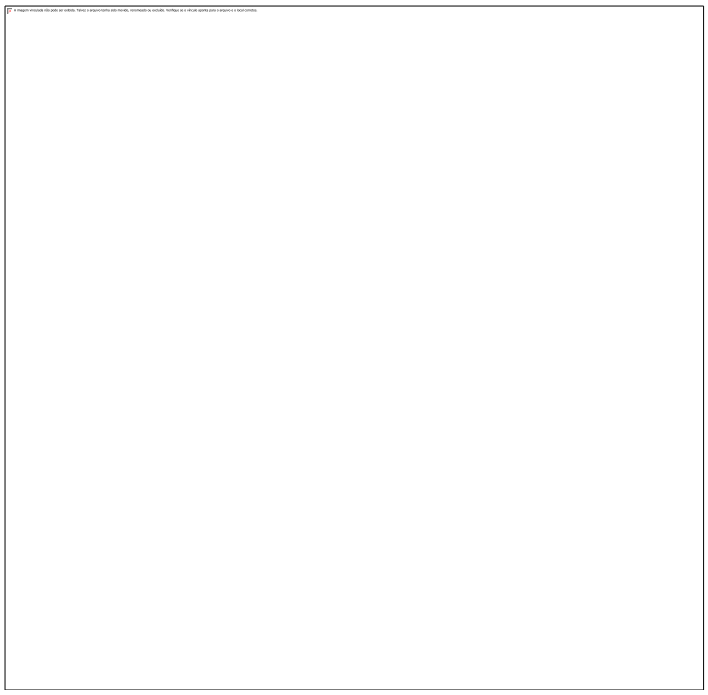


Tabela 2: Estatística descritiva da distribuição da temperatura de brilho dos focos de incêndio no bioma Caatinga, para o período de 2003 a 2024.

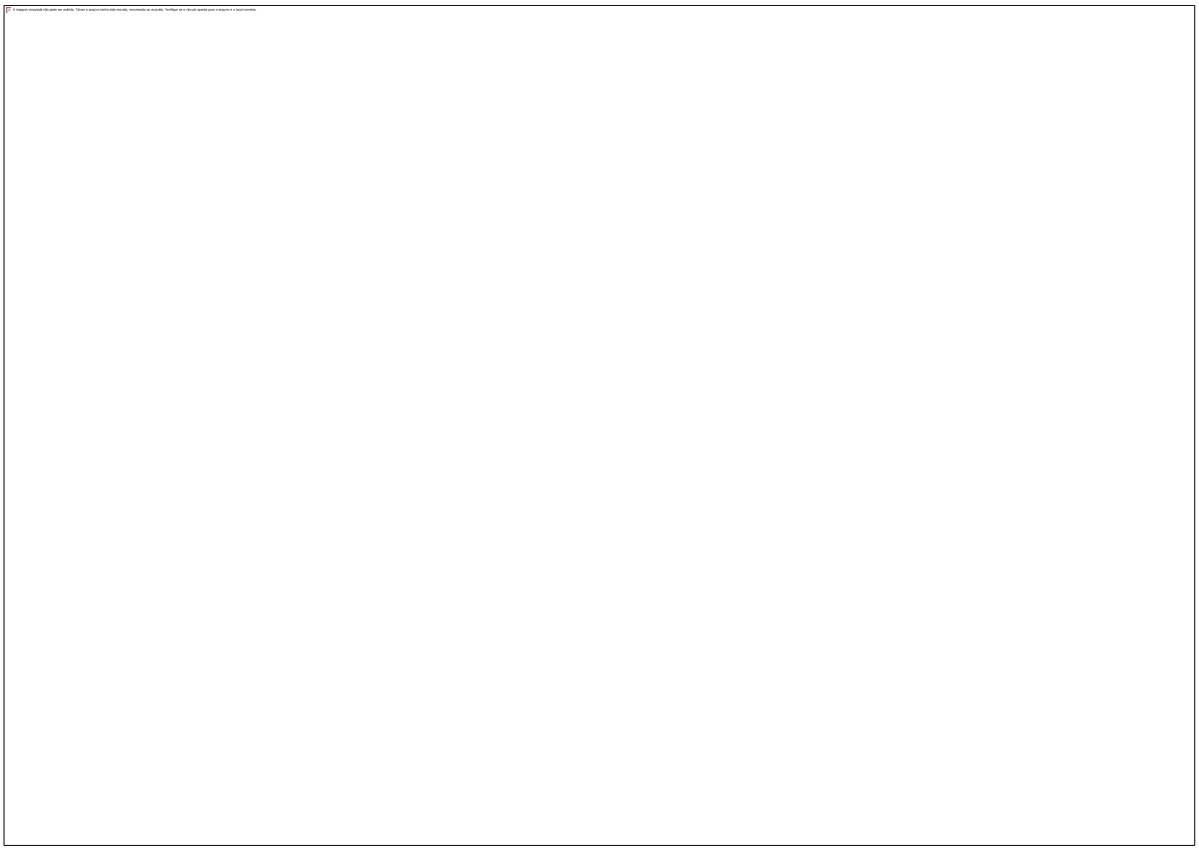


Figura 1: Localização do bioma caatinga em relação ao território brasileiro

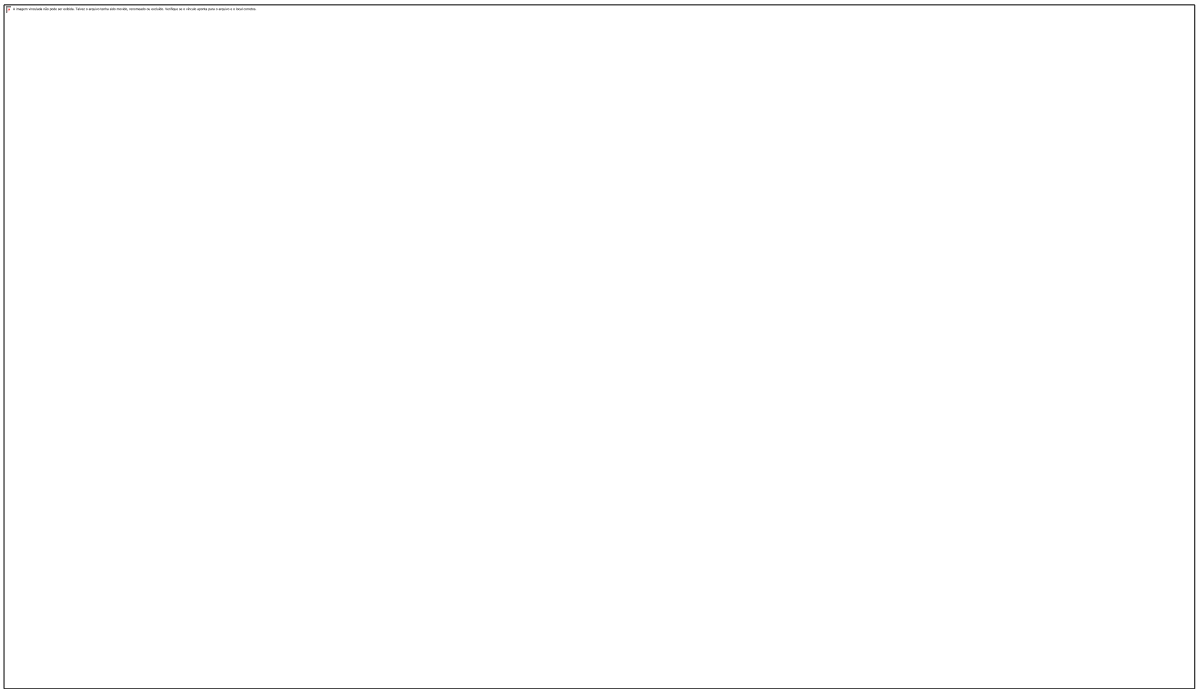


Figura 2: Histograma da distribuição da temperatura de brilho dos focos de incêndio no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.

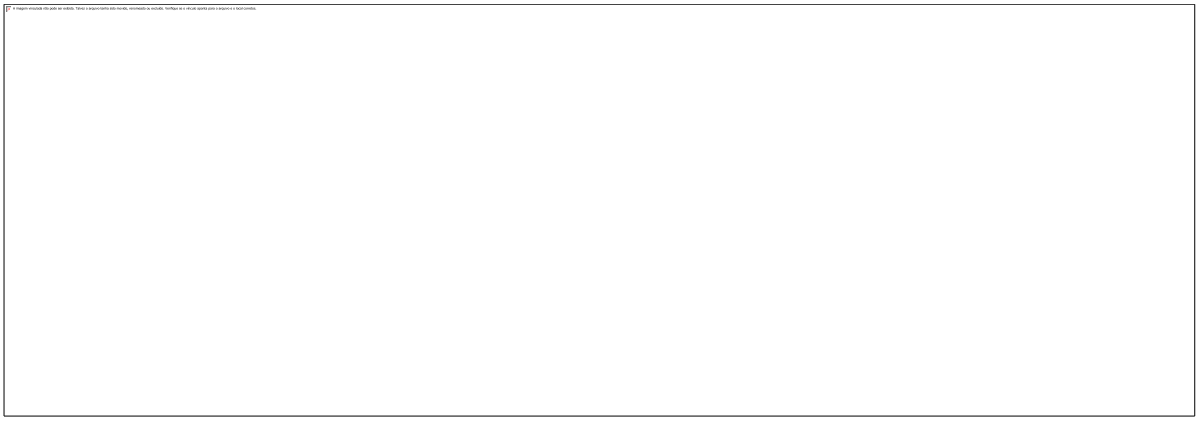


Figura 3: Distribuição anual dos focos de incêndio por classes de temperatura de brilho no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.

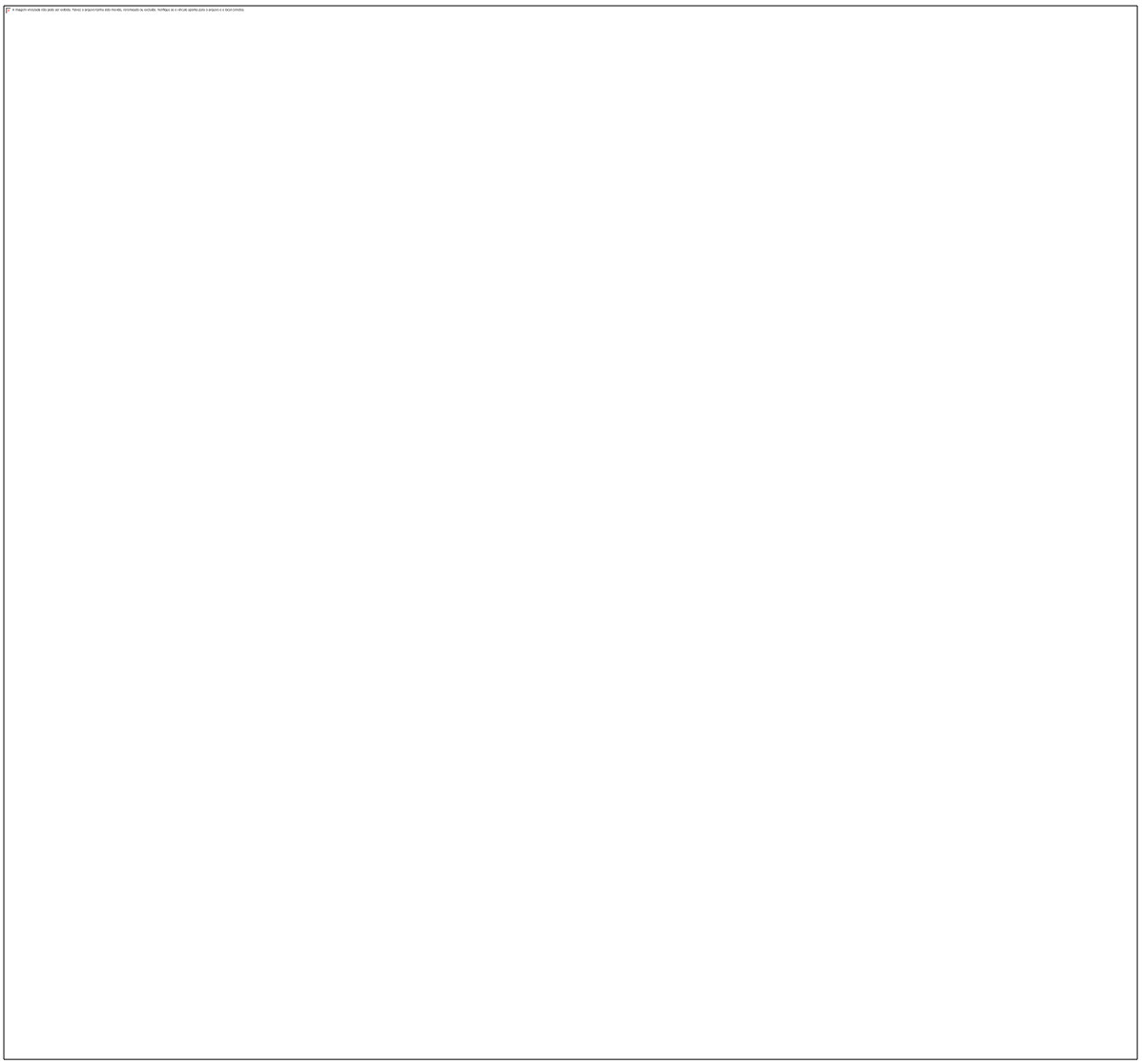


Figura 4: Distribuição espacial anual dos focos de incêndio por classes de temperatura de brilho no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 5: Distribuição mensal dos focos de incêndio por classes de temperatura de brilho no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.

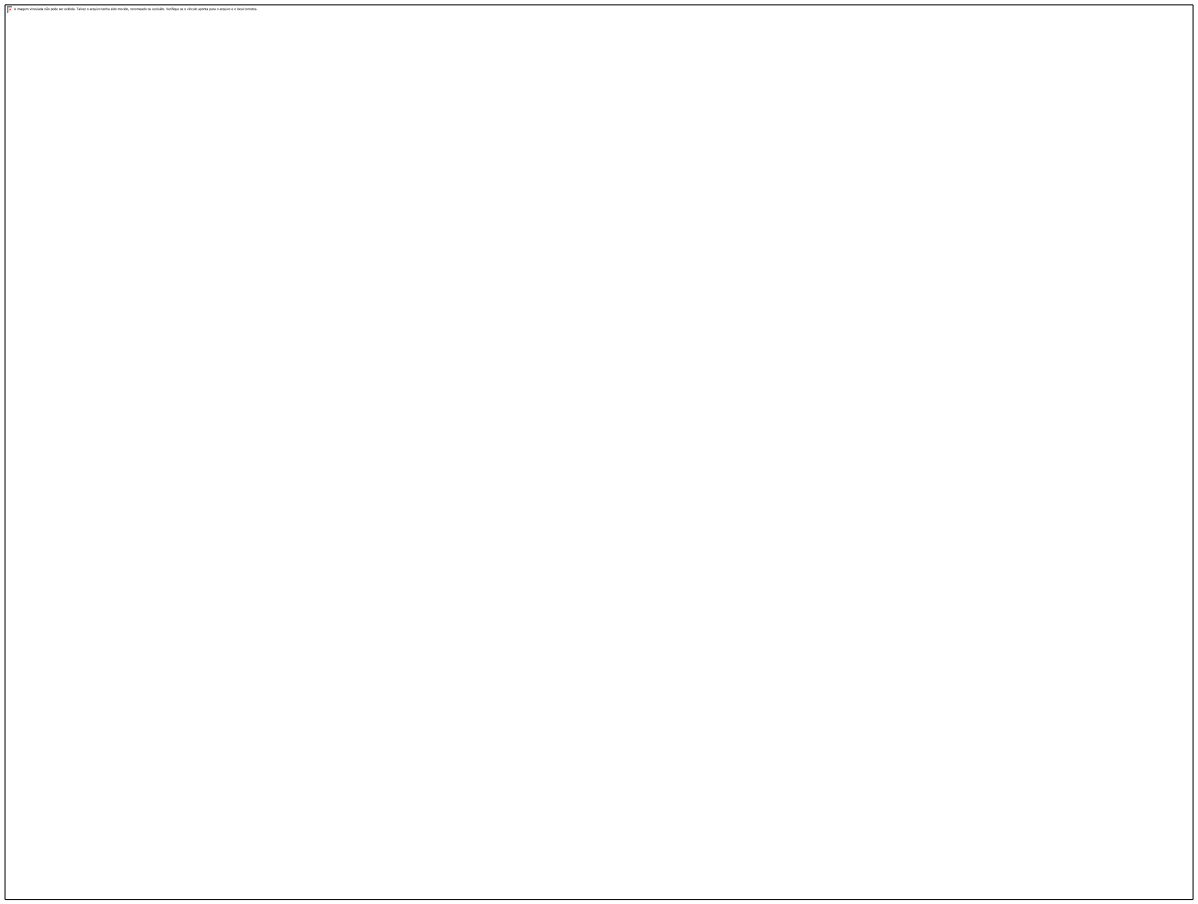


Figura 6: Distribuição espacial mensal dos focos de incêndio por classes de temperatura de brilho no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 7: Distribuição espacial mensal dos focos de incêndio das classes baixo e moderado no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 8: Distribuição espacial mensal dos focos de incêndio das classes alto e muito alto no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 9: Distribuição espacial mensal dos focos de incêndio da classe extremo no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 10: Distribuição sazonal dos focos por classes de temperatura de brilho no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 11: Distribuição espacial sazonal dos focos de incêndio por classes de temperatura de brilho no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 12: Distribuição espacial sazonal dos focos de incêndio das classes baixo e moderado no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 13: Distribuição espacial sazonal dos focos de incêndio das classes alto e muito alto no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 14: Distribuição espacial sazonal dos focos de incêndio da classe extremo no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.



Figura 15: Distribuição espacial do número acumulado de focos de incêndio por célula de grade de 0,5° × 0,5° no bioma Caatinga entre 2003 e 2024.

CÓDIGO: ET0225

AUTOR: SARA OLIVEIRA PINHEIRO DA ROCHA

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Influência do efeito da rota de processamento via recozimento em caixa e contínuo nas perdas magnéticas de dois aços baixo carbono semiprocessados para fins elétricos

Resumo

Este trabalho investigou a influência do recozimento em caixa e recozimento contínuo sobre a microestrutura e as propriedades magnéticas de dois aços elétricos de baixo carbono, identificados como A e B. A caracterização foi conduzida por meio de difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e Ruído Barkhausen (RB). Os resultados mostraram que ambos os aços apresentaram a formação de hematita superficial após o recozimento, mais acentuada nas condições de recozimento em caixa. A evolução do tamanho do grão determinou o desempenho magnético das amostras. O aço A apresentou maior crescimento de grão nas condições de recozimento em caixa, enquanto o aço B respondeu melhor ao recozimento contínuo, resultando em microestruturas mais homogêneas. As perdas histeréticas diminuíram de acordo com o aumento do tamanho de grão, sendo observadas reduções superiores a 45% no aço A e 68% no aço B. As medidas de RB confirmaram a diminuição de barreiras no movimento de paredes de domínio após o recolhimento. O perfil do Vrms possibilitou identificar o fenômeno de magnetização predominante nas amostras a partir do perfil do RB. Foi possível concluir que o aço B apresentou melhor desempenho no processamento via recozimento contínuo, enquanto que o aço A apresentou melhor resposta ao recozimento em caixa.

Palavras-chave: Aço; recozimento; propriedades magnéticas; microestrutura.

TITLE: Influence of the processing route (batch and continuous annealing) on the magnetic losses of two semi-finished low-carbon steels for electrical applications

Abstract

This work investigated the influence of box annealing and continuous annealing on the microstructure and magnetic properties of two low-carbon electrical steels, identified as A and B. The characterization was carried out through X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), and Magnetic Barkhausen Noise (MBN). The results showed that both steels exhibited the formation of a superficial hematite layer after annealing, which was more pronounced under box-annealing

conditions. Grain growth evolution determined the magnetic performance of the samples. Steel A exhibited more continuous annealing, resulting in more homogeneous microstructure. Hysteresis losses decreased with increasing grain size, with reductions greater than 45% for A and 68% for steel B. THe MBN measurements confirmed the decrease in identifying the predominant magnetization phenomenon in the samples based on the MBN response. It was concluded that steel B exhibited better performance when processed through continuous annealing, whereas steel A showed a better response to box annealing.

Keywords: Steel; annealing; magnetic properties; microstructure.

Introdução

A crise energética impulsionou o desenvolvimento sustentável e o interesse por máquinas elétricas de maior rendimento. Nesse contexto, os aços elétricos, materiais magneticamente macios capazes de amplificar o fluxo magnético, são amplamente utilizados na forma de chapas em núcleos de transformadores e motores. O rendimento desses equipamentos está diretamente relacionado às propriedades magnéticas e às perdas dissipativas (CASTRO, 2008; RODRIGUES JUNIOR, 2009).

Entre 2013 e 2023, o consumo de energia elétrica no Brasil cresceu 9%, passando de 463,7 mil GWh para 508,9 mil GWh. Em relação a 2022, o consumo residencial aumentou 1,8%, enquanto os setores comercial e industrial cresceram 1,4% e 1,2%, respectivamente (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2025). Em 2006, a produção mundial de aços para fins elétricos foi estimada em 12 milhões de toneladas, sendo 80% de aços de grão não orientado (GNO), 16% de grão orientado e 4% de outros tipos (RODRIGUES JUNIOR, 2009). No setor residencial, equipamentos de menor eficiência utilizam aços como o ABNT 1006, favorecidos pelo baixo custo de produção e aplicação em pequenos motores de eletrodomésticos (LANDGRAF, 2002; SANTOS et al., 2017)

Embora representem apenas cerca de 1% da produção anual de aço, os aços elétricos possuem alto valor agregado e são essenciais para equipamentos elétricos (FREITAS, 2011; RANA, 2020). Os aços GNO são empregados principalmente em rotores e estatores de motores. A redução das perdas magnéticas é fundamental para aumentar sua eficiência e diminuir o consumo energético (LANDGRAF, 2007; SANTOS, 2019). Essas perdas são divididas em componentes histerética, parasítica e anômala, sendo a perda histerética fortemente influenciada pela microestrutura, incluindo tamanho de grão, densidade de discordâncias, distribuição de inclusões e textura (LANDGRAF, 2007). Estima-se que cerca de 5% da eletricidade gerada seja dissipada na forma de calor por correntes parasitas e histerese, correspondendo a uma perda anual equivalente a aproximadamente 20 vezes a energia necessária para produzir o aço (RANA, 2020).

As perdas parasíticas dependem principalmente da resistividade elétrica e da espessura da chapa. Por isso, os aços elétricos são geralmente ligados ao silício (Fe-Si), cuja adição aumenta a resistividade e reduz as perdas dinâmicas. Entretanto, teores elevados de Si tornam o material frágil, exigindo otimização da composição química (LANDGRAF,

2002; RANA, 2020). Atualmente, o aprimoramento desses aços envolve o controle de elementos residuais, tratamentos térmicos e otimização da laminação a quente e a frio, buscando uma textura cristalográfica adequada (FREITAS, 2011). O recozimento determina o tamanho de grão e a textura final, sendo desejável um tamanho entre 100 e 150 μm para reduzir as perdas por histerese sem elevar excessivamente as perdas dinâmicas (CASTRO, 2008; FREITAS, 2011). Nos aços semiprocessados, o recozimento final é realizado pelo cliente após corte e estampagem, promovendo redução do carbono, alívio de tensões e crescimento de grão. Nos totalmente processados, essas propriedades já são garantidas pelo fabricante (CASTRO, 2008; RODRIGUES JUNIOR, 2009; SANTOS et al., 2017).

Diante disso, é relevante desenvolver aços que conciliem baixo custo de produção e boas propriedades magnéticas. Os GNO semiprocessados possuem grande participação no consumo doméstico devido ao menor custo, tornando sua caracterização magnética relevante. A compreensão da influência da rota de processamento pode contribuir para a eficiência produtiva e energética do produto final.

Este trabalho avalia a influência das rotas de recozimento em caixa e contínuo nas perdas magnéticas finais de dois aços semiprocessados, correlacionando-as às propriedades magnéticas e à microestrutura. As amostras foram fornecidas pela ArcelorMittal e, por restrições comerciais, são denominadas Aço A (baixo carbono e baixa liga) e Aço B (baixo carbono).

Metodologia

Materiais e tratamento térmico

Foram utilizadas chapas de aços elétricos semiprocessados de baixa eficiência, cedidas pela ArcelorMittal, denominadas Aço A (ultrabaixo carbono e baixa liga) e Aço B (baixo carbono). Os materiais foram submetidos a duas rotas de processamento: recozimento em caixa e recozimento contínuo. Para cada rota, foram avaliadas as direções de laminação (DL) e transversal (DT), com e sem tratamento térmico. As oito condições foram identificadas como A1-DL, A1-DT, A2-DL, A2-DT, B1-DL, B1-DT, B2-DL e B2-DT, sendo 1 correspondente ao recozimento em caixa e 2 ao recozimento contínuo.

As chapas recebidas possuíam dimensões de 300 × 30 mm e espessura de 0,65 mm. Os corpos de prova foram obtidos por corte em cortadora de precisão com disco diamantado. O recozimento foi realizado em forno mufla Sanchis, visando promover o crescimento de grão dos aços semiprocessados. O ciclo térmico consistiu em aquecimento a 10 °C/min até 760 °C, permanência por 2 h em atmosfera de 100% de nitrogênio e posterior resfriamento lento no interior do forno. Dessa forma, foram comparadas as propriedades das amostras antes e após o tratamento térmico.

Caracterização magnética

As curvas de magnetização foram obtidas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) Lake Shore 7400, pertencente ao Laboratório de Caracterização Elétrica e Magnética do GNMS/UFRN. O equipamento opera segundo a lei de Faraday-Lenz, na qual a vibração da amostra produz uma tensão alternada detectada pelas bobinas sensoras. Antes das medições, o equipamento foi calibrado com uma amostra padrão de níquel de momento magnético conhecido.

A magnetização foi realizada em regime estático, utilizando corrente contínua para geração do campo magnético. Dessa forma, as perdas por correntes de Foucault não foram consideradas, permitindo determinar a componente histerética das perdas magnéticas. Os dados fornecidos em emu/g e Oe foram convertidos para o Sistema Internacional, obtendo-se os valores de campo em A/m e indução em Tesla. A perda por ciclo foi determinada pela área da curva de histerese e posteriormente convertida para W/kg, considerando 60 ciclos e a densidade do material.

Foram utilizadas amostras de 6 × 6 mm², avaliadas nas orientações de 0°, 30°, 60° e 90° à temperatura ambiente. O campo máximo aplicado foi de 4000 Oe (318280 A/m), mantendo-se distância de 22,9 mm entre as peças polares. A área das curvas foi calculada por integração numérica pela regra dos trapézios, utilizando código desenvolvido em Python.

Também foi realizada a caracterização por ruído de Barkhausen, utilizando um sistema composto por bobina solenóide, bobina sensora, fonte de potência/amplificador operacional bipolar, gerador de funções, pré-amplificador de baixo ruído e computador para aquisição e processamento dos dados. A bobina sensora, composta por 50 espiras, detectou os pulsos de tensão gerados pela variação da magnetização.

Foram utilizadas amostras de 30 × 3 × 0,65 mm³, submetidas a campo magnético triangular com amplitude máxima de 406 Oe (32308,05 A/m). Para determinação do valor médio quadrático (Vrms), indicador da atividade Barkhausen, foram realizadas 10 medições por amostra na frequência de 50 mHz. As frequências de 200 mHz, 500 mHz e 1 Hz foram utilizadas para obtenção das curvas de indução magnética e do parâmetro B50, correspondente à indução obtida sob campo de 5000 A/m. O B50 foi determinado pela média dos valores obtidos nas três frequências.

Caracterização microestrutural

A caracterização metalográfica foi realizada após corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. As amostras foram cortadas em uma Isomet 1000 (Buehler), embutidas a quente em baquelite condutivo e lixadas em politriz automática com lixas de 400 a 1200 mesh. O polimento foi realizado com suspensões de diamante de 6, 3 e 1 µm. Para revelar a microestrutura, utilizou-se Nital 3%, por 10 s nas amostras sem tratamento térmico e 15 s nas tratadas.

O tamanho de grão foi determinado conforme a norma ASTM E112, pelo método dos interceptos lineares. As imagens obtidas por microscopia óptica foram analisadas no software ImageJ, calibrado pela escala das imagens. Foram consideradas linhas contendo

no mínimo 50 interceptos e analisadas pelo menos 500 intersecções por amostra, garantindo maior representatividade estatística.

Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada para caracterizar a camada de óxido formada após o tratamento térmico, identificando suas fases e comparando os dois aços. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex II, com radiação Cu-Kα, varredura de 2θ entre 20° e 120°, passo de 0,02° e velocidade de 3°/min. A identificação das fases foi realizada pelo software X'Pert HighScore Plus e o refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o software MAUD.

A metodologia adotada permitiu correlacionar as rotas de processamento e as condições de tratamento térmico com as propriedades magnéticas, a atividade Barkhausen, o tamanho de grão, a microestrutura e as fases presentes na camada superficial dos aços analisados.

Resultados e Discussões

Caracterização microestrutural

O difratograma de raios X das amostras antes e após o tratamento térmico é apresentado na Figura 01. Os picos observados nas amostras sem tratamento térmico são referentes aos planos (011), (020), (121), (022) e (031) da ferrita (Fe-α), conforme COD 96-900-8537, característicos de amostras baixo carbono e baixa liga, indicando uma estrutura CCC. Após o tratamento térmico foi observado a formação de um óxido azulado na superfície, identificado como hematita (Fe_2O_3).

A partir dos resultados do refinamento Rietveld, foi possível quantificar a quantidade de cada fase. Foi verificado que as amostras submetidas ao recozimento em caixa apresentaram picos da fase Fe-α com menor intensidade em comparação com as amostras recozidas de forma contínua. A amostra A1 apresentou 3,23 % de Fe-α, enquanto a amostra A2 7,82 %. O mesmo comportamento foi observado para o aço B, 0,5 % e 5,4 % de Fe-α para as amostras B1 e B2, respectivamente. Isso está relacionado ao tipo de recozimento submetido no processamento, o recozimento em caixa favoreceu o crescimento de óxido na superfície da chapa durante o tratamento térmico final, devido ao maior tempo de aquecimento e resfriamento do processo.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica. A Figura 02 apresenta as amostras como recebidas, sem o tratamento térmico. Todas as amostras apresentam microestrutura ferrítica. As amostras do tipo B apresentam uma microestrutura mais refinada, com tamanho médio de grão de 7,98 ± 12,3 µm e 9,55 ± 12,8 µm, para a amostra B1 e B2, respectivamente. Enquanto as amostras A1 e A2 apresentaram tamanho de grão inicial de 15,37 ± 10,9 µm e 24,19 ± 7,6 µm. Foi possível

observar que os aços processados por recozimento contínuo apresentaram maior tamanho de grão inicial e os aços do tipo A apresentaram maior quantidade de inclusões.

As imagens apresentadas na Figura 03 mostram a microestrutura após o recozimento final. A amostra A2, que passou pelo recozimento contínuo e que inicialmente possuía o maior tamanho de grão inicial, não apresentou crescimento de grão adequado. Ao analisar a microestrutura deste aço após o tratamento térmico é possível identificar contornos de grão retilíneos, característicos de crescimento normal de grão, isso pode ser um indicativo que a deformação de encruamento não foi suficiente para promover o crescimento de grão anormal, induzido por deformação. Esta amostra ainda apresenta uma grande quantidade de inclusões que inibem a movimentação dos contornos de alto ângulo. O aço B2 que passou pelo recozimento contínuo apresentou uma microestrutura homogênea com grãos equiaxiais, contornos de grão curvos são um indicativo de crescimento de grão anormal. Está foi a única amostra que alcançou o tamanho de grão ideal entre 100 e 150 µm, com 114,84 ± 5,5 µm.

Na Figura 04 são relatados os tamanhos de grão antes e depois do tratamento térmico, com suas respectivas incertezas. As amostras submetidas ao recozimento em caixa apresentaram um crescimento de grão anormal, evidenciado pela presença de grãos que cresceram exageradamente, com contornos de grãos curvos, cercados por pequenas ilhas de grãos menores. Ao analisar esses grãos menores é possível identificar contornos de grão retilíneos, o que sugere um crescimento de grão normal, isso ocorre quando existe região recristalizada nas amostras antes do tratamento térmico. Nas amostras sem tratamento térmico (Figura 02) é possível observar regiões com contornos de grão mais claros no aço A, eles estão associados a regiões com contornos de baixo ângulo, um indicativo de uma recristalização parcial. As amostras exibiram tamanho de grão final semelhante, sendo 93,9 ± 9,1 µm para a amostra A1 e 93,31 ± 8,5 µm para a amostra B1.

Na Figura 05, é apresentada a microestrutura da seção transversal das chapas do aço A. É possível observar que o recozimento em caixa (A1) resultou em microestrutura final com maiores tamanhos de grão ao longo do comprimento da chapa. Por outro lado, amostras submetidas ao recozimento contínuo (A2) não exibiram um crescimento de grão adequado. As diferenças entre as amostras DL e DT são: a amostra A2-DL apresenta uma microestrutura mais homogênea e a amostra A2-DT mostra o início de crescimento anormal de grão restrito a região próxima à superfície, indicando que possivelmente o tempo de permanência nessa condição foi maior do que nas outras amostras.

Para o aço B, o recozimento contínuo (B2) resultou em uma microestrutura final com grãos maiores e mais homogêneos quando comparado ao recozimento em caixa (B1). Na Figura 06, podemos observar a seção transversal das chapas, onde também é possível identificar um crescimento anormal de grão na amostra B1-DL.

Caracterização magnética

As curvas de magnetização foram obtidas considerando o ângulo 0° coincidente com a direção de laminação (DL). As Figuras 07 e 08 apresentam as curvas de magnetização, utilizadas para calcular a perda histerética. As amostras apresentaram comportamento magnético semelhante em todas as direções, com exceção da amostra B1-DT-sTT e A2-

DT-cTT, que apresentaram anisotropia magnética perceptível com a variação do ângulo de medição.

As perdas histeréticas, obtidas a partir da área interna da curva de histerese, são apresentadas na Figura 09 e 10. Para fins de comparação, foi calculada a média das perdas entre os ângulos para cada amostra. As amostras A1-DL e B1-DL apresentaram reduções significativas da perda após o tratamento térmico de 32,87 % e 49,07 %, respectivamente. Já as amostras A1-DT e B1-DT apresentaram reduções de 28,31 % e 62,36 %, respectivamente.

Ao analisar as amostras processadas por recozimento contínuo, é possível observar que o aço A não apresentou diminuições significativas nas perdas após o tratamento térmico. Esse resultado se deve ao crescimento do grão insuficiente durante o recozimento, sendo 23,78 % o valor da redução da perda para a amostra A2-DL. Por outro lado, o aço B apresentou reduções de 59,49 % e 68,86 % para as amostras B2-DL e B2-DT, respectivamente.

As curvas de indução para diferentes frequências são relatadas na Figura 11 e 12. Todas as amostras seguiram o padrão, diminuindo a área interna da histerese com a diminuição da frequência utilizada no ensaio. A Tabela 1 mostra a diminuição do B50 após o tratamento térmico para todas as amostras do aço A, sendo a diminuição mais acentuada das amostras A1-DT-sTT e A1-DT-cTT, que passaram pelo recozimento em caixa. Para o aço B, as amostras que passaram pelo recozimento em caixa (B1-DL e B1-DT) apresentaram uma redução do B50 de 0,84 e 1,03 T antes do tratamento térmico para 0,69 e 0,80 T, após o tratamento térmico, respectivamente. Essa diminuição não é observada nas amostras que passaram pelo recozimento contínuo (B2-DL e B2-DT).

A Tabela 1 apresenta a média do B50 obtido para as frequências de 200 mHz, 500 mHz e 1 Hz. Para a direção de laminação, os valores médios de B50 foram 0,88 T para A1-DL-sTT, 0,74 T para A1-DL-cTT, 1,01 T para A2-DL-sTT, 0,93 T para A2-DL-cTT, 0,84 T para B1-DL-sTT, 0,69 T para B1-DL-cTT, 0,93 T para B2-DL-sTT e 0,92 T para B2-DL-cTT, com desvios padrão de 0,08, 0,04, 0,05, 0,05, 0,04, 0,04, 0,03 e 0,06 T, respectivamente. Na direção transversal, os valores médios foram 1,07 T para A1-DT-sTT, 0,64 T para A1-DT-cTT, 1,03 T para A2-DT-sTT, 0,70 T para A2-DT-cTT, 1,03 T para B1-DT-sTT, 0,80 T para B1-DT-cTT, 0,90 T para B2-DT-sTT e 0,96 T para B2-DT-cTT, com desvios padrão de 0,07, 0,05, 0,06, 0,05, 0,07, 0,07, 0,05 e 0,06 T, respectivamente.

Ruído Barkhausen

As Figuras 13 e 14 apresentam a subida da curva de indução (B) e o VRMS do ruído detectado em função do campo magnético (H) aplicado a 50 mHz. O perfil da curva do VRMS sugere os mecanismos que estão atuando no processo de magnetização.

Avaliando inicialmente os aços para direção de laminação (DL), é possível observar uma curva do VRMS característica de aços elétricos, com dois picos principais. A ocorrência do primeiro pico ocorre para valores de campo negativos acima do joelho da curva, relacionada a nucleação e aniquilação de domínios, sendo este comportamento observado

para todas as amostras na direção de laminação. O segundo pico ocorre para campos positivos, sendo posicionado acima do campo coercivo nas amostras sem tratamento térmico e para as amostras com tratamento térmico ele se encontra próximo ao outro joelho da curva. Essa característica indica que para as amostras sem tratamento térmico prevalece o movimento de paredes do domínio, enquanto para as amostras com tratamento térmico prevalece a nucleação e aniquilação dos domínios, que ocorrem em alta indução. Para todas as amostras sem tratamento térmico o segundo pico apresenta maior amplitude. Comparando os aços A e B, é possível notar que os valores de VRMS são superiores para o aço A em todas as condições.

Avaliando as amostras na direção transversal (DT), as amostras sem tratamento térmico apresentaram predominantemente um único pico principal de VRMS, sendo ele localizado na região do campo coercivo, associado ao movimento de domínios, onde ocorre a maior liberação de energia no fenômeno. Apesar da presença deste pico principal, é observado um relevo no lado direito da curva, onde ficaria o segundo pico, para as amostras A1-DT, A2-DT e B2-DT; somente na amostra B1-DT esse comportamento é observado para o lado esquerdo. Após o tratamento térmico, todas as amostras passaram a apresentar dois picos bem definidos, localizados nos joelhos da curva no campo positivo e negativo, em valores de alta indução.

A intensidade de ocorrência do VRMS foi quantificada pela área sob a curva do perfil de tensão do RMS, que indica a energia total dissipada na magnetização. Houve redução da intensidade do RMS após o tratamento térmico para todas as amostras, exceto B2-DL, que permaneceu igual, sendo a mudança apenas no formato da curva e, portanto, do mecanismo de magnetização.

Para o aço A, as amostras sem tratamento térmico apresentaram maior atividade Barkhausen do que o aço B, em todas as condições. As amostras do recozimento em caixa apresentaram redução do RMS de 23,58% (A1-DL) e 67,48% (A1-DT). Para o recozimento contínuo as reduções foram de 11,78% (A2-DL) e 26,95% (A2-DT).

O aço B apresentou pouca variação na intensidade de VRMS para direção de laminação. Já na direção transversal foi observada uma redução de 56,60% para B1-DT e 45,25% para B2-DT. É importante destacar que os valores finais de intensidade do VRMS para o aço B estão situados na mesma faixa: 21,24 nV, 28,20 nV, 26,22 nV e 25,49 nV, para B1-DL-cTT, B2-DL-cTT, B1-DT-cTT e B2-DT-cTT, respectivamente. Já para o aço A, os valores apresentaram maior variação em função do processamento e da direção.

Conclusão

A caracterização microestrutural e magnética dos aços A e B permitiu compreender a influência da rota de processamento por recozimento em caixa e recozimento contínuo sobre a evolução microestrutural e o desempenho magnético dos materiais.

A análise microestrutural revelou diferenças significativas no crescimento de grão entre os dois processos utilizados. As amostras processadas em caixa (A1 e B1) apresentaram crescimento anormal de grão, com regiões possivelmente parcialmente recristalizadas. A

amostra B2, processada por recozimento contínuo, apresentou uma microestrutura final mais homogênea, com tamanho de grão de 114,84 ± 5,5 µm, além de ter exibido a menor redução das perdas histeréticas após o tratamento térmico (68,86%).

O aço A submetido ao recozimento contínuo (A2) não apresentou crescimento de grão adequado, sugerindo que o tamanho inicial elevado dos grãos aumentou o tempo de incubação necessário antes do início do processo de crescimento. Os contornos de grão retilíneos observados após o tratamento térmico indicam crescimento normal de grão, sugerindo que a deformação aplicada anteriormente não foi suficiente para promover a recristalização adequada.

Os resultados magnéticos demonstraram que a resposta final está diretamente associada à evolução microestrutural. As amostras submetidas ao recozimento em caixa (A1 e B1) apresentaram reduções nas perdas histeréticas de 32,87% e 49,07%, atribuídas ao crescimento de grão mais favorável. Entre as amostras processadas por recozimento contínuo, apenas o aço B apresentou redução expressiva (59,49%), enquanto o aço A exibiu redução de 28,31%, coerente com o menor tamanho de grão final.

A análise do B50 revelou comportamento semelhante entre as amostras. Aquelas processadas por recozimento em caixa apresentaram diminuição do B50 após o tratamento térmico, enquanto o aço B processado por recozimento contínuo manteve esse valor estável.

A avaliação do ruído Barkhausen permitiu identificar os mecanismos predominantes de magnetização. As amostras sem tratamento térmico exibiram um perfil de Vrms característico da predominância do movimento de paredes de domínio. Após o tratamento térmico, observou-se um perfil típico de aços elétricos, marcado pelos fenômenos de nucleação e aniquilação de domínios. A atividade Barkhausen diminuiu com o tratamento térmico, comportamento compatível com o crescimento de grão e a consequente redução de defeitos cristalinos. Para o aço B, os valores finais de atividade Barkhausen foram muito semelhantes entre os dois tipos de processamento.

Diante dos resultados é possível concluir que o recozimento em caixa favorece o crescimento anormal de grão, o qual pode beneficiar as propriedades magnéticas quando ocorre de forma alinhada à textura cristalográfica desejada. Já o recozimento contínuo se mostrou mais eficiente para o aço B, promovendo uma microestrutura homogênea e um bom desempenho magnético.

Referências

ALMEIDA, Adriano Alex de. Influência do tamanho de grão, teor de silício e frequência de excitação nas perdas anômalas do aço GNO. 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ANJOS, Marcelo Silveira. Desenvolvimento e avaliação de aços para fins elétricos totalmente processados em recozimento em caixa. 2010. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ARAKAKI, Thiago Takeo Nascimento. Influência dos parâmetros metalúrgicos nas propriedades mecânicas e magnéticas de aços elétricos semiprocessados de grão não orientado. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Blumenau, 2020.

ASM INTERNATIONAL (ed.). ASM handbook. Volume 4: heat treating. 10. ed. Materials Park, OH: ASM International, 1991. ISBN 978-0-87170-379-3.

BARROS NETO, Ibernon Pereira de. Análise do ruído magnético de Barkhausen por meio da transformada wavelet discreta para detecção de microestrutura fragilizante em aço. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Instituto Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

BERTOTTI, Giorgio. Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers. San Diego: Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1998. ISBN 978-0-12-093270-2.

BOHN, F. Magnetostrição e Ruído Barkhausen nos aços elétricos de grão não orientado. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

BOHN, Felipe. Barkhausen noise statistical properties in artificially structured magnetic materials. 2009. 244 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021. 701 p. ISBN 9788521637288.

CASTRO, Nicolau Apoena. Controle da textura e da microestrutura durante o processo de fabricação de aços elétricos semiprocessados. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CASTRO, Nicolau Apoena. Pó de ferro microencapsulado: efeito do tratamento térmico de recozimento na redução das perdas magnéticas. 2002. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – EPUSP, São Paulo, 2002.

CERVA, Luciano Lohmann. Desenvolvimento de uma máquina síncrona com ímãs permanentes e núcleo sinterizado utilizada em aerogerador. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

COEY, J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 3. ed. São Paulo:

Edgard Blucher, 1974.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley-IEEE Press, 2009. ISBN 978-0-471-47741-9.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. Balanço Energético Nacional 2025: relatório preliminar. Rio de Janeiro: EPE, 2025. Disponível em: https://www.epe.gov.br/pt. Acesso em: 3 abr. 2025.

FREITAS, F. N. C. Influência da recristalização no comportamento da textura cristalográfica e nas perdas magnéticas por histerese de um aço elétrico de grão não orientado (GNO). 2011. 158 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

GIROTO, Ellen Regina. O efeito do potencial de oxigênio na oxidação subsuperficial e suas influências nas propriedades magnéticas de aços elétricos após o recozimento final. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

KTENA, A. et al. Barkhausen noise as a microstructure characterization tool. Physica B: Condensed Matter, v. 435, p. 109-112, 2014.

LANDGRAF, Fernando José Gomes. Microestrutura e histerese magnética nos aços e materiais afins eletromagnéticos. 2007. Tese (Livre-docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LANDGRAF, Fernando José Gomes. Propriedades magnéticas de aços para fins elétricos. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2002.

LONDERO, Alexandre Alborghetti. Efeito do tratamento térmico na aplicação de aços elétricos totalmente processados e semiprocessados em compressores herméticos. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Blumenau, 2022.

MACHADO, Núbia Ribeiro. Dinâmica da magnetização e ruído Barkhausen em multicamadas ferromagnéticas. 2020. 192 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

MELO, Gudson Nicolau de. Ruído Barkhausen como ferramenta para identificação de modificações microestruturais em aço AISI 1020 soldado. 2019. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

MORGAN, Manuel Alfredo Caldas. Ruído magnético de Barkhausen contínuo rotacional. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica de Construção, Projeto e Fabricação) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MOURÃO, Marcelo Breda. Introdução à siderurgia. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), 2007. 428 p. ISBN 9788577370153.

PADILHA, Angelo Fernando; SICILIANO JR., Fulvio. Encruamento, recristalização,

crescimento de grão e textura. 3. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

PINHO, Luís Carlos Almeida Bastos de. Materiais magnéticos e suas aplicações. 2009. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores – Major Energia) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2009.

RANA, Radhakanta (ed.). High-performance ferrous alloys. 1. ed. Cham: Springer, 2020. ISBN 978-3-030-53825-5.

RODRIGUES, Jean Carlos. Estudo da textura cristalográfica em um aço de grão não orientado com 3,3%Si via EBSD. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

RODRIGUES JUNIOR, Daniel Luiz. Efeito do tamanho de grão e da indução magnética sobre o campo coercivo e dissipação de energia por histerese em aços para fins elétricos. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTOS, José Ciro dos. Estudo e classificação de um aço elétrico de grão não orientado quanto ao seu estado microestrutural através de sistema de visão computacional. 2019. 109 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú, 2019.

SANTOS, Rafael Masulck. Influência das variáveis de processo de recozimento em caixa e laminação de encruamento nas perdas magnéticas de aços ao carbono laminados a frio. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2017.

SANTOS, R. M. et al. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DE RECOZIMENTO EM CAIXA E LAMINAÇÃO DE ENCRUAMENTO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE AÇO AO CARBONO LAMINADO A FRIO. 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense.

SILVA, Eduardo Cavalcante da. A influência do recozimento descarbonetante nas propriedades magnéticas de aços para fins elétricos. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SOUSA JUNIOR, Geraldo de; ORTIZ, Jorge L. Roel; MENDES, Filomena B. Rodrigues. Caracterização das propriedades magnéticas de lâminas de aço silício de grão orientado sob vários regimes de indução variando o sentido de laminação. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICRO-ONDAS E OPTOELETRÔNICA; CONGRESSO BRASILEIRO DE ELETROMAGNETISMO, 16.; 11., 2014. Curitiba: SBMO; CBMag

Anexos



Figura 01: Difratogramas de raios X para as amostras a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.



Figura 02: Imagens obtidas por microscopia óptica das amostras sem tratamento térmico, com ampliação de 100x, superfície.



Figura 03: Imagens obtidas por microscopia óptica das amostras após tratamento térmico, com ampliação de 100x, superfície.



Figura 04: Tamanho de grão com incerteza.



Figura 05: Imagens da seção transversal das amostras do aço A, sendo a) sem tratamento térmico e DL, b) com tratamento térmico e DL e c) com tratamento térmico e DT. Ampliação de 100x.



06: Imagens da seção transversal das amostras do aço B, sendo a) sem tratamento térmico e DL, b) com tratamento térmico e DL e c) com tratamento térmico e DT. Ampliação de 100x.



Figura 07: Curva de magnetização direção de laminação (DL) variando o ângulo 0°, 30°, 60° e 90°.



Figura 08: Curva de magnetização direção transversal (DT) variando o ângulo 0°, 30°, 60° e 90°.



Figura 09: Perdas por histerese em regime quase-estático para as amostras a) A e b) B na direção de laminação (DL).



Figura 10: Perdas por histerese em regime quase-estático para as amostras a) A e b) B na direção transversal (DT).



Figura 11: Curva de indução para frequências de 1 Hz, 500 mHz e 200 mHz direção laminação (DL).



Figura 12: Curva de indução para frequências de 1 Hz, 500 mHz e 200 mHz direção transversal (DT).



Figura 13: Curva de indução (B) e VRMS em função do campo externo aplicado para as amostras na direção de laminação (DL).



Figura 14: Curva de indução (B) e VRMS em função do campo externo aplicado para as amostras na direção transversal (DT).



Figura 15: Energia total liberada com o VRMS para as amostras a) Direção de laminação e b) Direção transversal.



Tabela 1: Média do B50 obtido para as frequências de 200 mHz, 500 mHz e 1 Hz.

CÓDIGO: ET0226

AUTOR: LUIZ HENRIQUE DE ANDRADE SANTANA

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Do Microscópio à Inteligência Artificial: Identificação Automatizada de Fungos em Amostras Clínicas

Resumo

A identificação de espécies de Candida por microscopia pode ser dificultada pela semelhança morfológica entre diferentes espécies e pela influência das condições de aquisição das imagens. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar o Mira, um sistema computacional para classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida auris, Candida haemulonii e Candida tropicalis, além de uma classe Background, destinada a imagens inadequadas para classificação. As imagens foram obtidas a partir de preparações microscópicas coradas pelo método de Gram e processadas por técnicas de visão computacional. Para cada imagem, foram extraídas 120 características relacionadas à intensidade, textura, morfologia e cor, utilizadas como entrada para uma máquina de vetores de suporte (SVM) com kernel RBF. O conjunto final foi composto por 840 imagens, avaliadas por validação cruzada estratificada e agrupada por imagem. O modelo apresentou balanced accuracy de 0,976, acurácia de 0,970 e AUC-ROC de 0,998. Das 840 imagens avaliadas, 819 foram classificadas corretamente e 21 incorretamente, sendo a principal fonte de confusão observada entre C. auris e C. haemulonii. A exportação do modelo para Open Neural Network Exchange (ONNX) e sua integração a um aplicativo Android demonstraram a viabilidade da execução local da classificação. Os resultados indicam potencial para o uso de características de imagem associadas à SVM na classificação automatizada de imagens microsc

Palavras-chave: Candida; Imagens Microscópicas; Aprendizado de Máquina; SVM.

TITLE: From the Microscope to Artificial Intelligence: Automated Identification of Fungi in Clinical Samples

Abstract

The identification of Candida species by microscopy can be challenging due to morphological similarities among closely related species. In this context, this study aimed

to develop and evaluate Mira, a computational system for the automated classification of microscopic images of Candida auris, Candida haemulonii, and Candida tropicalis, in addition to a Background class. A dataset of 840 images was processed using computer vision techniques, from which 120 features related to color, texture, and morphology were extracted. These features were used to train a Support Vector Machine (SVM) classifier with an RBF kernel. The model was evaluated using grouped cross-validation by image. The classifier achieved a balanced accuracy of 0.976, an accuracy of 0.970, and an AUC-ROC of 0.998. Among the 840 evaluated images, 21 were incorrectly classified, with the main source of confusion occurring between C. auris and C. haemulonii. The model was subsequently exported to Open Neural Network Exchange (ONNX) and integrated into an Android application, demonstrating the feasibility of local image classification. The results indicate the potential of combining image-based features and SVM for the automated classification of microscopic Candida images. However, the system should be considered an experimental support tool, and external validation with larger and more heterogeneous datasets is required before clinical application

Keywords: Candida; Microscopic Images; Machine Learning; SVM.

Introdução

As leveduras do gênero Candida podem causar infecções superficiais e invasivas, sobretudo em indivíduos hospitalizados, imunocomprometidos ou submetidos a procedimentos médicos. Neste grupo, as espécies não-albicans têm adquirido crescente relevância clínica, estando associadas a desafios relacionados à identificação laboratorial e ao perfil de suscetibilidade aos antifúngicos. A semelhança morfológica entre diferentes espécies de fungos pode dificultar sua diferenciação por métodos baseados em microscopia, o que, associado às diferenças na distribuição epidemiológica e na suscetibilidade aos antifúngicos entre as espécies, reforça a relevância da identificação em nível de espécie e a necessidade de abordagens complementares para a identificação precisa desses microrganismos (Rahman et al., 2023; Lockhart et al., 2017; da Matta et al., 2017).

A identificação convencional de leveduras pode envolver: características morfológicas, bioquímicas, espectrometria de massas e métodos moleculares. A observação microscópica de preparações coradas pelo método de Gram fornece informações sobre a morfologia, distribuição e agrupamento celular, porém isoladamente não permite a diferenciação inequívoca entre espécies morfologicamente semelhantes. Esta limitação é particularmente relevante para Candida Auris (C. Auris), que pode ser identificada incorretamente como Candida Haemulonii (C. Haemulonii) por sistemas cujas bases de dados não contenham referências adequadas.

Métodos como a espectrometria de massas por dessorção/ionização a laser assistida por matriz e analisador por tempo de vôo (MALDI-TOF MS), quando associados a bancos de espectros atualizados, ampliam a capacidade de identificação (Kathuria et al., 2015). Entretanto, a aplicação desses métodos depende de infraestrutura laboratorial específica, equipamentos de alto custo e pessoal capacitado, o que pode limitar sua disponibilidade em determinados contextos. Neste sentido, o desenvolvimento de métodos

complementares, de menor custo e com potencial para classificação inicial automatizada, pode contribuir para tornar a análise mais acessível.

Técnicas de visão computacional e aprendizado de máquina permitem extrair e analisar, de forma padronizada, características presentes em imagens biomédicas. Zieliński et al. (2020) demonstraram a classificação de fungos em imagens microscópicas por meio de representações extraídas por redes neurais profundas, associadas, em parte dos experimentos, a máquinas de vetores de suporte (SVM). Rahman et al. (2023) também avaliaram arquiteturas de redes neurais convolucionais na classificação de gêneros fúngicos em imagens microscópicas. Esses estudos evidenciam o potencial da análise computacional, mas também indicam que semelhanças morfológicas, artefatos e variações na aquisição das imagens podem interferir no desempenho dos modelos.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar um sistema computacional para a classificação de imagens microscópicas de Candida auris, Candida haemulonii e Candida tropicalis, além de uma classe denominada Background, destinada a imagens que não apresentam condições adequadas para a classificação entre as três espécies. O sistema empregou características quantitativas de cor, textura e morfologia, associadas à classificação por máquina de vetores de suporte (SVM). Posteriormente, o modelo foi exportado para o formato Open Neural Network Exchange (ONNX) e integrado a um aplicativo Android para execução local. A ferramenta foi concebida como um sistema experimental de apoio à classificação dos fungos, não constituindo método de diagnóstico clínico nem substituto dos procedimentos laboratoriais de identificação.

Metodologia

Material biológico e aquisição das imagens

Os isolados de Candida utilizados neste estudo foram disponibilizados pelo Departamento de Microbiologia e Parasitologia do Centro de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, Brasil. A identificação das espécies foi realizada previamente por espectrometria de massas MALDI-TOF MS, sendo os resultados utilizados como referência para a atribuição dos rótulos às imagens microscópicas.

Foram preparados esfregaços dos isolados em lâminas de vidro, submetidos à fixação térmica por passagem sobre a chama de um bico de Bunsen e posteriormente corados pelo método de Gram. As lâminas foram examinadas em microscópio óptico Olympus CX41RF, utilizando lente objetiva de 100× e óleo de imersão. As imagens foram adquiridas com um smartphone iPhone 16 Pro posicionado diretamente sobre a ocular do microscópio, com resolução original de 4000 × 4000 pixels.

Padronização e pré-processamento das imagens

Previamente ao processamento computacional, foi desenvolvido neste estudo um editor de imagens próprio, implementado em Python 3.14.3, para o tratamento em lote das

fotografias. A ferramenta permitiu padronizar o enquadramento das imagens por meio da definição de uma região de corte de tamanho uniforme e do ajuste de sua posição, possibilitando a aplicação das mesmas configurações a múltiplas imagens. Quando necessário, foram permitidos ajustes individuais para garantir a adequada correspondência da região analisada.

O conjunto utilizado no treinamento final foi constituído por 840 imagens originais, distribuídas em quatro classes: Candida auris (204), Candida haemulonii (206), Candida tropicalis (360) e Background (70). A classe Background compreendeu imagens consideradas inadequadas para classificação, devido a problemas como desfoque, enquadramento inadequado, regiões fora do campo óptico ou quantidade insuficiente de estruturas fúngicas visíveis. A composição do conjunto final está registrada no relatório mais recente do treinamento.

O processamento computacional das imagens foi realizado em Python 3.14.3, utilizando principalmente a biblioteca OpenCV. Inicialmente, foi realizado recorte quadrado central e identificação da região de interesse por conversão para escala de cinza, limiarização pelo método de Otsu e análise de contornos. A região selecionada foi redimensionada para 128 × 128 pixels e submetida a CLAHE, filtragem mediana com kernel 3 × 3 e normalização das intensidades. A partir das imagens processadas foram extraídas 120 características por amostra: oito estatísticas, 24 de textura por GLCM, 59 derivadas de LBP, sete morfológicas, 18 no espaço HSV e quatro razões entre canais RGB.

Classificação e validação

A classificação foi realizada por um pipeline composto pela padronização das características com StandardScaler e por máquina de vetores de suporte (SVM) (Cortes; Vapnik, 1995) com kernel RBF, C = 10 e gamma = scale. O treinamento final utilizou exclusivamente as imagens originais, sem aplicação de técnicas de aumento de dados (Sobel). A avaliação foi realizada por validação cruzada estratificada e agrupada por imagem, utilizando StratifiedGroupKFold com cinco partições. O desempenho foi avaliado por Balanced Accuracy, precisão, recall, F1-score, matriz de confusão e AUC-ROC multiclasse pelo método one-vs-rest. As imagens classificadas incorretamente foram registradas para análise posterior.

Implementação computacional

Após o treinamento, o modelo foi exportado para o formato ONNX e incorporado ao aplicativo Android para realização da inferência local, mantendo o mesmo fluxo de processamento e extração de características empregado no treinamento. A execução da inferência no dispositivo foi realizada com ONNX Runtime.

Resultados e Discussões

A avaliação inicial do classificador foi realizada para verificar o efeito da inclusão do filtro de Sobel na representação das imagens. Essa comparação foi conduzida utilizando

os mesmos cinco folds e avaliando, em ambos os casos, imagens originais não utilizadas no treinamento. O modelo sem Sobel apresentou balanced accuracy média de 0,9428, enquanto a configuração com Sobel alcançou 0,9355. Tendência semelhante foi observada para o macro-F1 (0,9366 versus 0,9293), acurácia (0,9368 versus 0,9295) e AUC-ROC macro one-vs-rest (0,9936 versus 0,9930). Assim, a inclusão do Sobel apresentou desempenho inferior, com diferença de 0,73 na balanced accuracy, levando à seleção da representação sem essa transformação para o treinamento subsequente.

A utilização do Sobel foi considerada por fornecer uma representação baseada em gradiente de intensidade, capaz de realçar bordas e limites estruturais das imagens. Essa estratégia também foi empregada por Mansourvar et al. (2025) como forma de aumento de dados em um estudo de classificação de fungos, no qual as imagens processadas pelo operador de Sobel foram utilizadas juntamente às imagens originais para ampliar a diversidade do conjunto de treinamento. Entretanto, o comportamento observado no presente estudo indica que o ganho esperado com essa representação adicional não se confirmou para as imagens microscópicas de Candida analisadas.

A ausência de melhoria sugere que as características já extraídas das imagens originais foram suficientes para representar as informações relevantes à discriminação das classes, enquanto a transformação por Sobel não acrescentou informação discriminante suficiente para compensar sua inclusão. Essa interpretação, contudo, deve ser restrita ao conjunto de dados e ao pipeline avaliados, não permitindo concluir que o uso de Sobel seja inadequado para outros conjuntos de imagens fúngicas.

Após essa etapa, o modelo final foi constituído por quatro classes: Candida auris, Candida haemulonii, Candida tropicalis e Background. O conjunto utilizado nessa etapa apresentou 840 imagens originais, com 204 imagens de C. auris, 206 de C. haemulonii, 360 de C. tropicalis e 70 de Background. Cada imagem foi representada por 120 características, e a classificação foi realizada por SVM com kernel RBF, utilizando C=10 e γ=scale, sem aplicação de aumento de dados.

O desempenho do modelo final na classificação das quatro classes é apresentado na **Tabela 1**. De modo geral, os resultados demonstram desempenho elevado e consistente entre as classes, com C. Tropicalis e Background apresentando os melhores resultados. Embora C. Auris tenha apresentado os menores valores entre as classes, seu desempenho permaneceu elevado, indicando boa capacidade de discriminação. As métricas globais também evidenciam a capacidade do modelo em distinguir as classes avaliadas, com balanced accuracy de 0,976, AUC-ROC de 0,998 e acurácia de 0,970, respectivamente.

A matriz de confusão do modelo final (**Figura 1**) evidenciou elevada capacidade de discriminação entre as quatro classes avaliadas. Das 840 imagens analisadas na validação cruzada, 819 foram classificadas corretamente, com apenas 21 classificações incorretas. Candida tropicalis apresentou 357 acertos entre 360 imagens, enquanto todas as 70 imagens da classe Background foram corretamente classificadas. Para C. haemulonii, foram observados 201 acertos entre 206 imagens, ao passo que C. auris apresentou 191 acertos entre 204 imagens.

Os erros, entretanto, não apresentaram distribuição uniforme entre as classes. A principal fonte de confusão ocorreu entre C. auris e C. haemulonii: dez imagens de C. auris foram classificadas como C. haemulonii e cinco imagens de C. haemulonii foram classificadas

como C. auris, correspondendo a 15 das 21 classificações incorretas (71,4%). A elevada ocorrência dessa confusão pode estar relacionada à similaridade das características observadas nas imagens microscópicas dessas espécies, uma vez que a discriminação de fungos visualmente semelhantes constitui uma dificuldade já descrita na literatura de classificação automatizada de imagens microscópicas.

Zieliński et al. (2020), ao avaliar a classificação computacional de imagens microscópicas de fungos, também destacaram a dificuldade de discriminar espécies com características morfológicas semelhantes. Essa hipótese é consistente com a comparação visual realizada neste estudo, na qual as imagens de C. auris e C. haemulonii apresentam características microscópicas mais próximas entre si (**Figura 2**) quando comparadas aos pares C. auris × C. tropicalis (**Figura 3**) e C. tropicalis × C. haemulonii (**Figura 4**). As demais classificações incorretas corresponderam a duas imagens de C. auris classificadas como C. tropicalis, duas de C. tropicalis classificadas como C. auris e uma imagem de cada uma dessas espécies classificada como Background.

A concentração dos erros entre C. auris e C. haemulonii indica que, embora o modelo apresente elevada separabilidade global, essa distinção constitui o principal desafio dentro do conjunto avaliado. A taxa de confusão registrada para esse par foi de 3,7%, considerada adequada no relatório experimental. Esse comportamento também demonstra a importância de analisar a matriz de confusão em conjunto com métricas agregadas, uma vez que uma balanced accuracy elevada, isoladamente, não evidencia quais classes contribuem para as limitações do classificador.

A análise individual das amostras confundidas reforça esse padrão. Algumas imagens de C. haemulonii foram atribuídas a C. auris com probabilidades preditas superiores a 70%, incluindo um caso em que a confiança na classe predita alcançou 97,03%. Da mesma forma, diversas imagens de C. auris foram classificadas como C. haemulonii, embora a intensidade dessa confiança variasse entre as amostras. Esses resultados sugerem que os casos de confusão não correspondem apenas às classificações próximas ao limite de decisão, mas incluem imagens nas quais a representação utilizada pelo modelo favoreceu de maneira consistente à classe incorreta.

Por outro lado, a ausência de erros na classe Background e o elevado desempenho de C. tropicalis indicam uma separação mais consistente dessas classes no espaço das características empregado pelo SVM. Esse resultado deve, contudo, ser interpretado considerando a composição da classe Background, formada por imagens inadequadas ou de baixa qualidade derivadas do conjunto original. Essa característica pode introduzir diferenças associadas a foco, iluminação ou qualidade da imagem, fazendo com que parte da separação observada esteja relacionada às condições de aquisição e não exclusivamente à ausência de estruturas fúngicas.

Os resultados obtidos são consistentes com a viabilidade do uso de métodos computacionais para a classificação automatizada de imagens fúngicas. Zieliński et al. (2020) demonstraram que imagens microscópicas de fungos podem ser utilizadas para classificação por aprendizado de máquina, empregando diferentes representações das imagens e classificadores, incluindo SVM. Os autores também destacaram a dificuldade de discriminar espécies visualmente semelhantes, aspecto particularmente relevante diante da concentração dos erros observada entre C. auris e C. haemulonii no presente estudo.

Estudos mais recentes têm explorado principalmente arquiteturas de aprendizado profundo. Rahman et al. (2023), ao classificarem 89 gêneros de fungos filamentosos, obtiveram acurácia global de 65,35% com DenseNet, observando ainda que o desempenho foi influenciado pela quantidade de imagens disponíveis para cada gênero. Mansourvar et al. (2025), por sua vez, utilizaram ResNet50, DenseNet-121 e Vision Transformer para classificação de fungos em imagens de séries temporais, empregando o operador de Sobel como estratégia de aumento de dados. Essas abordagens diferem do presente estudo quanto ao material biológico, tipo de imagem, número de classes e estratégia de classificação, de modo que seus valores de desempenho não devem ser tratados como comparação direta. Ainda assim, os trabalhos reforçam a aplicabilidade da análise automatizada de imagens fúngicas e mostram que diferentes estratégias de representação e classificação podem ser adequadas conforme a natureza dos dados.

Nesse contexto, o Mira apresenta como diferencial a utilização de características de imagem previamente definidas associadas a um classificador SVM, em vez de uma arquitetura de aprendizado profundo treinada diretamente sobre os pixels. Essa estratégia permitiu obter balanced accuracy de 0,976 e AUC-ROC de 0,998 no conjunto avaliado, mantendo uma representação compacta de 120 características. Assim, os resultados indicam que a classificação baseada em características pode constituir uma alternativa viável para conjuntos específicos de imagens microscópicas de Candida, sobretudo quando associada a uma implementação voltada à execução local.

Além do desempenho obtido na classificação, o desenvolvimento do Mira buscou viabilizar a utilização do modelo em ambiente móvel. Para isso, o classificador treinado foi exportado para o formato ONNX, permitindo sua integração ao aplicativo Android desenvolvido no projeto. Essa etapa estabelece uma conexão entre o processamento das imagens microscópicas e uma aplicação capaz de executar localmente o modelo, sem depender da reconstrução do treinamento ou da disponibilidade do ambiente de desenvolvimento utilizado durante sua construção.

A utilização de um modelo baseado em 120 características e SVM também favorece uma implementação mais compacta em relação a abordagens que dependem diretamente de redes neurais profundas para a análise das imagens. Entretanto, os resultados obtidos devem ser interpretados como uma avaliação experimental do classificador, não constituindo validação para uso diagnóstico.

Como perspectivas futuras, pretende-se ampliar e diversificar o conjunto de imagens, especialmente para C. auris e C. haemulonii, que concentram a maior parte das classificações incorretas, além de avaliar amostras provenientes de diferentes preparações e condições de aquisição. Também será investigada a incorporação de novas características e estratégias de processamento que contribuam para aumentar a separabilidade entre as espécies. A realização de validação externa com imagens independentes e provenientes de diferentes laboratórios será fundamental para avaliar a capacidade de generalização do modelo. Dessa forma, o Mira apresenta potencial como ferramenta experimental de apoio à classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida, estabelecendo uma base para seu aprimoramento e futura avaliação em condições mais próximas da aplicação prática.

Conclusão

O Mira demonstrou potencial para a classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida auris, Candida haemulonii, Candida tropicalis e Background, utilizando 120 características de cor, textura e morfologia associadas a um classificador SVM com kernel RBF. O modelo apresentou balanced accuracy de 0,976, acurácia de 0,970 e AUC-ROC de 0,998. A inclusão do filtro de Sobel não proporcionou melhoria no desempenho, sendo mantida a representação sem essa transformação. A maior fonte de confusão ocorreu entre C. auris e C. haemulonii, evidenciando a dificuldade de discriminar essas espécies por suas características microscópicas. A exportação para ONNX e integração ao aplicativo Android demonstraram a viabilidade da execução local do modelo. Apesar dos resultados promissores, são necessários conjuntos de dados mais amplos e heterogêneos, além de validação externa, para avaliar sua capacidade de generalização.

Assim, o Mira demonstra potencial como ferramenta auxiliar de apoio à classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida, combinando desempenho elevado, representação compacta e execução local em dispositivo móvel. Embora não substitua os métodos laboratoriais de identificação, a abordagem desenvolvida estabelece uma base promissora para aplicações computacionais de apoio à identificação de espécies fúngicas, cuja capacidade de generalização poderá ser investigada em estudos futuros.

Referências

[1] RAHMAN, Md Arafatur; CLINCH, Madelyn; REYNOLDS, Jordan; DANGOTT, Bryan; MEZA VILLEGAS, Diana M.; NASSAR, Aziza; HATA, D. Jane; AKKUS, Zeynettin. Classification of fungal genera from microscopic images using artificial intelligence. Journal of Pathology Informatics, v. 14, art. 100314, 2023. DOI: 10.1016/j.jpi.2023.100314.

[2] LOCKHART, Shawn R.; JACKSON, Brendan R.; VALLABHANENI, Snigdha; OSTROSKY-ZEICHNER, Luis; PAPPAS, Peter G.; CHILLER, Tom. Thinking beyond the common Candida species: need for species-level identification of Candida due to the emergence of multidrug-resistant Candida auris. Journal of Clinical Microbiology, v. 55, n. 12, p. 3324–3327, 2017. DOI: 10.1128/JCM.01355-17.

[3] DA MATTA, Daniel Archimedes; SOUZA, Ana Carolina Remondi; COLOMBO, Arnaldo Lopes. Revisiting species distribution and antifungal susceptibility of Candida bloodstream isolates from Latin American medical centers. Journal of Fungi, v. 3, n. 2, art. 24, 2017. DOI: 10.3390/jof3020024.

[4] KATHURIA, Shallu; SINGH, Pradeep K.; SHARMA, Cheshta; PRAKASH, Anupam; MASIH, Aradhana; KUMAR, Anil; MEIS, Jacques F.; CHOWDHARY, Anuradha. Multidrug-resistant Candida auris misidentified as Candida haemulonii: characterization by matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry and DNA sequencing and its antifungal susceptibility profile variability by

Vitek 2, CLSI broth microdilution, and Etest method. Journal of Clinical Microbiology, v. 53, n. 6, p. 1823–1830, 2015. DOI: 10.1128/JCM.00367-15.

[5] ZIELIŃSKI, Bartosz; SROKA-OLEKSIAK, Agnieszka; RYmarczyk, Dawid; PIEKARCZYK, Adam; BRZYCHCZY-WŁOCH, Monika. Deep learning approach to describe and classify fungi microscopic images. PLOS ONE, v. 15, n. 6, e0234806, 2020. DOI: 10.1371/journal.pone.0234806.

[6] CORTES, Corinna; VAPNIK, Vladimir. Support-vector networks. Machine Learning, v. 20, p. 273–297, 1995. DOI: 10.1007/BF00994018.

[7] MANSOURVAR, Marjan; CHARYLO, Karol Rafal; FRANDSEN, Rasmus John Normand; BREWER, Steen Smidth; HOOF, Jakob Blæsbjerg. Automated fungal identification with deep learning on time-lapse images. Information, v. 16, art. 109, 2025. DOI: 10.3390/info16020109.

[8] RAMOS, Lívia S.; FIGUEIREDO-CARVALHO, Maria Helena G.; BARBEDO, Leonardo S.; ZICCARDI, Mariangela; CHAVES, Alessandra L. S.; ZANCOPÉ-OLIVEIRA, Rosely M.; PINTO, Marcia R.; SGARBI, Diana B. G.; DORNELAS-RIBEIRO, Marcos; BRANQUINHA, Marta H.; SANTOS, André L. S. Candida haemulonii complex: species identification and antifungal susceptibility profiles of clinical isolates from Brazil. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, v. 70, n. 1, p. 111–115, 2015. DOI: 10.1093/jac/dku321.

[9] LITJENS, Geert; KOOI, Thijs; BEJNORDI, Babak Ehteshami; SETIO, Arnaud Arindra Adiyoso; CIMPOI, Francesco; GHAFOORIAN, Mohsen; VAN DER LAAK, Jeroen A. W. M.; VAN GINNEKEN, Bram; SÁNCHEZ, Clara I. A survey on deep learning in medical image analysis. Medical Image Analysis, v. 42, p. 60–88, 2017. DOI: 10.1016/j.media.2017.07.005.

[10] LIMA, Kássio Michell Gomes de; MORAIS, Camilo de Lelis Medeiros de; NEVES, Ana Carolina de Oliveira. Chemometrics: a university course using the R language. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2024. DOI: 10.22533/at.ed.001241508.

[11] RODIONOVA, Oxana Ye.; OLIVERI, Paolo; POMERANTSEV, Alexey L. Rigorous and compliant approaches to one-class classification. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 159, p. 89–96, 2016. DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.10.002.

[12] ZONTOV, Y. V.; RODIONOVA, O. Ye.; KUCHERYAVSKIY, S. V.; POMERANTSEV, A. L. DD-SIMCA — A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2017. DOI: 10.1016/j.chemolab.2017.05.010.

[13] LOCKHART, Shawn R.; ETIENNE, Kizee A.; VALLABHANENI, Snigdha; FAROOQI, Joveria; CHOWDHARY, Anuradha; GOVENDER, Nelesh P.; COLOMBO, Arnaldo Lopes; CALVO, Belinda; CUOMO, Christina A.; DESJARDINS, Christopher A.; BERKOW, Elizabeth L.; CASTANHEIRA, Mariana; MAGOBO, Rindidzani E.; JABEEN, Kauser; ASGHAR, Rana J.; MEIS, Jacques F.; JACKSON, Brendan; CHILLER, Tom; LITVINTSEVA, Anastasia P. Simultaneous emergence of multidrug-

resistant Candida auris on 3 continents confirmed by whole-genome sequencing and epidemiological analyses. Clinical Infectious Diseases, v. 64, n. 2, p. 134–140, 2017. DOI: 10.1093/cid/ciw691.

Anexos



Tabela 1. Desempenho do Mira na classificação das quatro classes, considerando precisão, recall e F1-score por classe e suas respectivas médias macro.



Figura 1. Matriz de confusão do Mira para as quatro classes avaliadas, apresentando as classificações corretas e incorretas em valores absolutos e em proporções por classe.



Figura 2. Comparação entre as imagens da Candida Auris e Candida Haemulonii respectivamente.



Figura 3: Comparativo entre as imagens da Candida Auris e Candida Tropicalis respectivamente



Figura 4: Comparação entre as imagens da Candida Tropicalis e Candida Haemulonii respectivamente.



Figura 5: Interface do aplicativo Mira.



Figura 6: Gráfico de treinamento do modelo DD-SIMCA para amostras de Candida haemulonii. As amostras foram selecionadas pelo algoritmo de Kennard–Stone, correspondendo a 70% do conjunto de dados utilizado na etapa de calibração.



Figura 7: Gráfico de validação do modelo DD-SIMCA para amostras de Candida haemulonii. As amostras correspondem aos 30% restantes do conjunto de dados, utilizados na etapa de validação após a seleção de 70% das amostras pelo algoritmo de Kennard–Stone par



Figura 8: Gráfico de predição do modelo DD-SIMCA para 50 amostras de Candida auris, utilizadas para avaliar o desempenho do classificador diante de amostras não empregadas nas etapas de calibração e validação interna.



Figura 9: Plot dos extremos de treinamento com amostras de com Candida Haemulonii



Figura 10: Plot dos extremos de treinamento com amostras de com Candida Auris

CÓDIGO: ET0227

AUTOR: MARIA IZABEL ALVES MARTINS VARELA

ORIENTADOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

TÍTULO: Emprego de imagens digitais e algoritmos de autenticidade para a análise de determinação de TOG em água produzida

Resumo

A água produzida apresenta composição complexa e elevado potencial de impacto ambiental, tornando o monitoramento do teor de óleos e graxas (TOG) fundamental para o controle de sua qualidade. Neste contexto, este trabalho propôs o uso de processamento digital de imagens obtidas por smartphone, associado às técnicas quimiométricas PLS e DD-SIMCA, como alternativa simples e de baixo custo para quantificação e classificação de amostras de água contendo diferentes concentrações de óleo. Nesse intuito, foram preparadas amostras com concentrações entre 0 e 100 ppm, cujas imagens foram adquiridas sob condições controladas. A partir de uma região de interesse (ROI), foram extraídos histogramas dos espaços de cor RGB e HSV, utilizados como variáveis de entrada para os modelos quimiométricos. O modelo PLS apresentou quatro variáveis latentes e desempenho satisfatório, com R^2 = 0,946, RMSE = 6,39 ppm, RMSECV = 23,37 ppm e RMSEP = 12,49 ppm. Já o modelo DD-SIMCA, desenvolvido com duas variáveis latentes, apresentou 100% de sensibilidade e especificidade na classificação das amostras. Os resultados demonstram que imagens obtidas por um smartphone podem fornecer informações suficientes para a construção de modelos de quantificação e classificação de TOG. A abordagem proposta apresenta potencial como uma alternativa acessível, rápida e de fácil implementação para a triagem de água produzida.

Palavras-chave: água produzida, TOG, machine learning, quimiometria.

TITLE: Use of Digital Images and Authenticity Algorithms for Analyzing TOG in Produced Water

Abstract

Produced water has a complex composition and a high potential for environmental impact, making the monitoring of total oil and grease (TOG) content essential for controlling its quality. In this context, this study proposed the use of digital processing of images captured by a smartphone, combined with the chemometric techniques PLS and DD-SIMCA, as a simple, low-cost alternative for quantifying and classifying water samples containing different concentrations of oil. For that purpose, samples with

concentrations ranging from 0 to 100 ppm were prepared, and images of these samples were acquired under controlled conditions. From a region of interest (ROI), histograms were extracted from the RGB and HSV color spaces and used as input variables for the chemometric models. The PLS model included four latent variables and performed satisfactorily, with $R^2 = 0.946$, RMSE = 6.39 ppm, RMSECV = 23.37 ppm, and RMSEP = 12.49 ppm. The DD-SIMCA model, developed with two latent variables, showed 100% sensitivity and specificity in classifying the samples. The results show that images captured by a smartphone can provide sufficient information for building models to quantify and classify TOG. The proposed approach shows potential as an affordable, fast, and easy-to-implement alternative for screening produced water.

Keywords: Produced Water, TOG, machine learning, chemometrics.

Introdução

A água produzida é o principal efluente gerado durante as atividades de exploração e produção de petróleo, sendo constituída por uma mistura complexa de água de formação, água de injeção e compostos provenientes do reservatório, incluindo óleos e graxas, sólidos suspensos, sais dissolvidos e matéria orgânica. Devido ao elevado volume produzido e ao seu potencial impacto ambiental, o monitoramento de sua qualidade é essencial para garantir o atendimento às normas ambientais e a mitigação de impactos decorrentes do descarte ou do reúso desse efluente (Carvalho, 2011; Amakiri et al., 2022).

Entre os parâmetros utilizados para avaliação da qualidade deste efluente, o teor de óleos e graxas (TOG), amplamente empregado como indicador da eficiência dos processos de separação óleo-água e do atendimento aos limites estabelecidos para descarte (Abdelhamid et al., 2025). Dessa forma, a água produzida somente pode ser lançada no mar desde que obedeça às condições estabelecidas pela Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 393/2007.

A determinação desse parâmetro é tradicionalmente realizada por técnicas instrumentais, como a espectroscopia no infravermelho, que apresentam boa sensibilidade, porém demandam equipamentos específicos, custos elevados de aquisição e manutenção, além da utilização de solventes e procedimentos laboratoriais especializados. Essas limitações incentivam o desenvolvimento de metodologias alternativas que sejam mais rápidas, acessíveis e de menor custo operacional (Agiomavriti et al., 2025)

Nesse contexto, o processamento digital de imagens (PDI) tem se destacado como uma ferramenta promissora para aplicações analíticas. A técnica possibilita converter informações visuais presentes em imagens digitais em descritores numéricos capazes de representar alterações físicas ou químicas das amostras. Associado a métodos quimiométricos, o PDI permite explorar simultaneamente um grande número de variáveis extraídas das imagens, favorecendo o desenvolvimento de modelos para quantificação e classificação de diferentes analitos. Estudos recentes demonstram a aplicação bem-sucedida dessa estratégia em diferentes matrizes, evidenciando sua viabilidade como alternativa às técnicas analíticas convencionais. (Fan et al., 2021; Soares et al., 2023; Tiuftiakov et al., 2021)

Entre as ferramentas quimiométricas empregadas nesse tipo de aplicação, a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) destaca-se pelo desempenho de estabelecer relações entre variáveis de elevada dimensionalidade e a propriedade de interesse,

enquanto o Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA) permite o reconhecimento e a classificação de amostras pertencentes a uma determinada classe. A utilização combinada dessas metodologias possibilita não apenas estimar quantitativamente a concentração do analito, mas também avaliar a conformidade das amostras analisadas, aumentando a confiabilidade da técnica (Ballabio, 2015; Geladi e Kowalski, 1986; Wold et al., 2001; Pomerantsev e Rodionova, 2013; Kucheryavskiy et al., 2024).

Diante desse cenário, este trabalho propõe a utilização do processamento digital de imagens obtidas por um smartphone, associado às técnicas quimiométricas PLS e DD-SIMCA, como alternativa para a quantificação do teor de óleos e graxas em água produzida. A estratégia busca desenvolver um procedimento simples, de baixo custo e rápida execução, capaz de fornecer informações quantitativas e qualitativas a partir da análise das características cromáticas das imagens.

Metodologia

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste estudo foram preparadas a partir de uma solução estoque contendo 1000 ppm de óleo diluído em ciclohexano. As diferentes concentrações empregadas na construção dos modelos foram obtidas por meio de diluições sucessivas, utilizando a relação descrita pela Equação (1). $C_1V_1 = C_2V_2$ (1) Foram preparadas soluções com concentrações entre 0 e 100 ppm, utilizando volume final de 50 mL para cada amostra. Ao todo, foram produzidas 30 amostras, sendo excluídas da etapa de modelagem aquelas identificadas como outliers durante o processamento dos dados.

OBTENÇÃO DAS IMAGENS DIGITAIS

As imagens foram obtidas utilizando a câmera traseira de um smartphone, equipado com sensor de 12 MP e abertura f/1.6. As fotografias foram realizadas com distância fixa de 12 cm entre a câmera e a amostra, empregando uma iluminação de lâmpada de fluorescência, de forma a manter condições constantes durante toda a aquisição. A figura 1 apresenta exemplos das imagens obtidas para amostras contendo diferentes concentrações de óleo. Visualmente, observa-se a existência de diferenças graduais na intensidade e distribuição das características cromáticas das amostras em função da concentração, indicando a presença de informações passíveis de serem exploradas por técnicas de processamento digital de imagens.

PROCESSAMENTO DIGITAL DAS IMAGENS

As imagens foram processadas para obtenção dos histogramas dos espaços de cor RGB (Red, Green e Blue) e HSV (Hue, Saturation e Value), a região de corte foi selecionada na faixa de 257 até 1025 bins por frequência. Os descritores extraídos foram organizados em uma matriz de dados multivariada, utilizada posteriormente na construção dos modelos quimiométricos.

A utilização de uma região padronizada para aquisição dos dados é uma etapa importante em técnicas baseadas em processamento digital de imagens, uma vez que pequenas variações na seleção dos pixels podem influenciar diretamente os parâmetros extraídos e, consequentemente, o desempenho das técnicas quimiométricas. Estudos envolvendo colorimetria digital e análise de imagens destacam a necessidade de condições controladas de aquisição e da utilização de regiões de interesse representativas para aumentar a robustez dos modelos analíticos desenvolvidos, como podem ser vistos em Fan et al., 2021; Soares et al., 2023.

Em seguida, as imagens foram processadas utilizando o software MATLAB, por meio da interface gráfica imagem.gui (GOMES, 2017), do idealizador Adriano Seleções, sendo extraídas as variáveis associadas aos canais de cor RGB (Red, Green e Blue) e HSV (Hue, Saturation e Value). As variáveis obtidas foram organizadas em uma matriz de dados para futura utilização na construção das técnicas quimiométricas.

Para garantir a confiabilidade do conjunto de dados, as amostras foram distribuídas entre os conjuntos de calibração (70% das amostras) e predição (30% das amostras) por meio do algoritmo Kennard-Stone, amplamente empregado em estudos quimiométricos para seleção uniforme de amostras no espaço multivariado. Essa abordagem garante que as diferentes regiões do conjunto de dados sejam contempladas durante a modelagem. (Candeias et al., 2025)

CONSTRUÇÃO DO MODELO PLS

A quantificação do teor de óleos e graxas foi realizada utilizando a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares - PLS). De acordo com Geladi e Kowalski (1986), o método PLS estabelece uma relação multivariada entre uma matriz de variáveis independentes (X) e uma matriz de respostas (Y), sendo particularmente adequado para conjuntos de dados com elevado número de variáveis, presença de correlação entre elas e ruído experimental.

Neste estudo, a matriz X foi constituída pelas variáveis extraídas das imagens digitais, enquanto a matriz Y foi formada pelos valores de concentração das amostras preparados experimentalmente. O modelo foi construído a partir da extração de variáveis latentes capazes de maximizar simultaneamente a variância dos dados de entrada e sua correlação com a variável resposta.

O desempenho dos modelos foi avaliado por meio do coeficiente de determinação (R^2), do erro quadrático médio da calibração (RMSEC), do erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV) e do erro quadrático médio de predição (RMSEP). Esses parâmetros permitem avaliar a capacidade de ajuste, robustez e predição dos modelos desenvolvidos. (Wold et al., 2001)

CONSTRUÇÃO DO MODELO DD-SIMCA

A capacidade de classificação das amostras foi avaliada utilizando o método Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA). Esse é um método de modelagem de classe baseado em PCA que utiliza as distâncias ortogonais e de score para estabelecer limites estatísticos de aceitação e rejeição de amostras.

Esse método permite verificar se uma amostra pertence ou não à faixa estabelecida, sendo amplamente empregado em problemas de autenticação e classificação em química analítica. Segundo Kucheryavskiy et al. (2024), a abordagem DD-SIMCA apresenta a vantagem de possibilitar a estimativa teórica dos erros de classificação e a construção de regiões de aceitação estatisticamente fundamentadas.

Para este trabalho, o modelo foi construído utilizando as variáveis extraídas das imagens digitais, sendo avaliados os parâmetros de sensibilidade e especificidade. O algoritmo DD-SIMCA foi desenvolvido empregando duas variáveis latentes (LV = 2), nível de significância $\alpha = 0,05$ e $\gamma = 0,01$, sendo utilizado para avaliação da conformidade das amostras pertencentes à classe de interesse.

Resultados e Discussões

CARACTERIZAÇÃO DAS IMAGENS E DEFINIÇÃO DA REGIÃO DE INTERESSE

As imagens obtidas apresentaram diferenças visuais de coloração em função da concentração de óleo nas amostras, evidenciando que o aumento do teor de TOG altera a resposta cromática registrada pela câmera do smartphone. Embora algumas dessas diferenças sejam discretas à inspeção visual, elas tornam-se mais evidentes quando as imagens são processadas e convertidas em informações numéricas por meio da extração dos histogramas dos espaços de cor RGB e HSV.

Visualmente, observa-se uma diferença gradual entre as amostras de baixa e alta concentração, mas embora essas diferenças possam ser percebidas visualmente apenas em concentrações mais elevadas, o processamento digital de imagens permite quantificar pequenas variações de intensidade e distribuição dos pixels que dificilmente seriam distinguidas apenas pela observação humana. Dessa forma, informações aparentemente discretas passam a ser representadas numericamente, possibilitando sua utilização em sistemas quimiométricos para quantificação e classificação das amostras. Esse procedimento está de acordo com os estudos de Fan et al. (2021) e Soares et al. (2023), que demonstram que alterações na resposta cromática das imagens podem ser utilizadas como variáveis analíticas para determinação de compostos em diferentes matrizes.

Após a aquisição das imagens, foi selecionada uma região de interesse elíptica localizada na porção central da amostra (Figura 3). A utilização de uma ROI padronizada permitiu que todas as imagens fossem processadas sob as mesmas condições, reduzindo possíveis interferências provenientes das bordas do recipiente e garantindo que a extração das variáveis fosse realizada sobre uma região visualmente homogênea. Consequentemente, as informações empregadas na construção dos modelos quimiométricos passaram a refletir predominantemente as características ópticas da amostra, minimizando a influência de fatores externos.

A padronização da aquisição das imagens e da seleção da ROI constitui uma etapa importante para aumentar a reprodutibilidade do modelo experimental, uma vez que pequenas variações na área analisada podem modificar significativamente os valores dos descritores extraídos. Trabalhos que utilizam processamento digital de imagens associado à quimiometria destacam que a utilização de regiões de interesse consistentes contribui para reduzir a variabilidade experimental e aumentar a robustez dos modelos de calibração e classificação.

Após a definição da região de interesse, as informações contidas nas imagens foram convertidas em variáveis numéricas por meio da extração dos histogramas dos espaços de cor RGB e HSV, utilizados como entrada para o modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). A Figura 4 apresenta um exemplo do histograma obtido para uma das amostras, evidenciando a distribuição da frequência dos pixels em função dos diferentes níveis de intensidade de cada canal de cor.

Os histogramas constituem uma representação quantitativa da distribuição dos pixels presentes na imagem, permitindo transformar informações essencialmente visuais em um conjunto de variáveis passíveis de tratamento estatístico e quimiométrico. Dessa forma, pequenas alterações na coloração das amostras, muitas vezes imperceptíveis à observação direta, passam a ser descritas numericamente por meio da frequência de ocorrência dos diferentes níveis de intensidade em cada canal de cor.

Os resultados demonstram que o processamento digital de imagens foi capaz de transformar informações visuais em descritores quantitativos, fornecendo uma base adequada para aplicação das técnicas quimiométricas. Esse comportamento é consistente com trabalhos que empregam colorimetria digital associada à quimiometria para desenvolvimento de ferramentas analíticas.

DESEMPENHO DO MODELO PLS

Para o desenvolvimento do modelo PLS, as amostras foram divididas em conjuntos de calibração (70% das amostras) e predição (30% das amostras) pelo sistema Kennard–Stone, garantindo distribuição homogênea das amostras ao longo da faixa de concentração. A qualidade do modelo foi avaliada pelos parâmetros R^2, RMSE, RMSECV e RMSEP.

O modelo final foi construído utilizando quatro variáveis latentes (LVs), número considerado suficiente para representar a maior parte da informação relevante contida nos dados sem introduzir complexidade desnecessária ao modelo. A Figura 5 apresenta a correlação entre as concentrações experimentais e os valores estimados pelo PLS para os conjuntos de calibração e predição. Observa-se que os pontos encontram-se distribuídos próximos à linha de identidade, indicando elevada concordância entre os valores medidos e aqueles previstos pelo modelo.

Observa-se elevada concordância entre os valores experimentais e os valores estimados, com distribuição dos pontos próxima à linha de identidade, indicando boa precisão de ajuste do modelo.

Os parâmetros estatísticos obtidos reforçam esse desempenho. O modelo apresentou R^2 igual a 0,946, indicando que aproximadamente 94,6% da variação da concentração de óleo foi explicada pelas variáveis extraídas das imagens. Além disso, foram obtidos RMSE de 6,39 ppm, RMSECV de 23,37 ppm, RMSEP de 12,49 ppm, demonstrando bom poder preditivo para amostras não utilizadas durante a calibração.

Esses resultados indicam que os descritores cromáticos obtidos por processamento digital de imagens são capazes de representar adequadamente a variação da concentração de óleo nas amostras analisadas, corroborando estudos que demonstram a eficiência da associação entre imagens digitais e modelos quimiométricos para aplicações analíticas. (Fan et al., 2021; Soares et al., 2023)

DESEMPENHO DO MODELO DD-SIMCA

Além da quantificação das concentrações de óleo por meio da regressão PLS, a proposta foi avaliada quanto à sua eficácia de autenticação e classificação de amostras utilizando o algoritmo (DD-SIMCA). Esse classificador foi desenvolvido utilizando duas variáveis latentes (2 LVs), nível de significância de $\alpha = 0,05$ e $\beta = 0,01$, sendo os dados previamente centralizados na média e processados pelo método estimado clássico.

O gráfico de aceitação obtido para esse conjunto (Figura 6) demonstra que as amostras utilizadas na calibração permaneceram predominantemente dentro da região de aceitação estabelecida pelo modelo, indicando que o DD-SIMCA foi capaz de representar adequadamente a variabilidade existente na classe modelada.

Em comparação com métodos instrumentais empregados na determinação de TOG em água produzida, a metodologia proposta apresenta como diferencial a simplicidade da aquisição dos dados. O analisador Infracal HATR-T2, por exemplo, determina TOG por espectrometria de absorção no infravermelho, envolvendo uma etapa de extração dos compostos orgânicos antes da análise, que pode ser visto em Carvalho, 2011.

Já a abordagem desenvolvida neste trabalho utiliza apenas imagens digitais obtidas por um smartphone, associadas ao processamento de imagens e à quimiometria, reduzindo a dependência de instrumentação analítica específica. Dessa forma, a proposta apresenta-se como uma alternativa de baixo custo e fácil implementação para triagem de TOG, especialmente em situações nas quais o acesso a equipamentos instrumentais é limitado.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que a combinação entre processamento digital de imagens e técnicas quimiométricas permitiu o desenvolvimento de uma estratégia eficiente para a quantificação do teor de óleos e graxas (TOG) em água produzida. O modelo PLS apresentou elevado desempenho preditivo, enquanto o DD-SIMCA mostrou-se eficiente na classificação das amostras, evidenciando que os descritores extraídos das imagens foram capazes de representar adequadamente as variações de concentração de óleo.

Sendo assim, o modelo desenvolvido apresentou um ótimo desempenho na etapa de calibração, com o valor de R^2 igual a 0,946, indicando forte ajuste entre os valores preditos e experimentais. Na etapa de validação preditiva, observou-se um R^2 de 0,96, demonstrando elevada capacidade de generalização do modelo. O erro quadrático médio de predição (RMSEP) foi de 12,49, o que indica boa precisão na estimativa da variável resposta. Para o DD-SIMCA, os valores de especificidade e sensibilidade foram de 100%, confirmando a viabilidade do modelo experimental proposto como alternativa para análises de TOG.

Além do desempenho obtido, o principal diferencial deste trabalho está na utilização de um smartphone como ferramenta de aquisição das imagens, demonstrando que dispositivos amplamente disponíveis podem ser empregados na construção de modelos analíticos confiáveis quando associados ao processamento digital de imagens e à quimiometria. Essa característica confere à metodologia simplicidade operacional, rapidez e baixo custo de implementação, tornando-a uma alternativa inovadora em relação às técnicas convencionais de determinação de TOG. Dessa forma, o estudo contribui para o desenvolvimento de soluções analíticas mais acessíveis e reforça o potencial do processamento digital de imagens como ferramenta para o monitoramento da qualidade da água produzida.

Referências

ABDELHAMID, Cilia et al. **Produced Water Treatment Technologies: A Review**. Energies, v. 18, n. 1, 63, 2025.

AGIOMAVRITI, Aikaterini-Artemis et al. **Spectroscopy-Based Methods for Water Quality Assessment: A Comprehensive Review and Potential Applications in Livestock Farming.** Water, v. 17, n. 16, 2488, 2025.

AMAKIRI, Kingsley Tamunokuro et al. **Review of oilfield produced water treatment technologies.** Chemosphere, v. 298, 134064, 2022.

BALLABIO, Davide. **A MATLAB toolbox for Principal Component Analysis and unsupervised exploration of data structure.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 149, p. 1-9, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 ago. 2007.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água.** 2011.

CANDEIAS, Dâmaris Naara Chaves et al. **Hierarchical authentication of the geographical origin of instant coffee using digital image-based fingerprints and chemometrics.** Food Chemistry, v. 483, 144278, 2025.

FAN, Yajun et al. **Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review**. Measurement, v. 171, 108829, 2021.

GELADI, Paul; KOWALSKI, Bruce R. **Partial least-squares regression: a tutorial.** Analytica Chimica Acta, v. 185, p. 1-17, 1986.

GOMES, Adriano de Araújo. **Graphical interface for capturing histograms of color levels in digital images (versão modificada)**. Modificado a partir do código original de SOARES, Sófacles Figueredo Carreiro. 2017. 1 software.

KUCHERYAVSKIY, Sergey; RODIONOVA, Oxana; POMERANTSEV, Alexey. **A comprehensive tutorial on Data-Driven SIMCA: Theory and implementation in web**. Journal of Chemometrics, v. 38, n. 7, e3556, 2024.

POMERANTSEV, A. L.; RODIONOVA, O. Y. **Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA.** Journal of Chemometrics, v. 28, n. 5, p. 429-438, 2014. DOI: 10.1002/cem.2506.

SOARES, Samara; FERNANDES, Gabriel M.; ROCHA, Fábio R. P. **Smartphone-based digital images in analytical chemistry: Why, when, and how to use**. Trends in Analytical Chemistry, v. 168, 117284, 2023.

TIUFTIAKOV, Nikolai Yu. et al. **Digital color analysis for colorimetric signal processing: Towards an analytically justified choice of acquisition technique and color space.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 344, 130274, 2021.

WOLD, Svante; SJOSTROM, Michael; ERIKSSON, Lennart. **PLS-regression: a basic tool of chemometrics.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.

Anexos



Figura 1. Gradiente de concentração das amostras.



Figura 2. Amostra de 10 ppm e 100 ppm de óleo em ciclohexano.



Figura 3. Seleção do ROI.



Figura 4. Histograma dos espaços de cor RGB/HSV.



Figura 5. Correlação entre resposta experimental e calculada.



Tabela 1. Resultados quantitativos do algoritmo PLS.



Figura 6. Gráfico de aceitação do modelo DD-SIMCA para as etapas de (a) treinamento, (b) validação e (c) previsão.



Tabela 2. Desempenho do modelo DD-SIMCA para avaliação da conformidade com o Conama.

CÓDIGO: ET0244

AUTOR: HÉLIO PEREIRA DA SILVA NETO

ORIENTADOR: ALEX FRANCISCO ANTUNES

TÍTULO: Interpretação de Dados Sísmicos 3D Visando à Análise da Influência da Trama Estrutural do Embasamento no Desenvolvimento de Falhas

Resumo

O rifte Potiguar (Nordeste do Brasil) compõe o segmento setentrional do trend Cariri-Potiguar, originado no Cretáceo Inferior durante a separação das placas sul-americana e africana. Sua arquitetura interna caracteriza-se por depocentros em semi-gráben, limitados por grandes falhas normais de direção predominante NE-SW. Embora a literatura aponte uma forte influência da trama pré-cambriana no desenvolvimento do rifteamento regional, dados sísmicos recentes revelam uma relação dicotômica na porção meridional da bacia. Em alguns setores, o controle do embasamento sobre as falhas sinrifte é nítido, mas em outros essa correlação estrutural não se confirma de forma clara. Diante dessa lacuna, este trabalho investiga a real influência da herança estrutural do embasamento no desenvolvimento das principais falhas da porção sul do rifte Potiguar. A pesquisa fundamenta-se na análise e interpretação de dados de reflexão sísmica 3D, integrados a dados de poços exploratórios e imagens de sensores remotos estruturados em ambiente SIG. O método engloba o mapeamento detalhado de falhas sinrifte e superfícies de descolamento, além da aplicação de atributos sísmicos para o realce estrutural, buscando atestar conexões geométricas com feições intra-embasamento. Os resultados visam elucidar a heterogeneidade espacial na arquitetura final da bacia, contribuindo para o entendimento de sua evolução tectônica e aprimorando a exploração de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Rifte Potiguar; Herança Estrutural; Sísmica 3D; Falhas Sinrifte.

TITLE: Interpretation of 3D Seismic Data Aimed at Analyzing the Influence of Basement Structural Fabric on Fault Development

Abstract

The Potiguar Rift (Northeastern Brazil) comprises the northern segment of the Cariri-Potiguar trend, which originated in the Early Cretaceous during the separation of the South American and African plates. Its internal architecture is characterized by half-graben depocenters, bounded by major normal faults predominantly striking NE-SW. Although the literature points to a strong influence of the Precambrian fabric on the development of regional rifting, recent seismic data reveal a dichotomous relationship in

the southern portion of the basin. In some sectors, the basement control over syn-rift faults is clear, but in others, this structural correlation is not distinctly confirmed. Given this gap, this study investigates the actual influence of basement structural inheritance on the development of the main faults in the southern portion of the Potiguar Rift. The research is based on the analysis and interpretation of 3D seismic reflection data, integrated with exploratory well data and remote sensing images structured in a GIS environment. The method encompasses the detailed mapping of syn-rift faults and detachment surfaces, as well as the application of seismic attributes for structural enhancement, seeking to attest geometric connections with intra-basement features. The results aim to elucidate the spatial heterogeneity in the final architecture of the basin, contributing to the understanding of its tectonic evolution and improving hydrocarbon exploration.

Keywords: Potiguar Rift; Structural Inheritance; 3D Seismic; Syn-rift Faults.

Introdução

O rifte Potiguar, localizado predominantemente no oeste do Rio Grande do Norte e estendendo-se ao leste do Ceará, constitui o segmento mais setentrional do trend Cariri-Potiguar. Este conjunto de riftes intracontinentais abortados, alinhados na direção NE-SW, originou-se no Cretáceo Inferior em resposta aos esforços tectônicos que culminaram na separação entre as placas sul-americana e africana. Integrando o sistema de riftes do Nordeste do Brasil, a bacia exibe uma morfologia geral rômbica — com cerca de 50 km de largura por 150 km de extensão — e é ladeada pelas plataformas rasas do embasamento de Touros e Aracati.

Internamente, a arquitetura do rifte é dominada por depocentros com geometria de semi-gráben, destacando-se as feições de Apodi, Umbuzeiro, Guamaré e Boa Vista. Essas estruturas apresentam orientação preferencial NE e basculamento para SE, sendo delimitadas por grandes falhas de borda com rejeito normal dominante, a exemplo da falha de Carnaubais e do segmento NE da falha de Baixa Grande. O arcabouço estrutural inclui geometria escalonada nas bordas, cunhas de conglomerados sintectônicos e dobras distensionais, além da ocorrência local de pequenos grábens de direção E-W, como o de Algodões.

Na evolução de bacias rifte, a herança estrutural desempenha um papel fundamental, ditando frequentemente a localização e a orientação das novas falhas sinrifte com base na trama geológica preexistente. Embora a influência da estruturação dúctil pré-cambriana seja bem documentada para os riftes do trend Cariri-Potiguar, interpretações modernas de dados sísmicos revelam uma relação dicotômica na porção meridional da bacia Potiguar. Enquanto em alguns setores o controle do embasamento na nucleação das falhas é nítido, em outras áreas essa correspondência não é claramente evidente, gerando a impressão de forte heterogeneidade espacial na arquitetura final do rifte.

Apesar das diversas pesquisas já conduzidas na região, ainda restam lacunas críticas no que tange à compreensão detalhada dessa heterogeneidade. Nesse contexto, a presente pesquisa propõe a interpretação de dados sísmicos 3D para analisar a real influência da trama estrutural do embasamento no desenvolvimento das falhas da porção sul do rifte Potiguar, visando elucidar os controles tectônicos que moldaram a bacia.

Metodologia

A metodologia aplicada no trabalho inicialmente consistiu apenas de pesquisa bilbliográfica, compilação de bases cartográficas e geológicas, analises e interpretação de dados sísmicos 3D e integração dos resultados, no entanto apenas a etapa de pesquisa bibliográfica foi realizada. E de forma adicional foram realizadas por meio da modelagem física em caixa de areia uma serie de simulações de abertura de bacias sedimentares, que ajudou a compreender as estruturas formadas nos mais diversas magnitudes.

Resultados e Discussões

A origem da Bacia Potiguar está diretamente ligada à quebra do supercontinente Gondwana e à consequente abertura do Oceano Atlântico Sul, um evento que teve início durante o período Neocomiano, há aproximadamente 140 milhões de anos.

Os primeiros indícios de separação entre os continentes datam do Jurássico Superior, impulsionados por um rifteamento de direção leste-oeste a partir de uma grande fratura surgida no sul do Gondwana. Durante esse processo, ocorreu uma rotação no sentido horário da placa Sul-Americana em relação à Africana, com um polo de rotação localizado no nordeste brasileiro, região de geologia estrutural complexa marcada por zonas de cisalhamento leste-oeste pré-cambrianas (Pernambuco e Patos).

Durante o Aptiano, a atuação de esforços distensivos de direção N-S interrompeu a reativação das falhas NE-SW e a sedimentação na porção emersa da bacia. No início do Albiano, com a crosta continental já rompida, um movimento divergente E-W causou um cisalhamento transformante dextral na Margem Equatorial Brasileira, propiciando a entrada do mar na bacia. Posteriormente, após o Campaniano, a bacia sofreu um evento de compressão N-S que reativou diversas falhas e soergueu a plataforma carbonática. Em suma, a evolução estrutural da bacia foi controlada predominantemente por movimentos distensionais de direção NW-SE/E-W.

Estratigrafia e Supersequências

A estratigrafia da Bacia Potiguar é dividida em três supersequências principais que marcam suas fases evolutivas tectônicas e deposicionais:

Supersequência Rifte: Corresponde à fase inicial de preenchimento da bacia com sedimentação continental no Cretáceo Inferior.

Fase Rifte I (Neoberriasiano/Eobarremiano): Foi originada por um estiramento mecânico crustal com movimentos distensionais NW-SE. Esse processo formou falhas normais com até 5.000 metros de rejeito e estruturou meio-grábens assimétricos e altos

internos na direção NE-SW. Sua litoestratigrafia é marcada pela sedimentação continental de sistemas lacustres e flúvio-deltáicos, representados pela Formação Pendência (subdividida nas sequências K10, K20, K34 e K36).

Fase Rifte II (Neobarremiano/Eo-Aptiano): Houve a implementação de um regime de transcorrência com movimentos transtencionais dextrais (E-W), deslocando o eixo de rifteamento para a porção submersa. Litoestratigraficamente, é representada pelo topo da Formação Pendência (sequência K38, flúvio-deltaico-lacustrinos) e pela Formação Pescada, uma cunha clástica sin-tectônica composta por sistemas fluviais e de leques aluviais.

Supersequência Pós-Rifte: É caracterizada por um regime de subsidência térmica decorrente do afinamento crustal, registrando a passagem gradativa de sistemas continentais para marinhos.

A principal unidade é a Formação Alagamar, que engloba sistemas fluvio-deltáicos de arenitos e folhelhos nos Membros Upanema e Canto do Amaro.

O Membro Galinhos marca uma fase transgressiva que depositou folhelhos e calcilutitos.

A Camada Ponta do Tubarão registra a primeira ingressão marinha, gerando rochas de ambiente lagunar árido restrito (Sabkha).

Supersequência Drifte: Agrupa toda a sedimentação marinha gerada a partir do processo de deriva continental, atuando de forma contínua do Albiano Inferior até o Holoceno. Divide-se em duas etapas:

Sequências Marinhas Transgressivas: Dominadas pela formação de uma plataforma carbonática rasa após afogamento marinho. Litoestratigraficamente, compõe-se pela Formação Açu (sedimentos siliciclásticos fluviais a estuarinos), Formação Quebradas (pelitos e folhelhos de fácies distais marinhas), Formação Ponta do Mel (rochas carbonáticas rasas, como calcarenitos) e Formação Jandaíra (extensa plataforma carbonática de mudstones e grainstones cobrindo a porção emersa).

Sequências Marinhas Regressivas: Tiveram início após um soerguimento regional no Neocampaniano, marcando o avanço progressivo da linha de costa. Organiza-se no Grupo Agulha, composto pela Formação Ubarana (folhelhos e argilitos de talude/bacia profunda), Formação Guamaré (calcarenitos bioclásticos de rampa/plataforma), Formação Tibau (arenitos grossos em sistemas de leques e vales incisos) e Formação Barreiras (sucessão continental areno-argilosa costeira). Mais a sul da bacia ocorre a Formação Serra dos Martins (sedimentos clásticos imaturos sobre o embasamento) e há depósitos de Sedimentos quaternários associados à ação fluvial atual.

Conclusão

Em suma, a geologia da Bacia Potiguar é o resultado direto de uma história tectônica complexa, impulsionada pela quebra do supercontinente Gondwana e pela abertura do Oceano Atlântico Sul. Sua arquitetura atual foi moldada por uma evolução tectono-sedimentar dividida em três grandes estágios marcados por suas supersequências: a fase de forte estiramento mecânico e estruturação de falhas (Supersequência Rifte), o período de subsidência térmica e transição de ambientes (Supersequência Pós-Rifte) e a consolidação da deriva continental, que instaurou amplos domínios marinhos transgressivos e regressivos (Supersequência Drifte).

Além da marcante influência estrutural e das grandes variações deposicionais — que vão de ambientes puramente continentais a sistemas de bacia profunda —, a evolução da bacia também foi ativamente influenciada por importantes eventos magmáticos (Rio Ceará-Mirim, Serra do Cuó e Macau) ocorridos entre o Mesozoico e o Cenozoico. Portanto, a litoestratigrafia diversificada da Bacia Potiguar reflete a interação contínua e dinâmica entre processos tectônicos, flutuações do nível do mar e intensa atividade vulcânica ao longo de milhões de anos.

Referências

SOUSA, Debora do Carmo. Litoestratigrafia e deformação cenzóica na região de Icapuí, Ceará, e implicações para a estruturação de campos de petróleo na borda ocidental da bacia Potiguar (NE do Brasil). 2003. 222 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica; Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

BEZERRA, F. H. R. et al. Postrift stress field inversion in the Potiguar Basin, Brazil: Implications for petroleum systems and evolution of the equatorial margin of South America. Marine and Petroleum Geology, Volume 111, 2020, Pages 88-104.

FRANÇOLIN, João Batista de Lellis; SZATMARI, Peter. MECANISMO DE RIFTEAMENTO DA PORÇÃO ORIENTAL DA MARGEM NORTE BRASILEIRA. Revista Brasileira de Geociências, Volume: 17, Número: 2, Pág: 196-207, jun. 1987. Disponível em: http://bjg.siteoficial.ws/1987/n2/francolin.pdf

PESSOA NETO, Otaviano da Cruz; SOARES, Ubiraci Manoel; SILVA, José Gedson Fernandes da; ROESNER, Eduardo Henrique; FLORENCIO, Cláudio Pires; SOUZA, Carlos Augusto Valentin de. Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 357–369, 2007. Disponível em: https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/326.

SOARES, Ubiraci Manoel. As relações entre tectonismo e seqüências deposiconais no rifte potiguar - porção SW do Graben de Umbuzeiro, bacia potiguar emersa. 2000. 149 f. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica; Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

PÉREZ, Yoe Alain Reyes. Caracterização da geometria de depósitos sedimentares na borda sudoeste da Bacia Potiguar. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica; Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

RABELO, Juliana Gomes. Estudo de zonas de fraturas de alta permeabilidade e através de mapeamento estrutural e modelagem numérica na formação Jandaíra, Bacia Potiguar. 2019. 99f. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SOUSA, Débora. Deformação neógena e suas implicações na estruturação dos campos de petróleo na região de Icapuí-Ponta Grossa (CE), Bacia Potiguar emersa. Revista Brasileira de Geociências, 2008. DOI: https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008382S97110.

MENEZES, Maria Rosilene Ferreira de. Estudos sedimentológicos e o contexto estrutural da formação Serra do Martins, nos platôs de Portalegre, Martins e Santana/RN. 1999. 197 f. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica; Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

Souza, Z. S., Vasconcelos, P. M., Nascimento, M. A. L., Silveira, F. V., Paiva, H. S., Dias, L. G. S., Thied, D., Carmo, I.O. (2003). 40Ar/39Ar geochronology of Mesozoic and Cenozoic magmatism in NE Brazil. IV South American Symposium on Isotope Geology, 4., 691-694. Salvador.

NOGUEIRA, Francisco Cezar Costa. Estruturas tectônicas cenozóicas na porção leste da Bacia Potiguar - RN. 2008. 136 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica; Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SOUZA, Zorano Sérgio de; VILALVA, Frederico Castro Jobim; LAFON, Jean-Michel; WANG, Chao; DENG, Xiao-Dong; LI, Jian-Wei; DANTAS, Elton Luiz; MOTTA, Rafael Gonçalves da; OLIVEIRA, Joyce Lorena. Geochemistry and Sr–Nd–Pb isotope geology of intraplate Cenozoic basaltic volcanism of NE Brazil: remnant of an aborted mid-ocean ridge? Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 180, n. 2, p. 18, 2025. DOI: 10.1007/s00410-025-02207-7.

SOARES, Ubiraci Manoel. Tectonismo e sedimentação na porção SW do Rifte Potiguar - Bacia Potiguar emersa. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 149–166, 2005.

SANTOS, Claude Luis Aguilar; VITAL, Helenice; AMARO, Venerando Eustáquio; KIKUCHI, Ruy Kenji Papa de. Mapeamento de recifes submersos na costa do Rio Grande do Norte, NE Brasil: Macau a Maracajaú. Revista Brasileira de Geofísica, 2006.

MELO, Izabella Maria de Lima. Interpretação sismoestrutural da porção ocidental do rifte Potiguar (Nordeste do Brasil). Orientador: Alex Francisco Antunes. 2023. 104 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

CÓDIGO: ET0261

AUTOR: POLIANE EVANGELISTA DE SOUSA

ORIENTADOR: BERGSON GUEDES BEZERRA

TÍTULO: EFEITO DA NEBULOSIDADE NO SALDO LÍQUIDO DE CO2 SOB AS CONDIÇÕES DA FLORESTA NACIONAL DE AÇU

Resumo

Este estudo avaliou o efeito da nebulosidade sobre a troca líquida de CO_2 (NEE) em uma área preservada de Caatinga na Floresta Nacional de Açu, semiárido do Rio Grande do Norte. Foram utilizados dados obtidos pela técnica de covariância dos vórtices turbulentos entre agosto de 2023 e agosto de 2024, das 08:00 às 16:00 h. A nebulosidade foi caracterizada pelo índice de claridade (Kt), classificando as condições atmosféricas em céu nublado, parcialmente nublado com predominância de radiação difusa, parcialmente nublado com predominância de radiação direta e céu claro. Predominaram condições de céu claro e parcialmente nublado, com significativa variabilidade intra-diurna. O céu claro foi mais frequente entre 10:00 e 13:00 h, enquanto as condições parcialmente nubladas predominaram nos demais horários. A relação entre NEE e Kt apresentou comportamento não linear e elevados coeficientes de determinação ($R^2 > 0,90$). A maior absorção líquida de CO_2 ocorreu sob condições parcialmente nubladas, possivelmente devido à maior eficiência da radiação difusa na distribuição de luz no dossel. Em condições de céu claro, a elevada radiação direta esteve associada à redução da absorção de CO_2, possivelmente devido à inibição fotossintética e ao fechamento estomático decorrentes do aumento da temperatura e do déficit de pressão de vapor. Conclui-se que a nebulosidade é um importante modulador das trocas de CO_2 na Caatinga.

Palavras-chave: Índice de claridade, relação cônica, Eddy Covariance, CO2

TITLE: EFFECT OF HOLE COVER ON NET CO2 BALANCE UNDER THE CONDITIONS OF THE AÇU NATIONAL FOREST

Abstract

This study evaluated the effect of cloudiness on the net ecosystem exchange of CO_2 (NEE) in a preserved Caatinga area located in the Açu National Forest, in the semiarid region of Rio Grande do Norte, Brazil. Data obtained using the eddy covariance technique were analyzed from August 2023 to August 2024, between 08:00 and 16:00 h. Cloudiness was characterized using the clearness index (Kt), classifying atmospheric conditions as cloudy, partly cloudy with predominantly diffuse radiation, partly cloudy with predominantly direct radiation, and clear sky. Clear and partly cloudy conditions predominated during the study period, with significant intraday variability. Clear-sky conditions were more frequent between 10:00 and 13:00 h, whereas partly cloudy conditions predominated at the other times. The relationship between NEE and Kt showed a nonlinear pattern and high coefficients of determination ($R^2 > 0.90$). The highest net CO_2 uptake occurred under partly cloudy conditions, possibly due to the greater efficiency of diffuse radiation in distributing light throughout the canopy. Under clear-sky conditions, high direct radiation was associated with reduced CO_2 uptake, possibly due to photosynthetic inhibition and stomatal closure resulting from increased temperature and vapor pressure deficit. It is concluded that cloudiness is an important modulator of CO_2 exchange in the Caatinga.

Keywords: clearness index; nonlinear relationship; eddy covariance; CO2.

Introdução

A taxa de crescimento das concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO_2) desde a industrialização tem sido caracterizada por uma variabilidade interanual substancial, impulsionada principalmente por flutuações no balanço de carbono do ecossistema terrestre, que, por sua vez, é governado por fluxos-chave de CO_2, como fotossíntese e respiração (Ito, 2019; Ahlström et al., 2021). O desequilíbrio entre a absorção de CO_2 pela produção primária bruta (GPP — Gross Primary Productivity) e a liberação de CO_2 para a atmosfera pela respiração do ecossistema (Reco) define um dos principais serviços ecossistêmicos, que contribui para a mitigação das mudanças climáticas ao reduzir a taxa de acumulação de CO_2 na atmosfera (Ahlström et al., 2021; Mendes et al., 2025). Este serviço ecossistêmico é quantificado pela Troca Líquida de Ecossistemas (NEE, Net Ecosystem Exchange), definida como NEE = GPP – Reco (Ahlström et al., 2021; Mendes et al., 2025).

O desequilíbrio entre a captação e a liberação de CO_2 pelos ecossistemas terrestres varia muito entre os diferentes ecossistemas ao redor do mundo, e essa variabilidade está associada às complexas interações solo-vegetação-atmosfera que são características de cada ecossistema terrestre (Bezerra et al., 2022). De acordo com Ahlström et al. (2021), enquanto o sumidouro médio de carbono é dominado por terras altamente produtivas (principalmente florestas tropicais), a tendência é a variabilidade interanual do sumidouro são governadas principalmente por ecossistemas semiáridos. Nesse contexto, o bioma Caatinga

ocupa uma posição única: por um lado, é o bioma típico da região semiárida brasileira; por outro, também é um ambiente tropical. Estudos recentes têm revelado a importância do bioma Caatinga para o ciclo biogeoquímico global do CO_2, visto que ele tem funcionado como um forte e altamente eficiente sumidouro de carbono (Silva et al., 2017; Mendes et al., 2020; Oliveira et al., 2021; Santos e Silva et al., 2024a; Mendes et al., 2025).

Entre os fatores ambientais que influenciam a NEE, a nebulosidade se destaca como um dos mais importantes. Como um elemento climático natural, a nebulosidade afeta a troca de CO_2 entre os ecossistemas terrestres e a atmosfera, alterando parâmetros da camada superficial, como a radiação solar incidente, a radiação de onda longa emitida, que é considerada um proxy para a nebulosidade, temperatura do ar, umidade da superfície, velocidade horizontal do vento, variância da velocidade vertical, entre outros (Zhang et al., 2011; Sudeepkumar et al., 2020; Lopes-Júnior et al., 2025). Tem sido relatado que a presença de nebulosidade modifica a radiação solar incidente e leva a um aumento na fração difusa da radiação fotossinteticamente ativa (PAR, Photosynthetically Active Radiation). Esse aumento tem um efeito positivo nos sumidouros de carbono terrestres, aumentando sua eficiência no uso da luz (Gu et al., 1999; Still et al., 2009; Zhang et al., 2011; Cirino et al., 2014; Malavelle et al., 2019; Jiayin et al., 2019).

Estudos sobre os efeitos da nebulosidade na fotossíntese e, consequentemente, no balanço de CO_2 no bioma Caatinga ainda são muito limitados. Um estudo recente foi relatado (Verhoef et al., 2020).

Metodologia

Área de estudo

Os dados utilizados neste estudo foram coletados de 01 agosto de 2023 até 31 de agosto de 2024, utilizando os registros horários entre 08h00 e 16h00, obtidos da torre micrometeorológica equipada com um sistema de Eddy Covariance (EC) e instrumentos meteorológicos, instalada na área remanescente do bioma Caatinga na Floresta Nacional de Açu (doravante Flona de Açu; 5,58°S, 36,94°W; 78 m acima do nível do mar), localizada em Assú, região Oeste do estado do Rio Grande do Norte, Brasil.

A Flona de Açu é gerida pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) e abrange uma área de 1.163 hectares de Caatinga preservada, caracterizada por floresta xerófila seca e espécies de plantas caducifólias, com predominância de árvores e arbustos de pequeno porte amplamente dispersos, com menos de 7 m de altura, e manchas herbáceas, que se desenvolvem e crescem apenas durante a estação chuvosa.

Medições

Para o cálculo do NEE foram utilizadas medições de velocidade vertical do vento (w) e das concentrações de CO2 numa frequência de 10 Hz. Ainda foram utilizadas medições da radiação solar incidente, mas numa frequência inferior a cada meia-hora. Os instrumentos utilizados nas medições das referidas variáveis estão listados na Tabela, além do fabricante e intervalos de amostragem e gravação dos dados.

Processamento do NEE

A troca líquida do ecossistema(NEE) foi calculado com base na covariância entre as flutuações da velocidade vertical do vento (w') e da concentração de CO_2 (c′) em torno da média (Equação 01), conforme a metodologia descrita por Mendes et al. (2020) e Bezerra et al. (2022).Os valores de NEE são calculados com médias de meia-hora.

NEE=w'c' 01

Os procedimentos para o cálculo do NEE envolveram várias etapas, incluindo a filtragem de dados espúrios ou fisicamente inconsistentes e o preenchimento de lacunas (gap filling). Todos esses procedimentos foram rigorosamente seguidos, baseando-se detalhadamente nos critérios estabelecidos por Campos et al. (2019),Marques et al. (2020), Mendes et al. (2020), Bezerra et al. (2022), Santos e Silva et al. (2024a) e Silva et al. (2024).

Índice de Claridade

O índice de claridade (k_t) foi utilizado para indicar a presença ou ausência de nuvens, bem como a intensidade e a variabilidade da nebulosidade sendo amplamente aplicado em estudos anteriores sobre radiação solar (Gu et al., 1999; Letts et al., 2005; Bai et al., 2012; Arseven e Çınar, 2025). k_t é definido como a razão entre a radiação solar global incidente (S, W m^{-2}) na superfície da Terra e a irradiância extraterrestre em um plano paralelo à superfície da Terra (S_e, W m^{-2}) (Gu et al., 1999; Zhang et al., 2011).

kt=SSe 02

em que S representa a radiação solar global total medida horária na superfície terrestre medida pelo Net radiometer CNR4 (Tabela 1), Se é à irradiância extraterrestre horário incidente em um plano paralelo à superfície da Terra. A irradiância extraterrestre foi calculada com base na equação seguinte:

kt=SSe 02

Se=Ssc1+0,033·cos360·td365senβ 03

senβ=senφsenδ+cosφcosδcosω 04

em que Ssc é a constante solar (1367 W m^{-2}), td corresponde ao dia do ano, é o ângulo de elevação solar, representa a latitude local, é a declinação solar e corresponde ao ângulo horário, que assume valor zero ao meio-dia solar (Iqbal, 1983), variando numa taxa de 15º hora-1, que é a velocidade angular da terra.

De acordo com Zhang et al. (2011), o k_t reflete não apenas as condições do céu, mas também o grau de influência das nuvens na radiação solar recebida na superfície da Terra. Para um determinado ângulo de elevação solar, um valor de k_t próximo de zero indica aumento da espessura das nuvens ou fraca radiação solar atingindo a superfície. Por outro lado, um valor de k_t próximo de 1.0 indica céu claro ou forte radiação solar na superfície (Gu et al., 1999). No estudo, uma análise inicial foi conduzida para avaliar as condições de nebulosidade. Para tanto, essas condições foram categorizadas de acordo com as classificações propostas por Escobedo et al. (2009), conforme a Tabela 2:

Análise Estatística

Para revelar o efeito das mudanças na nebulosidade na absorção líquida de CO_2 no bioma Caatinga, analisamos a relação entre k_t e NEE, seguindo Zhang et al. (2011). As relações resultantes foram ajustadas a uma equação polinomial cônica intervalos intra-diurnos e sazonais: todos os dados, estação seca, estação chuvosa, manhã e tarde, seguindo Bai et al. (2012) e Zhang et

al. (2011).A relação NEE versus k_t foi ajustada usando. A qualidade do ajuste foi validada usando o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de regressão (a, b, c).

$$NEE = a \cdot k_t^2 + b \cdot k_t + c \quad 05$$

Método BIN

A técnica de agrupamento em bins consiste em uma abordagem estatística utilizada para organizar grandes volumes de dados em intervalos discretos, permitindo identificar tendências e reduzir a variabilidade associada ao ruído observacional. Segundo Chen et al. (2024), este particionamento é fundamental para isolar o efeito da variável independente principal, minimizando interferências causadas por fatores ambientais, como temperatura do ar e limitações hídricas, que podem mascarar os padrões reais do ecossistema.

Neste estudo, os dados de NEE e do índice de claridade atmosférica (Kt) foram agrupados em intervalos de 30 unidades, sendo posteriormente calculadas médias representativas para cada classe (bin-averaged). Esse procedimento proporcionou maior estabilidade estatística aos dados, reduziu a dispersão natural das observações e permitiu uma melhor visualização das tendências e curvas de resposta relacionadas aos fluxos de carbono e às condições atmosféricas.

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta a frequência do índice de claridade (kt) observados durante o ano (todos os dados), estação seca e estação chuvosa. Observa-se que a distribuição de frequência anual (Figura 1a) é similar a distribuição de frequência observada durante a estação seca (Figura 1b) com ocorrência predominante de kt de 0,50 a 0,80 com quase 70% de ocorrência. Durante a estação chuvosa, essas condições também são predominantes, porém com ocorrência um pouco inferior aos valores anuais e da estação seca. Por outro lado, constata-se que durante a estação chuvosa (Figura 1c) houve um aumento na frequência de valores de Kt entre 0,10 e 0,40. Esse padrão está associado à maior cobertura de nuvens e à atuação recorrente de sistemas precipitantes característicos do

período chuvoso no semiárido, favorecendo o aumento da radiação difusa na superfície (Santos e Silva et al., 2024b). Ainda é possível notar que as condições de céu nublado e parcialmente nublado (Kt inferior a 0,65) ocorreram em aproximadamente 60% das ocasiões, mesmo durante a estação seca. A predominantemente dessas condições de nebulosidade observada na Flona de Açu, embora a área esteja situada no semiárido do Nordeste brasileiro, podem ser atribuídas à elevada frequência de nebulosidade associada às características da circulação atmosférica regional (Verhoef et al., 2020). Nessa região, é comum a ocorrência de nuvens estratiformes e de cúmulos rasos, frequentemente denominados fair-weather clouds, que, apesar de contribuírem significativamente para a cobertura de nuvens, geralmente não estão associados à ocorrência de precipitação (Palharini e Vila, 2017).

No entanto, a estação seca (Figura 1b) exibe uma distribuição de valores de Kt em 0,35, que se tornam inferiores a 3%. Esta frequência de dias nublados na estação seca válida a dinâmica de transição de nuvens discutida por Cirino et al. (2014) e complementa as análises de Melo (2024), que demonstrou a influência da nebulosidade sobre a disponibilidade de radiação e sobre a troca líquida de CO_2 na Caatinga. Assim, no período de estiagem da Flona de Açu, a atmosfera apresenta-se mais limpa e amplamente dominada pela componente direta da radiação solar.

A Tabela 3 apresenta a frequência relativa das condições de nebulosidade na escala subdiurna. É claramente perceptível a variação diurna da condição de nebulosidade. A condição de céu claro é predominante entre as 10:00 e meio-dia (hora local), enquanto que a maior ocorrência da condição nublado é a tarde, principalmente a partir das 14:00. Nota-se também que a condição de céu parcialmente nublado com predominância de radiação solar difusa também ocorre predominantemente no final da tarde.

A predominância de condições de céu nublado e parcialmente nublado durante o período da tarde está diretamente relacionada às características do regime pluviométrico da região, reportado por Santos e Silva et al. (2024b). Segundo este estudo que analisou o ciclo diurno da precipitação no Brasil, na área onde o presente estudo foi realizado, a distribuição horária da chuva apresenta um padrão bimodal, com um primeiro máximo ocorrendo por volta das 5:00 h e um segundo pico no final da tarde, aproximadamente entre 15:00 e 18:00 h (horário local, GMT−3). Entretanto, o máximo pluviométrico vespertino é sistematicamente mais pronunciado, sobretudo durante a estação chuvosa. Esse comportamento está associado ao desenvolvimento de nuvens convectivas profundas do tipo cumulus, cuja formação se intensifica ao longo da manhã e início da tarde, atingindo maior desenvolvimento e potencial de precipitação entre o início e o final da tarde (Yang et al., 2008). Por outro lado, a condição de céu parcialmente nublado com predominância da radiação direta apresentou maior frequência das 08:00 às 09:00, evidenciando que nas a baixa ocorrência de nuvens nas primeiras horas da manhã, corroborando com a descrição do regime pluvial local, descrito por Santos e Silva et al. (2024b).

A relação entre o Índice de Claridade (Kt) e a Troca Líquida do Ecossistema (NEE) na Flona de Açu permite identificar como diferentes condições de nebulosidade modulam a assimilação líquida de carbono. Como valores mais negativos de NEE indicam maior saldo líquido de absorção de CO2 pela Caatinga, nota-se que o pico de absorção se concentram na faixa intermediária de Kt, aproximadamente entre 0,55 e 0,70 (Figura 2). Esse pico de absorção sob essas condições tem sido comumente relatado na literatura, por exemplo Bai et al. (2012) e tem sido atribuído ao efeito de fertilização por radiação difusa (Alton, 2008; Bai et al., 2012; Han et al., 2019; Malavelle et al., 2019). Sob condições de céu claro, a luz solar direta é altamente unidirecional. Isso faz com que as folhas expostas no topo do dossel fiquem saturadas de luz (não conseguindo aumentar mais sua taxa fotossintética), enquanto as folhas do interior e do sub-bosque permanecem limitadas por sombra (Han et al., 2019). A presença de nuvens espalha a radiação solar, aumentando a fração de radiação fotessinteticamente ativa difusa (PAR difusa) e essa luz difusa chega de múltiplos ângulos e penetra de forma muito mais uniforme e profunda no dossel (Alton, 2008; Bai et al., 2012; Malavelle et al., 2019). Com isso, as folhas sombreadas são ativadas e passam a fotossintetizar de forma muito mais eficiente, aumentando a eficiência do uso da luz e a absorção global de carbono pelo ecossistema.

O agrupamento em classes de Kt (Chen et al., 2024) reforça o efeito da nebulosidade sobre a dinâmica do fluxo. O ganho contínuo de assimilação desde condições nubladas até o ápice de sequestro em níveis intermediários de Kt comprova a existência de uma faixa radiativa ótima no balanço de carbono local, indicando que NEE atinge seu maior valor sob condições de radiação difusa favorável, e não sob irradiância direta máxima. A partir de então até a condição de céu claro inicia um declínio do NEE, o que parece contraditório: menor absorção líquida sob condições de elevada disponibilidade de energia. No entanto, essa aparente contradição é atribuída a inibição da fotossíntese devido ao estresse térmico e hídrico. Sob condições de céu claro, especialmente nas horas de maior radiação (próximo ao meio-dia), o ecossistema é exposto a uma intensidade de luz direta muito elevada (Kivalov, 2024). Isso provoca o aumento da temperatura e do déficit de pressão de vapor, além de uma redução no potencial hídrico das folhas, o que leva à inibição da fotossíntese. De acordo com a Tabela 2 a condição de céu claro é absolutamente predominante entre as 10:00 e 12:00 h local, reforçando essa hipótese. Outra hipótese bastante plausível é fechamento estomático para conservação de água. Sob a forte incidência de luz direta típica de céus claros, o aumento concomitante do VPD e da temperatura força as plantas a reduzirem a condutância estomática como um mecanismo para conservar água (Alton, 2008). Para o bioma caatinga esse padrão foi relatado por Marques et al. (2020), detectou a condutância máxima por volta das 09:00. A partir de então, com o aumento do VPD e da temperatura do ar, a condutância declina progressivamente até o por-do-sol.

As quatro condições de nebulosidade apresentaram elevados coeficientes de determinação, evidenciando uma forte associação entre a variabilidade do NEE e o Kt, embora o índice de claridade não seja o único fator responsável pelo controle das trocas de CO_2 no ecossistema (Figura 3).

Observa-se que, sob condições de céu nublado, o aumento do Kt está associado à intensificação da assimilação líquida de CO_2. Nas condições de nebulosidade com predominância de radiação difusa, essa tendência é mantida, com aumento progressivo da assimilação à medida que o Kt se eleva. Sob condições de radiação direta, observa-se uma intensificação da assimilação até aproximadamente Kt = 0,65, quando são registrados os valores mais negativos de NEE. Entretanto, a partir desse intervalo, o aumento do Kt, associado a condições de céu claro, não resulta em um aumento contínuo da assimilação de CO_2, evidenciando uma resposta não linear do NEE à disponibilidade de radiação. Dessa forma, os resultados sugerem a existência de uma faixa intermediária de (Kt) na qual as condições radiativas são mais favoráveis à assimilação líquida de CO_2 pela Caatinga.

Nas análises a seguir, foi aplicado um ajuste cônico, correspondente a uma regressão polinomial quadrática de segunda ordem, com o objetivo de representar a relação não linear entre o NEE e o índice de claridade (Kt), permitindo avaliar a tendência da assimilação líquida de CO_2 em função das condições de nebulosidade e identificar possíveis pontos de máxima ou mínima resposta. Esse tipo de ajuste permite representar matematicamente variações na absorção de carbono associadas às diferentes condições de nebulosidade e disponibilidade de radiação, incluindo possíveis aumentos da assimilação sob condições intermediárias de Kt e sua redução em valores mais elevados do índice, comportamento também discutido por Zhang et al. (2011).

As condições de nebulosidade (Figura 3) reforça esse comportamento, apresentando elevados coeficientes de determinação para céu claro (R2= 0,93), céu nublado (R2 = 0,98), parcialmente nublado com predominância de radiação difusa (R2 = 0,92) e parcialmente nublado com predominância de radiação direta (R2 = 0,95). Sob condições de céu nublado, observa-se uma redução dos valores de NEE com o aumento de Kt, indicando intensificação da assimilação líquida de CO_2. Comportamento semelhante é observado na condição parcialmente nublada com predominância de radiação difusa, na qual o aumento de Kt está associado à progressiva redução do NEE.

A Figura 4 apresenta o ajuste cônico anual e sazonal (estação seca e estação chuvosa). Nota-se que os respectivos ajustes tiver elevadas correlação tanto anual (R2=0,94) como sazonal com R2=0,90 durante a estação seca e R2=0,99 durante a estação chuvosa. Os coeficientes dos respectivos ajustes cônicos estão sumarizados na Tabela 4.

Conclusão

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que

1. A condições de nebulosidade predominante sobre a Floresta Nacional de Açu durante o período estudado foi de céu claro e parcialmente nublado;
2. A condição de céu claro foi predominante das 10:00 as 13:00, enquanto que nos demais horários a condição de céu parcialmente nublada foi predominante;
3. O pico de absorção líquida do CO2 ocorreu sob condições de céu parcialmente nublado e esse pico é atribuído, principalmente ao efeito fertilizante da radiação difusa que consegue alcançar a folhagem sombreadas;
4. Sob condições de céu claro detectou-se uma redução do NEE, o que pode ser atribuído à inibição da fotossíntese e ao fechamento estomático sob condições de elevada radiação direta, aumento da temperatura aumento do VPD;
5. Foi detectado fortes correlação entre o índice de claridade e o NEE com R2 superior a 0,90, independentemente da escala analisada.

Referências

AHLSTRÖM, A.; RAUPACH, M. R.; SCHURGERS, G.; SMITH, B.; ARNETH, A.; JUNG, M.; REICHSTEIN, M.; CANADELL, J. G.; FRIEDLINGSTEIN, P.; JAIN, A. K.; KATO, E.; POULTER, B.; SITCH, S.; STOCKER, B. D.; VIOVY, N.; WANG, Y. P.; WILTSHIRE, A.; ZAEHLE, S.; ZENG, N. The dominant role of semi-arid ecosystems in the trend and variability of the land CO_2 sink. Science, v. 348, n. 6237, p. 895–899, 2021. DOI: 10.1126/science.aaa1668.

ALTON, P. B. Reduced carbon sequestration in terrestrial ecosystems under overcast skies compared to clear skies. Agricultural and Forest Meteorology, v. 148, n. 10, p. 1641–1653, 2008. DOI: 10.1016/j.agrformet.2008.05.014.

ARSEVEN, B.; ÇINAR, S. M. A novel hybrid solar radiation forecasting algorithm based on discrete wavelet transform and multivariate machine learning models integrated with clearness index clusters. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, v. 267, 106417, 2025.

BAI, Y.; WANG, J.; ZHANG, B.; ZHANG, Z.; LIANG, J. Comparing the impact of cloudiness on carbon dioxide exchange in a grassland and a maize cropland in northwestern China. Ecological Research, v. 27, n. 3, p. 615–623, 2012. DOI: 10.1007/s11284-012-0930-z.

BEZERRA, B. G.; SANTOS E SILVA, C. M.; MENDES, K. R.; MUTTI, P. R.; FERNANDES, L. S.; MARQUES, T. V.; CÂMARA E SILVA, C. L.; CAMPOS, S.;

VIEIRA, M. M. L.; URBANO, S. A.; DIFANTE, G. S.; FERREIRA, R. R.; SILVA, D. T. C.; COSTA, G. B.; OLIVEIRA, P. E. S.; OLIVEIRA, C. P.; GONÇALVES, W. A.; LUCIO, P. S. CO_2 exchanges and evapotranspiration of a grazed pasture under tropical climate conditions. Agricultural and Forest Meteorology, v. 323, 109088, 2022. DOI: 10.1016/j.agrformet.2022.109088.

CAMPOS, S.; MENDES, K. R.; DA SILVA, L. L.; MUTTI, P. R.; MEDEIROS, S. S.; AMORIM, L. B.; SANTOS, C. A. C.; PEREZ-MARIN, A. M.; RAMOS, T. M.; MARQUES, T. V.; LUCIO, P. S.; COSTA, G. B.; SANTOS E SILVA, C. M.; BEZERRA, B. G. Closure and partitioning of the energy balance in a preserved area of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Agricultural and Forest Meteorology, v. 271, p. 398–412, 2019. DOI: 10.1016/j.agrformet.2019.03.018.

CHEN, F.; YANG, X.; YU, Q.; HAN, B. Quantifying the effects of diffuse photosynthetically active radiation on water use efficiency in different ecosystems. Agricultural and Forest Meteorology, v. 356, 110191, 2024. DOI: 10.1016/j.agrformet.2024.110191.

CIRINO, G. G.; SOUZA, R. A. F.; ADAMS, D. K.; ARTAXO, P. The effect of atmospheric aerosol particles and clouds on net ecosystem exchange in the Amazon. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 14, p. 6523–6543, 2014. DOI: 10.5194/acp-14-6523-2014.

ESCOBEDO, J. F.; GOMES, E. N.; OLIVEIRA, A. P.; SOARES, J. Modeling hourly and daily fractions of UV, PAR and NIR to global solar radiation under various sky conditions at Botucatu, Brazil. Applied Energy, v. 86, n. 3, p. 299–309, 2009. DOI: 10.1016/j.apenergy.2008.04.013.

GU, L.; BALDOCCHI, D.; VERMA, S. B.; BLACK, T. A.; VESALA, T.; FALGE, E. M.; DOWTY, P. R. Advantages of diffuse radiation for terrestrial ecosystem productivity. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 107, n. D6, ACL 2-1–ACL 2-23, 2002. DOI: 10.1029/2001JD001242.

GU, L.; FUENTES, J. D.; SHUGART, H. H.; STAEBLER, R. M.; BLACK, T. A. Responses of net ecosystem exchanges of carbon dioxide to changes in cloudiness: results from two North American deciduous forests. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 104, n. D24, p. 31421–31434, 1999. DOI: 10.1029/1999JD901068.

HAN, J.; YE, S.; GUO, C.; ZHANG, L.; LI, S.; WANG, H. Cloudy sky conditions promote net ecosystem CO_2 exchange in a subtropical coniferous plantation across seasons. Journal of Resources and Ecology, v. 10, n. 2, p. 137–146, 2019. DOI: 10.5814/j.issn.1674-764X.2019.02.004.

IQBAL, M. An introduction to solar radiation. Canada: Academic Press, 1983. 408 p.

ITO, A. Disequilibrium of terrestrial ecosystem CO_2 budget caused by disturbance-induced emissions and non-CO_2 carbon export flows: a global model assessment. Earth System Dynamics, v. 10, n. 4, p. 685–709, 2019. DOI:

10.5194/esd-10-685-2019.

KIVALOV, S. N. Identifying optimal cloud cover for enhanced forest carbon uptake: periodic-case NEE-overshoot modelling. Ecological Modelling, v. 498, 110904, 2024. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2024.110904.

LETTS, M. G.; LAFLEUR, P. M.; ROULET, N. T. On the relationship between cloudiness and net ecosystem carbon dioxide exchange in a peatland ecosystem. Écoscience, v. 12, n. 1, p. 53–69, 2005. DOI: 10.2980/i1195-6860-12-1-53.1.

LIU, P.; TONG, X.; ZHANG, J.; MENG, P.; LI, J.; ZHANG, J.; ZHOU, Y. Effect of diffuse fraction on gross primary productivity and light use efficiency in a warm-temperate mixed plantation. Frontiers in Plant Science, v. 13, 966125, 2022. DOI: 10.3389/fpls.2022.966125.

LOPES-JÚNIOR, J. M.; CEBALLOS, J. C.; COSTA, S. M. S.; MESQUITA, F. L. L.; JESUS, H. S.; GONÇALVES, A. R. A physical parameterization for cloudy-sky downward longwave radiation: validation for tropical and subtropical regions in Brazil. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, v. 271, 106512, 2025. DOI: 10.1016/j.jastp.2025.106512.

MALAVELLE, F. F.; HAYWOOD, J. M.; MERCADO, L. M.; FOLBERTH, G. A.; BELLOUIN, N.; SITCH, S.; ARTAXO, P. Studying the impact of biomass burning aerosol radiative and climate effects on the Amazon rainforest productivity with an Earth system model. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 19, p. 1301–1326, 2019. DOI: 10.5194/acp-19-1301-2019.

MARQUES, T. V.; MENDES, K. R.; MUTTI, P. R.; MEDEIROS, S. S.; SILVA, L. L.; PEREZ-MARIN, A. M.; CAMPOS, S.; LÚCIO, P. S.; LIMA, K. C.; REIS, J. S.; RAMOS, T. M.; SILVA, D. F.; OLIVEIRA, C. P.; COSTA, G. B.; ANTONINO, A. C. D.; MENEZES, R. S. C.; SANTOS E SILVA, C. M.; BEZERRA, B. G. Environmental and biophysical controls of evapotranspiration from Seasonally Dry Tropical Forests (Caatinga) in the Brazilian Semiarid. Agricultural and Forest Meteorology, v. 287, 107957, 2020. DOI: 10.1016/j.agrformet.2020.107957.

MELO, M. M. L. V. de. O efeito da nebulosidade na troca líquida de dióxido de carbono sobre o Bioma Caatinga. 2024. Dissertação (Mestrado em Ciências Climáticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.

MENDES, K. R.; CAMPOS, S.; DA SILVA, L. L.; MUTTI, P. R.; FERREIRA, R. R.; MEDEIROS, S. S.; PEREZ-MARIN, A. M.; MARQUES, T. V.; RAMOS, T. M.; VIEIRA, M. M. L.; OLIVEIRA, C. P.; GONÇALVES, W. A.; COSTA, G. B.; ANTONINO, A. C. D.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, B. G.; SANTOS E SILVA, C. M. Seasonal variation in net ecosystem CO_2 exchange of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Scientific Reports, v. 10, 9454, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-66415-w.

MENDES, K. R.; OLIVEIRA, P. E. S.; LIMA, J. R. S.; MOURA, M. S. B.; SOUZA, E. S.; PEREZ-MARIN, A. M.; CUNHA, J. E. B. L.; MUTTI, P. R.; COSTA, G. B.;

MARTINS DE SÁ, T. N.; ARAUJO, P. A. A.; FERREIRA, R. R.; MARQUES, T. V.; RODRIGUES, D. T.; CAMPOS, S.; VIEIRA DE MELO, M. M. L.; SILVA, I. V. H.; MORAIS, L. F.; NASCIMENTO, F. S.; SILVA, I. B.; XAVIER, G. S.; SILVA, A. C. N.; OLIVEIRA, A. C. C. F.; REIS, J. S.; SILVA, D. F.; MEDEIROS, E. V.; OLIVEIRA, C. I.; HENRIQUE, M.; LOPES, L.; ALVES, M. F. A. T.; ALVES, E. N.; SANTOS, C. A. C.; SILVA, B. K. N.; PEREIRA, W. S.; BEZERRA, A. C.; SILVA, R. I.; ORESCA, D.; SOUZA, R. M. S.; NÓBREGA, R. L. B.; SILVA, T. G. F.; SOUZA, L. S. B.; GALVÍNCIO, J. D.; VAN RANDOW, C.; VERHOEF, A.; BEZERRA, B. G.; SANTOS E SILVA, C. M.; ANTONINO, A. C. D.; MENEZES, R. S. C. The Caatinga dry tropical forest: a highly efficient carbon sink in South America. Agricultural and Forest Meteorology, v. 369, 110573, 2025. DOI: 10.1016/j.agrformet.2025.110573. A lista de autores do seu arquivo está diferente da publicação: o artigo começa por MENDES, Keila R., e não por Mendes seguido de Oliveira etc.

OLIVEIRA, M. L.; SANTOS, C. A. C.; OLIVEIRA, G.; PEREZ-MARIN, A. M.; SANTOS, C. A. G. Effects of human-induced land degradation on water and carbon fluxes in two different Brazilian dryland soil covers.

Anexos



Tabela 1. Instrumentos instalados na torre de fluxo por covariância dos vórtices turbulentos (EC) na Floresta Nacional de Açu.



Tabela 2. Classificação das condições de nebulosidade utilizadas nesse estudo



Figura 1 – Frequência relativa durante os períodos anual (a), estação seca (b) e chuvosa (c)



Tabela 3. Frequência relativa (%) das condições de nebulosidade na escala subdiurna



Figura 2 – Relação entre NEE e Kt para diferentes condições de nebulosidade



Figura 3 - Relação entre NEE e Kt com o coeficiente de regressão (R2)



Figura 4 - Relação entre NEE e Kt em cada estação com ajuste cônico e coeficiente de regressão (R2)



Tabela 4 – Coeficientes do ajuste cônico entre NEE e Kt

CÓDIGO: ET0275

AUTOR: GUSTAVO SOUZA DIAS

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Aplicação de Pirólise Analítica na Investigação do Potencial Energético de Resíduos de Aerogeradores

Resumo

O avanço da energia eólica tem intensificado a geração de resíduos decorrentes do descomissionamento de pás de aerogeradores, cuja composição em compósitos de resinas termofixas apresenta baixa reciclabilidade. Visando à valorização desse passivo ambiental, este trabalho avaliou o potencial químico e energético do resíduo de pás por meio de caracterização físico-química e pirólise analítica acoplada (TG-GC/MS). A caracterização do material indicou baixos teores de umidade (3,36%) e de enxofre (0,05%), teor de carbono de 33,58% e poder calorífico superior de 14,64 MJ/kg. O perfil térmico em atmosfera inerte delimitou a principal etapa de decomposição no intervalo de 300 a 500 °C, com perda de massa de aproximadamente 14%. A pirólise analítica resultou na formação predominantemente de compostos fenólicos (96,2%) — destacando-se fenol, m-cresol, p-cumenol e p-isopropilfenol —, oriundos do craqueamento da resina epóxi à base de bisfenol A. Essa composição evidencia um elevado potencial para a recuperação de insumos químicos de alto valor agregado, configurando uma rota mais vantajosa mercadologicamente do que a conversão em hidrocarbonetos aromáticos ou a reciclagem estritamente energética. Os achados fundamentam o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para o tratamento de resíduos do setor eólico, alinhando a cadeia produtiva aos princípios da economia circular.

Palavras-chave: Pás de aerogeradores; pirólise analítica; TG-GC/MS; resíduo compósito.

TITLE: Application of Analytical Pyrolysis in Investigating the Energy Potential of Wind Turbine Waste

Abstract

The expansion of wind energy has intensified the generation of waste resulting from the decommissioning of wind turbine blades, whose thermoset resin composite composition exhibits low recyclability. Aiming at the recovery of this environmental liability, this work evaluated the chemical and energy potential of wind turbine blade waste through physicochemical characterization and coupled analytical pyrolysis (TG-GC/MS).

Material characterization indicated low moisture (3.36%) and sulfur (0.05%) contents, a carbon content of 33.58%, and a higher heating value of 14.64 MJ/kg. The thermal profile in an inert atmosphere established the main decomposition step in the range of 300 to 500 °C, with a mass loss of approximately 14%. Analytical pyrolysis resulted predominantly in the formation of phenolic compounds (96.2%)—notably phenol, m-cresol, p-cumenol, and p-isopropylphenol—derived from the cracking of bisphenol A-based epoxy resin. This composition highlights a high potential for the recovery of high-value-added chemical feedstocks, presenting a market-wise more advantageous route than conversion into aromatic hydrocarbons or strictly energy recycling. The findings support the development of sustainable waste management strategies for the wind power sector, aligning the supply chain with circular economy principles.

Keywords: Wind turbine blades; analytical pyrolysis; TG-GC/MS; composite waste.

Introdução

A transição para uma matriz energética de baixo carbono é um dos principais desafios do século XXI, impulsionada pela necessidade de mitigar as mudanças climáticas e alcançar a neutralidade de carbono [1]. O aumento da demanda energética global e os impactos dos combustíveis fósseis têm acelerado a expansão das fontes renováveis [2]. Com isso, a energia eólica destaca-se como uma tecnologia consolidada para a geração de eletricidade limpa, em contínuo crescimento [3]. Ao final de 2024, a capacidade eólica global ultrapassou 1.173 GW, com adição de cerca de 121 GW naquele ano, liderada pela China (72% das novas instalações) e com o Brasil consolidado entre as cinco maiores nações do setor [4]. A fonte eólica supre atualmente mais de 10% da demanda mundial de eletricidade, superando a contribuição nuclear [5]. Entretanto, a expansão dessa tecnologia gera um volume crescente de resíduos no descomissionamento das turbinas. Embora de 85% a 90% da massa total das turbinas (aço e concreto) seja facilmente reciclável, as pás eólicas (WTB, do inglês wind turbine blade) representam o maior gargalo técnico e logístico para a sustentabilidade do setor [5,6]. Com vida útil estimada entre 20 e 25 anos, as primeiras gerações de parques eólicos atingem agora a fase de descomissionamento [7]. Projeções indicam que, até 2050, cerca de 43 milhões de toneladas de resíduos de pás acumular-se-ão globalmente, concentradas sobretudo na China e na Europa [8]. Estima-se ainda que cada megawatt de capacidade descomissionada gere mais de 10 toneladas de resíduos de pás [5]. As pás de aerogeradores (PAG) são constituídas por polímeros reforçados com fibras (FRP), com 60–75% de fibras de vidro (GFRP) ou carbono (CFRP) integradas a matrizes de resinas termofixas, como epóxi ou poliéster insaturado [9,10]. O processo de cura irreversível forma uma rede molecular tridimensional reticulada, impedindo a fusão ou remodelação do material [10,11]. Aterramento e incineração, práticas historicamente comuns, enfrentam severas restrições ambientais e regulatórias. O aterramento desperdiça recursos valiosos, ocupa vastas áreas e apresenta risco de contaminação do solo por lixiviação; a incineração, embora recupere energia térmica, resulta na perda total das fibras de reforço, emissão de poluentes e geração de cinzas perigosas [12]. Nesse contexto, a pirólise destaca-se como rota termoquímica promissora para a valorização desses compósitos. O processo promove a decomposição térmica da matriz orgânica em atmosfera inerte (450–700 °C), convertendo o resíduo em fibras recuperadas, óleo, carvão e gás [5]. A técnica viabiliza a recuperação de fibras com

integridade mecânica para novos compósitos, construção civil ou setor automotivo [7]. O óleo de pirólise é rico em compostos aromáticos e fenólicos (como o bisfenol A), podendo substituir precursores de petróleo na síntese de resinas [13]. O gás gerado, rico em hidrocarbonetos leves, H_2 e CO, possui alto poder calorífico e pode suprir a demanda térmica do próprio reator, tornando o sistema autossustentável [14]. A pirólise analítica acoplada (TG-GC/MS) permite correlacionar os eventos de degradação térmica à composição dos voláteis, constituindo uma ferramenta prévia eficiente para a avaliação do potencial de valorização. Diante desse cenário, este trabalho objetiva avaliar o potencial energético e químico de resíduos de PAGs via caracterização físico-química e pirólise analítica acoplada (TG-GC/MS). Serão determinadas a análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), composição elementar, composição das cinzas e os poderes caloríficos superior e inferior (PCS e PCI). A técnica TG-GC/MS identificará qualitativamente os compostos voláteis gerados, fornecendo subsídios para a valorização energética e reaproveitamento do material na perspectiva da economia circular, alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7, 12 e 13).

Metodologia

A investigação envolveu, de forma sequencial, a amostragem, o processamento mecânico, as caracterizações físico-químicas e térmicas, bem como os ensaios de pirólise analítica do resíduo de pá de aerogerador (PAG) Figura 1. 2.1. Obtenção e processamento da Amostra O material original, proveniente do descomissionamento de parques eólicos situados na região do Alto Oeste potiguar, foi cedido pela empresa Cril Soluções Ambientais. Para garantir a representatividade da amostra e a uniformidade de todas as camadas do compósito polimérico, a estrutura da pá foi seccionada transversalmente com o auxílio de uma serra circular. Em seguida, os fragmentos obtidos foram submetidos a processos de moagem e peneiramento mecânico, resultando em um material particulado homogêneo com granulometria padronizada inferior a 74 µm. Esse pó foi empregado em todas as etapas subsequentes de determinação de propriedades físico-químicas, análises térmicas e ensaios de pirólise em sistema acoplado. (Figura 2). 2.2. Caracterizações físico-químicas e térmicas 2.2.1 Análise imediata A caracterização físico-química e térmica do resíduo iniciou-se pela análise imediata, compreendendo a quantificação dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. A determinação do teor de umidade foi realizada termogravimetricamente em uma balança de umidade Shimadzu, modelo MO63u, sob temperatura constante de 105 °C. O teor de cinzas foi determinado por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento NETZSCH STA 449 F5, fundamentando-se na norma ASTM E1131; para isso, uma massa de aproximadamente 17,5 mg foi aquecida em atmosfera oxidante de ar sintético (80% N2 e 20% O2) com vazão de 50 mL/min até a temperatura de 575 °C, promovendo a completa oxidação da matéria orgânica e permitindo o registro direto do percentual de resíduo inorgânico remanescente. A determinação do teor de materiais voláteis também foi efetuada via TGA, em conformidade com a norma ASTM E3111, utilizando cerca de 16,1 mg de amostra sob atmosfera inerte de nitrogênio (N2) com aquecimento programado até 950 °C, sendo o teor calculado pela razão entre a perda de massa e a massa seca inicial. O conteúdo de carbono fixo foi obtido por diferença de massa, subtraindo-se as frações de umidade, cinzas e materiais voláteis da massa total da amostra. 2.2.2. Fluorescência de raios X (FRX) O equipamento utilizado para determinar a composição química das

cinzas das amostras foi um espectrômetro de fluorescência de Raios-X com dispersão de energia da marca Shimadzu, modelo EDX-700. O equipamento opera com nitrogênio líquido e utiliza um tubo de raios-X com alvo de Ródio, e um detector de deriva de silício (SDD). 2.2.3. CHNS-O A composição elementar (CHNS) dos componentes do compósito da pá do aerogerador foi determinada utilizando um analisador elementar modelo vario MACRO cube (Elementar, Langenselbold, Alemanha). Para a análise, foram introduzidos no equipamento aproximadamente 35 mg da amostra. Posteriormente, o teor de oxigênio foi calculado por diferença de massa dos percentuais de cinzas, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. 2.2.4. Pirólise analítica em sistema hifenado (TG-GC/MS) O sistema hifenado TG-GC/MS empregado para a análise da decomposição térmica do resíduo das pás do aerogerador descomissionado é o acoplamento de um analisador termogravimétrico TGA 8000 (PerkinElmer) a um sistema de linhas de transferência aquecidas e controladas pelo módulo TL 8500e (PerkinElmer). Para os experimentos, foram utilizadas amostras com massa aproximada de 10 mg e tamanho médio de partícula inferior a 74 µm. Inicialmente, os experimentos foram conduzidos apenas com o resíduo, visando estabelecer o perfil de decomposição térmica e a composição dos produtos voláteis evoluídos. A amostra foi submetida a um intervalo de temperatura de 30 a 700 °C, sob razão de aquecimento de 20 °C/min e atmosfera inerte de nitrogênio. O tratamento dos dados e a obtenção das curvas de perda de massa e termogravimetria derivada (DTG) foram realizados com o auxílio do software específico do equipamento. Os perfis de perda de massa foram obtidos sob atmosfera inerte de N_2, com vazão de 100 mL/min no forno e de 90 mL/min nas linhas de transferência aquecidas. As amostras foram submetidas ao aquecimento de 50 a 700 °C, a uma taxa de 20 °C/min, com monitoramento contínuo da perda de massa em função da temperatura e do tempo para avaliar o comportamento térmico, as etapas de desvolatilização e a formação de resíduo carbonáceo. A análise dos voláteis evoluídos na decomposição térmica da PAG foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) em um sistema PerkinElmer GC 2400/MS 2400SQ T. Os produtos gasosos foram transportados por linhas de transferência mantidas a 280 °C até um reator tubular a 300 °C, que atuou como zona aquecida complementar para evitar a condensação prematura e assegurar o transporte eficiente dos vapores até a separação cromatográfica. A separação dos compostos utilizou coluna capilar Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e hélio como gás de arraste a 4,7 mL/min. O forno do cromatógrafo operou a 50 °C por 5 min, seguido por aquecimento a 10 °C/min até 280 °C, mantidos por 10 min. O sistema operou por ionização por impacto eletrônico (EI), com temperaturas de 300 °C no injetor, 250 °C na interface e 250 °C na fonte de íons. A caracterização qualitativa dos voláteis formados na pirólise não catalítica deu-se por comparação espectral com a biblioteca NIST23 v. 3.0, permitindo correlacionar os eventos das curvas TG à composição química dos compostos liberados.

Resultados e Discussões

Os resultados das análises imediatas e das demais caracterizações são apresentados na Tabela 1. O percentual de oxigênio se explica pela natureza do material (Polímero Reforçado com Fibra de Vidro (GFRP)), composto por espumas poliméricas PET e resinas epoxi. A presença de nitrogênio também pode ser atribuída ao processo de formação da pá, no qual se utilizam agentes de cura amínicos para a reticulação da resina epóxi [15]. O valor de cinzas registrado corresponde à fração inorgânica do material, composta por fibras de vidro e aditivos minerais. Embora existam amostras na

literatura com teores de cinzas superiores a 70% [6], o seu valor de ~45% sugere uma proporção maior de matriz polimérica (resina) em relação ao reforço, ou a presença de componentes menos densos na estrutura da pá. Com relação ao material volátil (40,97%), trata-se da fração que será convertida em óleo e gás de pirólise durante a decomposição térmica, sendo beneficiada pela fração de resina. A análise elementar apresentou alto teor de carbono (33,58%), seguido de oxigênio (15,77%), hidrogênio (3,23%), nitrogênio (1,87%) e um teor quase inexpressivo de enxofre (0,05%). Para a composição química das cinzas, foram apresentados resultados coerentes com a literatura e com a natureza do material, com altos valores de CaO (44,446%) e SiO2 (43,231%), em consonância com a parte inorgânica (majoritariamente composta por fibra de vidro). Os demais compostos identificados pela análise de fluorescência de raios X foram o TiO2, Fe2O3 e K2O, seguidos de pequenas concentrações de V2O5, SrO, ZrO2 e SO3 . A análise de poder calorífico revelou dados importantes sobre o potencial energético do material analisado, com valores de poder calorífico superior de 14,642 e inferior de 13,852 MJ/kg. Em termos de potencial de recuperação energética, o compósito avaliado demonstrou resultados similares aos de combustíveis fósseis amplamente estudados para geração de energia no cenário nacional. O poder calorífico superior do material aproxima-se significativamente dos 15,22 MJ/kg, reportados na literatura para o carvão sub-betuminoso bruto RS2 da camada CI da jazida de Leão-Butiá (RS) [16]. Embora compósitos de alto desempenho, como os resíduos de CFRP (30–32 MJ/kg), apresentem valores superiores devido à densidade de sua matriz polimérica, a equivalência do material estudado com um carvão mineral bruto viabiliza tecnicamente o seu direcionamento para rotas térmicas e coprocessamento industrial. [17,18]. O poder energético também se justifica pela elevada fração de fibra de vidro presente nas PAGs, que reduz a quantidade de material orgânico disponível para combustão e, consequentemente, o potencial energético do resíduo. Em contrapartida, o percentual elevado de minerais como Ca, Si, Ti e Fe, sugere que o material possa atuar também como catalisador na forma in situ, algo interessante e que pode ser explorado em trabalhos futuros, principalmente com a possibilidade de associação com outros materiais como biomassas e resíduos plásticos. A densidade aparente elevada (387 kg m^{-3}) justifica-se pela composição da PAG, que, como visto, apresenta uma fração inorgânica naturalmente densa. Além disso, o corte transversal realizado para uniformizar a amostra garantiu a coleta representativa de todas as camadas da pá, incluindo as regiões de maior e menor densidade. Dessa forma, a densidade determinada reflete a contribuição conjunta desses constituintes, resultando em um valor intermediário entre os materiais mais leves e os mais densos. Para fins energéticos, essa característica é altamente favorável, pois eleva a densidade energética espacial do resíduo, otimizando as etapas de transporte e armazenamento. Adicionalmente, a maior densidade aparente beneficia a dinâmica de escoamento e alimentação do sólido no reator, reduzindo problemas de arraste pneumático prematuro das partículas durante a pirólise. A Figura 4 apresenta o comportamento térmico do material por meio da curva de análise termogravimétrica, na qual se observa que o principal evento de perda de massa se inicia em aproximadamente 250∘C e se estende até 400∘C. Essa faixa de temperatura está associada à degradação térmica da matriz polimérica do material compósito e à subsequente liberação dos compostos voláteis gerados durante a pirólise. Ao expandir a análise até 500∘C, a perda de massa acumulada nesse intervalo estendido atinge 13,82% da massa inicial da amostra. Após esse período, verifica-se uma redução significativa na taxa de perda de massa, indicando que a maior parte da fração orgânica já foi decomposta, permanecendo predominantemente os constituintes inorgânicos estáveis nessa faixa de temperatura, como as fibras de vidro e os demais materiais

minerais presentes no compósito. O intervalo de degradação observado e o perfil da curva estão em concordância com os resultados reportados na literatura para materiais semelhantes. De modo geral, o evento principal de decomposição exibe a máxima taxa de perda de massa registrada na temperatura de aproximadamente 350∘C, conforme evidenciado pelo pico da curva DTG, correspondendo aos valores descritos em estudos correlatos para essa classe de materiais [5]. Com base nesse comportamento térmico, a temperatura empregada nos experimentos de pirólise analítica foi selecionada de forma a maximizar a decomposição da matriz orgânica e a geração de produtos voláteis, possibilitando uma investigação mais representativa do potencial energético da amostra. Os compostos formados nessas condições foram posteriormente identificados por meio do sistema acoplado TG-GC/MS, cujos resultados são apresentados e discutidos na Figura 5. Figura 4. Análise Termogravimétrica (TGA) do resíduo de PAG. Figura 5. Cromatograma e identificação de compostos da pirólise analítica de PAG em sistema hifenado (TG-Reator-GC/MS). Os compostos identificados neste estudo apresentaram boa concordância com os reportados na literatura para a pirólise dos materiais constituintes dos PAGs. Diversos estudos investigam separadamente os componentes da estrutura das pás, como resinas, fibras e materiais de núcleo, o que permite estabelecer correlações diretas entre os produtos de pirólise e cada material de origem. No presente trabalho, entretanto, optou-se por analisar o compósito em sua forma integral, uma vez que o objetivo foi avaliar o potencial energético do resíduo tal como é gerado no processo de descomissionamento, sem a necessidade de etapas prévias de separação. Apesar dessa abordagem, observou-se que os principais compostos identificados na pirólise de PAG (Figura 5) são característicos da degradação térmica de resinas epóxi à base de bisfenol A (Diglycidyl Ether of Bisphenol A - DGEBA) [5]. Entre os produtos de maior intensidade destacam-se 46,48% de fenol (1), 13,24% de m-cresol (2), 17,67% de p-cumenol (3), 17,09% de p-isopropilfenol (5) e 1,29% 1,4-difenil-2-buteno (6), compostos frequentemente relatados como produtos da decomposição desse tipo de matriz polimérica além de outros (2,52%). Algumas divergências em relação aos compostos reportados por outros autores também foram observadas. No entanto, essas diferenças são esperadas, uma vez que a maior parte dos estudos disponíveis realiza as análises em amostras previamente separadas de acordo com sua natureza química. Como exemplo, a composição elementar das cinzas obtida por fluorescência de raios X (FRX) indica características mais próximas às amostras de uma resina poliéster insaturada (Unsaturated Polyester Resin - UPR) [5], evidenciando que a amostra analisada apresenta uma composição heterogênea, resultante da combinação de diferentes materiais empregados na fabricação das PAGs. Esse comportamento reforça a complexidade estrutural desses compósitos e justifica a presença simultânea de produtos de degradação provenientes de diferentes constituintes. Sob a perspectiva da valorização energética, os compostos identificados apresentam predominância de estruturas fenólicas, evidenciada pela elevada presença de grupos hidroxila. Assim, para PAGs com fibra de vidro e resinas, as vantagens principais associadas às estruturas fenólicas se dividem na valorização química, controle de processo e seletividade, e integração com a recuperação das fibras. Em geral, um óleo mais rico em fenólicos é mais interessante quando o objetivo é recuperar matérias-primas químicas (podendo ser reutilizados como matéria prima industrial), e não necessariamente em queimar o óleo como combustível [19,20].

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a pirólise analítica constitui uma ferramenta eficiente para investigar o comportamento térmico e o potencial de valorização energética de resíduos provenientes de pás de aerogeradores. A caracterização físico-química evidenciou que o material apresenta propriedades compatíveis com processos termoquímicos de conversão energética, sendo que a análise integrada por meio do sistema acoplado TG-GC/MS permitiu monitorar simultaneamente o perfil de degradação térmica da matriz orgânica e a identidade de seus produtos voláteis. Esse mapeamento conjunto não apenas subsidiou a definição das condições experimentais da pirólise analítica ao identificar as faixas críticas de decomposição, mas também revelou a predominância de derivados fenólicos compatíveis com a degradação de resinas epóxi à base de bisfenol A, em concordância com resultados descritos na literatura. As diferenças observadas em relação a alguns estudos podem ser atribuídas ao fato de a amostra analisada representar o compósito completo da pá, preservando sua heterogeneidade estrutural, ao contrário de trabalhos que investigam isoladamente seus constituintes. Sob a perspectiva da valorização energética, os resultados indicam que o resíduo apresenta potencial para aplicação em processos de pirólise, embora a elevada concentração de compostos oxigenados sugira que etapas complementares de upgrading catalítico sejam desejáveis para aumentar a produção de hidrocarbonetos e melhorar a qualidade do óleo de pirólise. Por fim, o trabalho contribui para ampliar o conhecimento sobre o aproveitamento termoquímico de resíduos de pás de aerogeradores, fornecendo informações relevantes para futuras pesquisas envolvendo pirólise catalítica, otimização das condições operacionais e escalonamento do processo. Além disso, a proposta está alinhada aos princípios da economia circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, especialmente aqueles relacionados à energia limpa, ao consumo e à produção responsáveis e à mitigação dos impactos ambientais associados ao descarte desses compósitos.

Referências

[1] ROYUELA, David; MARTÍNEZ, Juan Daniel; LÓPEZ, José Manuel; CALLÉN, María Soledad; GARCÍA, Tomás; VERDEJO, Raquel; MURILLO, Ramón; VESES, Alberto. Pursuing the circularity of wind turbine blades: thermochemical recycling by pyrolysis and recovery of valuable resources. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 181, p. 106657, ago. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106657. [2] LI, Zhehan; WANG, Xiaolu; LEI, Fan; HAO, Jianxiu; ZHOU, Huacong; BAN, Yanpeng; LI, Na; ZHI, Keduan; LIU, Quansheng. Research advances in the pyrolysis recycling of waste wind turbine blades. Journal Of Fuel Chemistry And Technology, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 20250251, mar. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5813(25)60617-7. [3] LIU, Haoyun; LI, Pei; ZHOU, Yonggang; ZHOU, Jinsong; SHI, Jianzhong; HONG, Bing. Evolution of characteristic components from retired wind turbine blades in multiple thermal atmospheres: thermal decomposition characterization and kinetic behavior. Journal Of Environmental Management, [S.L.], v. 391, p. 126341, set. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.126341. [4] WORLD WIND ENERGY ASSOCIATION. WWEA Annual Report 2024: A Challenging Year for Windpower. Bonn: WWEA, 2024. [5] SRINIVAAS, M.s. Giridara; VINU, R.. Characterization, pyrolysis kinetics and resource recovery potential of different wind turbine blade composites. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 193, p. 107413, jan. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107413. [6] ZHANG,

Weixuan; GE, Lichao; FENG, Hongcui; XU, Chunyao; PENG, Chengxing; FENG, Chen; LIU, Yanquan; LIU, Huiwen; WANG, Yang; XU, Chang. Characteristics of pyrolysis products and recycled fiber properties of typical end-of-life wind turbine blades. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 194, p. 107588, mar. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107588.107736, jun. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107736. [7] XU, Ming-Xin; JI, Hai-Wen; WU, Ya-Chang; MENG, Xiang-Xi; DI, Jin-Yi; YANG, Jie; LU, Qiang. Recovering glass fibers from waste wind turbine blades: recycling methods, fiber properties, and potential utilization. Renewable And Sustainable Energy Reviews, [S.L.], v. 202, p. 114690, set. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2024.114690. [8] ZHANG, Dongwang; HUANG, Zhong; SHI, Xiaobei; SUN, Xiaofei; ZHOU, Tuo; YANG, Hairui; BIE, Rushan; ZHANG, Man. Experimental Study and Process Simulation on Pyrolysis Characteristics of Decommissioned Wind Turbine Blades. Energies, [S.L.], v. 17, n. 13, p. 3229, 1 jul. 2024. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/en17133229. [9] MISHNAEVSKY, Leon; BRANNER, Kim; PETERSEN, Helga; BEAUSON, Justine; MCGUGAN, Malcolm; SØRENSEN, Bent. Materials for Wind Turbine Blades: an overview. Materials, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 1285, 9 nov. 2017. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/ma10111285. [10] TAYEBI, Sara Taherinezhad; SAMBUCCI, Matteo; VALENTE, Marco. Waste Management of Wind Turbine Blades: a comprehensive review on available recycling technologies with a focus on overcoming potential environmental hazards caused by microplastic production. Sustainability, [S.L.], v. 16, n. 11, p. 4517, 26 maio 2024. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/su16114517. [11] SERRAS-MALILLOS, Adriana; PEREZ-MARTINEZ, Borja B.; LOPEZ-URIONABARRENECHEA, Alexander; ACHA, Esther; CABALLERO, Blanca M.. Integral recycling of epoxy based end-of-life fibre reinforced waste towards H2 rich gas generation. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, [S.L.], v. 129, p. 665-681, jan. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2023.09.020. [12] ZHOU, Ao; ZHANG, Qiansheng; CHEN, Pei; WANG, Xinmin; ZHANG, Yutong; XU, Kuan; DENG, Shuanghui; SUN, Songtao; HU, Zhongfa; WANG, Xuebin. Experimental study on the effects of cutting size and reaction temperature on the pyrolysis process and product characteristics of decommissioned wind turbine blades. Sustainable Energy Technologies And Assessments, [S.L.], v. 76, p. 104293, abr. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2025.104293. [13] XU, Yang; WANG, Fei; LIANG, Dehua; LV, Guojun; HE, Fengyu; XUE, Shengrong. A comparative pyrolysis study of different waste wind turbine blade parts: kinetics, product distribution and evolution, and economics. Waste Management, [S.L.], v. 200, p. 114782, jun. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2025.114782. [14] YOU, Ran; ZHAO, Ruoxi; ZHANG, Fengbin; HAO, Juan; GE, Zhuyan; NAZARI, Sabereh; WANG, Haifeng; WANG, Shuai; HE, Yaqun. Research progress on pyrolysis in the recycling of waste wind turbine blades. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 196, p. 107747, jun. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107747. [15] M.S. Wu, B.C. Jin, X. Li, S. Nutt, A recyclable epoxy for composite wind turbine blades, Adv. Manuf. Polym. Compos 5 (2019) 114–127, https://doi.org/10.1080/20550340.2019.1639967. [16] DOMENICO, Michele D.; COLLAZZO, Gabriela C.; PACIONI, Tatiana R.; JOSÉ, Humberto J.; MOREIRA, Regina F. P. M.. Gasification of Brazilian coal-chars with CO2: effect of samples properties on reactivity and kinetic modeling. Chemical Engineering Communications, [S.L.], v. 206, n. 2, p. 158-168, 18 jun. 2018. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2018.1477763. [17] Gopalraj, S. K., Deviatkin, I.,

Horttanainen, M., & Kärki, T. (2021). Life Cycle Assessment of a Thermal Recycling Process as an Alternative to Existing CFRP and GFRP Composite Wastes Management Options. Polymers, 13. https://doi.org/10.3390/polym13244430 [18] Stockschläder, J., Quicker, P., Baumann, W., Wexler, M., Stapf, D., Beckmann, M., Thiel, C., & Hoppe, H. (2021). Thermal treatment of carbon-fibre-reinforced polymers (Part 2: Energy recovery and feedstock recycling). Waste Management & Research, 40, 685 - 697. https://doi.org/10.1177/0734242x211038192 [19] Wu, Y., Ge, Z., Huang, C., Zha, Z.-T., Zeng, M., Y., Sun, L., Hou, Z., Chu, S., & Zhang, H. (2023). In-situ pyrolysis kinetic analysis and fixed-bed pyrolysis behavior of ex-service wind turbine blades.. Waste management, 168, 54-62 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.049 [20] Han, M., Bai, Y., Y., Lv, P., Song, X., Wang, J., Su, W., Yu, G., & Wang, X. (2025). Thermal decomposition behavior of retired wind turbine blades: kinetics, pyrolysis product distribution and characterization.. Journal of environmental management, 383, 125515 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125515

Anexos



Figura 1. Fluxograma das etapas experimentais empregadas na caracterização e avaliação do potencial energético de resíduos de PAGs.



Figura 2. Processamento mecânico da pá de um aerogerador descomissionado para obtenção da amostra particulada.



Figura 3. Representação esquemática do sistema hifenado TG-Reator-GC/MS empregado nos ensaios de pirólise analítica.



Tabela 1. Caracterização físico-química e energética do resíduo de PAG



Figura 4. Análise Termogravimétrica (TGA) do resíduo de PAG.



Figura 5. Cromatograma e identificação de compostos da pirólise analítica de PAG em sistema hifenado (TG-Reator-GC/MS).

CÓDIGO: ET0295

AUTOR: DANIEL ADELIDIO VIEIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: MARCOS ANTONIO LEITE DO NASCIMENTO

TÍTULO: AVANÇANDO NA QUANTIFICAÇÃO DO VALOR TURÍSTICO E DO RISCO DE DEGRADAÇÃO DE POTENCIAIS GEOSSÍTIOS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – 2ª Fase

Resumo

O patrimônio geológico do Rio Grande do Norte tem expressiva relevância científica e socioeconômica, mas sua gestão exige transitar de listas descritivas para ferramentas de planejamento ativo. Este trabalho quantificou os potenciais de uso educativo (PUE) e turístico (PUT) de 175 locais de interesse geológico (LIGs) no estado, propondo um zoneamento estratégico de gestão. A metodologia adaptou Brilha (2016) para a infraestrutura viária e socioeconômica potiguar (Censo 2022, IBGE), com classificação por percentis. Os resultados revelaram um "efeito funil", onde cerca de 70% dos LIGs concentram-se em classes de baixo a médio potencial. Apenas 24 LIGs atingiram a classe "Muito Alto" em pelo menos um potencial (P90), dividindo-se em três vocações: Vocação Dupla (13 LIGs, alto apelo turístico e didático), Laboratórios de Campo (6 LIGs, alto valor didático e acessibilidade, mas baixo apelo cênico) e Atrativos Cênicos (5 LIGs, alta atratividade recreativa). O cruzamento desses dados subsidiou a estruturação de uma Matriz de Priorização Estratégica que espacializa os LIGs em quatro macrozonas (Uso Imediato, Curto Prazo, Uso Específico e Longo Prazo/Monitoramento). Esse zoneamento otimiza a alocação de recursos públicos e privados, transformando o inventário descritivo em uma ferramenta científica aplicada ao ordenamento territorial e ao desenvolvimento sustentável regional do Rio Grande do Norte.

Palavras-chave: Geoconservação. Geoturismo. Planejamento Territorial. Seridó.

TITLE: ADVANCING THE QUANTIFICATION OF TOURISM VALUE AND DEGRADATION RISK OF POTENTIAL GEOSITES IN THE STATE OF RIO GRANDE DO NORTE – PHASE 2

Abstract

The geological heritage of Rio Grande do Norte has significant scientific and socioeconomic relevance, yet its management requires transitioning from descriptive lists to active planning tools. This study quantified the educational (EUP) and tourism (TUP) potential of 175 sites of geological interest (SGIs) in the state, proposing a strategic management zoning. The methodology adapted Brilha (2016) to the road infrastructure and socioeconomic data (2022 Census, IBGE), with classification via percentiles. Results revealed a "funnel effect," with approximately 70% of SGIs concentrating in low-to-medium potential classes. Only 24 SGIs reached the "Very High" class in at least one potential (P90), dividing into three strategic vocations: Double Vocation (13 SGIs, high didactic and tourism appeal), Field Laboratories (6 SGIs, high didactic value and accessibility, but low scenery) and Scenic Attractions (5 SGIs, high recreational appeal). Crossing these potentials supported a Strategic Prioritization Matrix that spatializes SGIs into four macro-zones (Immediate Use, Short-Term, Specific Use, and Long-Term/Monitoring). This zoning optimizes resource allocation, converting the descriptive database into a scientific tool applied to territorial planning and regional sustainable development in Rio Grande do Norte.

Keywords: Geoconservation. Geotourism. Territorial Planning. Seridó.

Introdução

O patrimônio geológico representa a parcela da geodiversidade (Gray, 2013) de valor singular que documenta a história evolutiva do planeta Terra, sendo a sua salvaguarda e gestão sustentável o objetivo principal da geoconservação. O estado do Rio Grande do Norte (RN) apresenta um contexto geotectônico e geográfico singular, caracterizado por uma excepcional geodiversidade que abrange desde núcleos arqueanos no embasamento cristalino pré-cambriano (Angelim et al., 2006) até bacias sedimentares cretáceas e registros magmáticos neógenos recentes. Essa riqueza geológica expressa-se em monumentos de grande relevância científica, cênica e socioeconômica, como o Pico do Cabugi (um neck vulcânico neógeno), o Lajedo de Soledade

(feições cársticas e fósseis cretáceos) e a chancela internacional do Seridó Geoparque Mundial da UNESCO.

O mapeamento sistemático e a documentação dessa geodiversidade estadual receberam um impulso fundamental por meio do projeto de iniciação científica (IC) desenvolvido por Dias (2022) e publicado por Dias et al. (2023), sob orientação do Prof. Dr. Marcos Antonio Leite do Nascimento. Essa pesquisa pioneira produziu o primeiro inventário abrangente do patrimônio geológico potiguar, catalogando e documentando de forma estruturada um total de 175 locais de interesse geológico (LIGs), considerados no presente estudo como potenciais geossítios.

Contudo, a mera existência de uma listagem detalhada de LIGs não é suficiente para nortear ações de planejamento territorial e gestão da geodiversidade. O inventário responde com clareza a perguntas de caráter descritivo, como "o que existe?" e "onde está?", mas deixa em aberto questões cruciais sobre a priorização de investimentos e tomadas de decisão. Frente à escassez habitual de recursos financeiros e humanos, torna-se necessário ir além da catalogação nominal para estabelecer critérios objetivos que definam quais locais demandam atenção imediata. Sem uma avaliação sistemática e comparativa, os esforços de conservação correm o risco de ineficiência, pulverização ou subjetividade. Surge, portanto, o problema de pesquisa: de que maneira a quantificação e a análise comparativa dos potenciais de uso educativo e turístico desses 175 locais de interesse geológico podem subsidiar estratégias proativas de zoneamento e gestão para o desenvolvimento regional sustentável do Rio Grande do Norte?

Para responder a essa questão, este trabalho tem como objetivo geral quantificar e classificar os valores educativo e turístico dos 175 locais de interesse geológico (LIGs) do Rio Grande do Norte, viabilizando a sua hierarquização e identificação de vocações. Para tanto, os objetivos específicos compreendem: (i) adequar operacionalmente os parâmetros e critérios da metodologia de quantificação de Brilha (2016) à realidade de infraestrutura e acessibilidade do território potiguar; (ii) analisar e classificar os locais com base nos potenciais de uso educativo e turístico quantificados; e (iii) estruturar uma Matriz de Priorização Estratégica que sirva de referencial científico para políticas públicas de ordenamento territorial, geoeducação, geoturismo e conservação ativa da geodiversidade no estado.

Metodologia

A avaliação quantitativa do potencial educativo e turístico dos 175 locais de interesse geológico (LIGs) inventariados por Dias (2022) no Rio Grande do Norte foi fundamentada na adaptação da metodologia de Brilha (2016). Esta abordagem semiquantitativa baseia-se na atribuição de pontuações de 1 a 4 para diversos critérios ponderados, permitindo uma análise comparativa e sistemática dos potenciais de uso.

Procedimentos de Quantificação e Ponderação

A avaliação estruturou-se em torno do Potencial de Uso Educativo (PUE), composto por 12 critérios, e do Potencial de Uso Turístico (PUT), composto por 13 critérios. Os fatores de viabilidade e operação (Acessibilidade, Segurança, Logística e Vulnerabilidade) receberam pesos uniformes de 10% em ambos os potenciais, dada a sua relevância essencial para qualquer visita de campo. A diferenciação principal concentra-se nos atributos de uso específico:

No cálculo do PUE, o critério de potencial educativo/didático assume o maior peso (20%), por refletir a capacidade do local de ilustrar conceitos geológicos didáticos em diferentes níveis de ensino.No cálculo do PUT, privilegiam-se os critérios de apelo cenográfico/visual (15%) e "Singularidade" (10%), valorizando o apelo visual e a raridade na experiência geoturística.

Os demais critérios complementares (como Limitações de Uso, Associação com Outros Valores, Densidade Populacional e Proximidade a Outros Atrativos) receberam pesos de 5%. A pontuação final (PUE ou PUT) de cada local resulta de uma soma ponderada:

onde Pi representa a pontuação atribuída ao critério i (escore de 1 a 4), Wi representa seu respectivo peso percentual, e os limites do somatório correspondem ao número total de critérios avaliados (n = 12 para PUE e n = 13 para PUT, com i = 1 a n).

Adequações Operacionais para o Estado do Rio Grande do Norte

Para compatibilizar a metodologia com a infraestrutura e a logística do Rio Grande do Norte, o critério original de "Acessibilidade" de Brilha (2016) sofreu duas adequações operacionais importantes:

Estradas de Terra: O parâmetro original de "estradas de cascalho" foi interpretado localmente como "estradas de terra" (vias rurais não pavimentadas), refletindo a realidade da infraestrutura viária no interior do estado.Exclusão de Estacionamento de Ônibus: Retirou-se a obrigatoriedade de estacionamento formal para ônibus para a obtenção de pontuações mais altas. A maioria dos LIGs localizados em margens de rodovias (como cortes de estrada) carece de recuos ou acostamentos adequados para a parada segura de

veículos de grande porte, embora o acesso rodoviário direto seja viável. A quantificação mediu, portanto, o tipo de pavimentação e a distância rodoviária do sítio, sem penalizar os locais pela falta dessa infraestrutura específica de estacionamento.

Organização e Tratamento dos Dados no Excel

As matrizes no Microsoft Excel contendo as pontuações de todos os 175 LIGs foram elaboradas pelo autor a partir das informações geológicas e descritivas extraídas de Dias (2022), sendo validadas com imagens de sensoriamento remoto via Google Earth Pro. Para os critérios socioeconômicos de base municipal obtidos do Censo Demográfico de 2022 (IBGE), foram implementadas fórmulas lógicas para automatizar e padronizar o escore de 1 a 4:

Densidade Populacional: Utilizou-se uma fórmula condicional baseada nos limites de Brilha (2016) e nos dados de densidade populacional (IBGE, 2023):

SE(valor_celula > limite_superior; 4; SE(valor_celula >= limite_medio; 3; SE(valor_celula >= limite_inferior; 2; 1)))

Nível Econômico: Usou-se a renda média domiciliar per capita mensal de R$ 1.638,06 (referência de 2022; IBGE, 2025) para automatizar a pontuação:

SE(valor_celula >= valor_medio_renda * 2; 4; SE(valor_celula > valor_medio_renda; 3; SE(valor_celula = valor_medio_renda; 2; 1)))

Categorização Estatística e Análise Integrada

Para converter os escores numéricos contínuos em classes de potencial ordinais e evitar classificações arbitrárias, os 175 locais de interesse geológico (LIGs) foram classificados por meio de cortes baseados nos seguintes percentis do conjunto de dados:

Muito Alto: ≥ P90 (PUE ≥ 310; PUT ≥ 278)Alto: entre P85 e P90 (exclusivo) (PUE: 305 a 309; PUT: 260 a 277)Médio: entre P75 e P85 (exclusivo) (PUE: 295 a 304; PUT: 245 a 259)Baixo: entre P50 e P75 (exclusivo) (PUE: 280 a 294; PUT: 230 a 244)Muito Baixo: < P50 (PUE < 280; PUT < 230)

A integração analítica dos potenciais deu-se pela construção de uma Matriz de Priorização Estratégica (PUE x PUT), na qual o cruzamento dos escores em um gráfico de dispersão espacializa a sinergia entre os potenciais de uso. Por fim, os locais de maior destaque (classe de prioridade máxima P90) foram correlacionados por meio de um Diagrama de Venn proporcional para

espacializar a interseção de interesses, delimitando de maneira objetiva as vocações de uso do patrimônio geológico potiguar em três categorias:

Vocação Dupla: Locais com alto potencial educativo e turístico concomitantes, ideais para projetos integrados de desenvolvimento sustentável.Vocação Educativa: Locais de elevado interesse didático e científico, adequados a atividades acadêmicas e escolares, mas com menor apelo turístico ou limitações de infraestrutura.Vocação Turística: Locais de forte apelo estético ou cenográfico e alta singularidade, favoráveis à exploração geoturística recreativa.

Resultados e Discussões

Distribuição por Frameworks Geológicos

A aplicação da avaliação semiquantitativa aos 175 locais de interesse geológico (LIGs) inventariados por Dias (2022) permitiu categorizá-los nos 15 frameworks geológicos principais do Rio Grande do Norte. A análise dessa distribuição evidencia uma acentuada predominância de feições associadas ao embasamento cristalino pré-cambriano do estado. Em particular, os frameworks "Metassupracrustais do Grupo Seridó" (33 LIGs) e "Plutonismo Brasiliano" (25 LIGs) respondem, juntos, por 58 locais, o que equivale a 33,1% de todo o patrimônio geológico inventariado. Em contrapartida, os frameworks associados a ambientes sedimentares e costeiros exibem uma distribuição mais dispersa, configurando zonas onde a ocorrência de afloramentos com relevância patrimonial é naturalmente mais pontual.

Resultados dos Potenciais de Uso Educativo (PUE) e Turístico (PUT): O "Efeito Funil"

A avaliação revelou uma acentuada disparidade na viabilidade de uso dos LIGs inventariados, evidenciando o denominado "efeito funil", no qual a grande maioria dos locais apresenta potenciais concentrados nas classes inferiores de avaliação.

No que tange ao Potencial de Uso Educativo (PUE), a classe "Muito Baixo" (< P50) concentra 85 LIGs (48,6% do total), a classe "Baixo" (P50 a P75) agrupa 44 LIGs (25,1%), a classe "Médio" (P75 a P85) reúne 18 LIGs (10,3%) e a classe "Alto" (P85 a P90) engloba 9 LIGs (5,1%). Dessa forma, 73,7% dos locais inventariados situam-se em níveis muito baixos a baixos de viabilidade educativa. Apenas 19 locais (10,9%) alcançaram a classe "Muito Alto" (PUE ≥

310), representando os potenciais geossítios de elevado valor didático-pedagógico do estado.

Uma distribuição análoga é observada no Potencial de Uso Turístico (PUT). A classe "Muito Baixo" (< P50) engloba 87 locais (49,7% da amostra), a classe "Baixo" (P50 a P75) compreende 35 locais (20,0%), a classe "Médio" (P75 a P85) agrupa 26 locais (14,9%) e a classe "Alto" (P85 a P90) reúne 9 locais (5,1%). Em contrapartida, somente 18 LIGs (10,3%) atingiram o nível "Muito Alto" (PUT ≥ 278), consolidando-se como atrativos de elevada aptidão geoturística imediata (Figura 1).

Esse comportamento estatístico em funil demonstra que a mera existência de uma feição geológica singular não assegura sua utilização pública. A concentração majoritária de locais nas faixas de menor pontuação decorre, fundamentalmente, de gargalos logísticos e de infraestrutura extrínseca ao patrimônio, tais como dificuldades de acesso (vias rurais não pavimentadas), ausência de segurança e infraestrutura de apoio, além de limitações no conteúdo pedagógico ou cênico direto. Portanto, para a maior parte do inventário estadual, há a necessidade de ações estruturantes profundas para viabilizar qualquer aproveitamento socioeducativo sistemático.

Análise de Vocações Estratégicas (As Três Vocações de Muito Alto Potencial)

O cruzamento dos eixos de PUE e PUT das classes de muito alto potencial (P90) revelou que o topo do patrimônio geológico potiguar não se comporta de maneira uniforme, dividindo-se em três grupos de interesse e aptidão distintos (Figura 2):

Grupo 1: Vocação Dupla (13 LIGs)

Este grupo reúne 13 LIGs que apresentam excelência simultânea em ambos os potenciais (PUE e PUT "Muito Alto"), atuando como os pilares da geoconservação no estado. Entre eles, destacam-se atrativos de destaque litorâneo e metropolitano, como o Parque das Dunas (N° 106), a Duna do Morro do Careca (N° 98) e as Falésias de Pipa (N° 56), além de locais consolidados no interior do estado, como as Calcissilicáticas da Mina Brejuí (N° 44), o Granito no Açude Gargalheiras (N° 33) e o Calcário Lajedo de Soledade (N° 135). A dinâmica operacional desses locais é caracterizada por um "círculo virtuoso": o forte apelo cênico-turístico original viabilizou, historicamente, a implantação de infraestruturas robustas de acesso e apoio logístico. Essa infraestrutura, por sua vez, facilita a visitação de grupos de estudantes e pesquisadores em condições ótimas de segurança e logística, potencializando o seu aproveitamento educativo. Há, portanto, uma indissociabilidade entre o lazer contemplativo e o aprendizado geocientífico nesses locais.

Grupo 2: Laboratórios de Campo (6 LIGs)

Composto por 6 LIGs com PUE "Muito Alto", mas que não atingiram a classe de muito alto potencial turístico (PUT). São exemplos notáveis o Xisto no Letreiro de Currais Novos (N° 53), os Diques do Rio Trairi (N° 59) e o Granito em Serra de São Bento (N° 170). O perfil analítico desses locais revela baixíssima pontuação no critério "Cenário", devido à ausência de monumentalidade estética ou à localização em cortes de estrada pouco cênicos. No entanto, por situarem-se diretamente às margens de rodovias pavimentadas, dispõem de acessibilidade excelente e condições de observação ideais, apresentando altíssimo valor pedagógico para ilustrar estruturas, deformações e contatos litológicos complexos. Funcionam, dessa maneira, como recursos didáticos fundamentais para o ensino de geociências em atividades práticas de campo de curta duração, onde a complexidade científica e a facilidade operacional sobrepõem-se à ausência de beleza cênica.

Grupo 3: Atrativos Cênicos (5 LIGs)

Integrado por 5 LIGs que exibem PUT "Muito Alto", mas que não alcançam o muito alto potencial educativo (PUE). Os principais expoentes são os Arenitos dos Corais de Maracajaú (N° 148), o Pegmatito Monte do Galo (N° 10) e as Dunas de Genipabu (N° 161). Esses locais são atrativos turísticos potiguares de grande apelo estético e alta singularidade (apoiados por infraestrutura de lazer consolidada), porém apresentam limitações intrínsecas quanto à transposição didática curricular (geralmente por ilustrarem processos geológicos simples ou pouco diversificados, ou pelo fato de a geologia atuar apenas como suporte cênico secundário para outras atividades, como o mergulho em recifes ou passeios recreativos). A gestão desses locais deve focar na recreação ordenada e de baixo impacto, evitando a tentativa ineficaz de impor interpretações científicas complexas ou acadêmicas densas, orientando o foco para a divulgação científica simplificada voltada ao público geral.

Zoneamento Macro de Gestão e Perspectivas de Uso

Com o intuito de transpor a avaliação quantitativa para o ordenamento territorial, os 175 LIGs foram espacializados em quatro zonas de zoneamento macro de gestão, traçando caminhos claros para a aplicação de recursos e políticas públicas:

Zona Verde (Uso Imediato - 24 LIGs)

Constitui a classe de muito alto potencial do patrimônio potiguar com viabilidade consolidada no cenário atual (composta pelos locais de vocação dupla e adjacências). Sendo ativos socioeconômicos funcionais e de baixa vulnerabilidade operacional, a atuação da gestão governamental deve priorizar

a manutenção contínua, o monitoramento e controle de impactos decorrentes da capacidade de carga turística e o fomento a parcerias público-privadas para manter a atratividade cênica e a integridade geológica.

Zona Amarela (Curto Prazo - 12 LIGs)

Representa a janela de oportunidade mais estratégica e de melhor relação custo-benefício para a geoconservação estadual. Esta zona é ocupada predominantemente pelo grupo de "Alto Potencial", que inclui locais como o Metaconglomerado do Mirador (Nº 3), Diques de Diabásios em São Vicente (Nº 51), Falésias da Praia do Giz (Nº 67), Arenito da Divisa Currais Novos-Cerro Corá (Nº 76), Inselberg da Serra Caiada (Nº 78), Arenitos no Topo da Serra de Martins (Nº 83), Granito no Cruzeiro de Cerro Corá (Nº 86), Arenito em Portalegre (Nº 90), Paragnaisses de Açu (Nº 131), Sedimentos da Ponte Felipe Guerra (Nº 168), Arenitos Lagoa de Apodi (Nº 169) e Metagranitoide São José do Campestre (Nº 172). Embora o valor intrínseco (científico e cênico) já esteja consolidado nesses locais, sua plena ativação pública é limitada por barreiras externas e infraestruturais secundárias. Portanto, intervenções rápidas e pontuais (tais como instalação de placas de sinalização interpretativa, demarcação de trilhas e melhoria nos acessos rurais locais) são altamente eficientes, permitindo converter esses potenciais latentes em ativos operacionais no curto prazo.

Zona Azul (Uso Específico - 27 LIGs)

Isola as assimetrias funcionais extremas do território, dividindo-se entre 10 locais de vocação eminentemente educativa (ex: Barragem de Cruzeta Nº 36, Aeroporto de Currais Novos Nº 46 e Rio Currais Novos Nº 47) e 17 locais de vocação estritamente turística (ex: Açude Boqueirão Nº 4, sul de Acari Nº 24 e Pico do Cabugi Nº 120). A gestão neste quadrante deve respeitar a especialização funcional de cada local. Em vez de impor uma polivalência artificial que descaracterize ou exija investimentos ineficientes, as estratégias devem potencializar a vocação primária e unilateral do sítio: turismo de lazer para os atrativos cênicos, e roteiros de geologia de campo ou práticas acadêmicas para os laboratórios didáticos.

Zona Cinza (Longo Prazo / Monitoramento - 112 LIGs)

Engloba os 100 locais classificados como Potencial Latente e outros 12 classificados como Potencial de Longo Prazo. Trata-se da maior densidade de pontos do inventário, revelando que a maior parte da geodiversidade potiguar apresenta severas limitações de acesso, segurança ou atratividade. A estratégia adequada para esta zona afasta-se de qualquer estímulo ao uso público imediato, tratando esses sítios como uma "reserva passiva" de geodiversidade. As ações devem concentrar-se estritamente no geomonitoramento preventivo para

salvaguardar a integridade física das ocorrências contra degradações antrópicas, resguardando o patrimônio para o avanço das ciências e eventuais melhorias na infraestrutura macro do estado.

Conclusão

A presente pesquisa cumpriu integralmente o objetivo de quantificar e hierarquizar os potenciais de uso educativo (PUE) e turístico (PUT) dos 175 Locais de Interesse Geológico (LIGs) do Rio Grande do Norte. A aplicação da metodologia semiquantitativa adaptada solucionou o problema de pesquisa ao transpor a base de dados de um caráter meramente descritivo ("o que existe" e "onde está") para uma ferramenta de planejamento territorial ativo ("como usar"). A identificação da assimetria na aptidão dos locais revelou que a parcela de muito alto potencial de uso é restrita (apenas cerca de 10% em cada potencial), evidenciando o "efeito funil" imposto por gargalos logísticos e de infraestrutura.

Com base na espacialização dos LIGs nas quatro macrozonas de gestão propostas, delineiam-se recomendações estratégicas fundamentais:

Zona Verde (Uso Imediato): Foco na manutenção, controle da capacidade de carga turística e parcerias público-privadas para os 13 locais de vocação dupla já estruturados (como o Parque das Dunas e a Mina Brejuí).Zona Amarela (Curto Prazo): Priorização de investimentos públicos de baixo custo e alta eficiência (sinalização interpretativa e melhorias de acessibilidade local) para ativar o potencial latente de 12 locais estratégicos de excelente custo-benefício.Zona Azul (Uso Específico): Direcionamento exclusivo à vocação primária dos sítios, segregando o turismo de lazer contemplativo para os atrativos cênicos e os roteiros acadêmicos para os laboratórios de campo didáticos.Zona Cinza (Longo Prazo/Monitoramento): Manutenção dos 112 locais como uma "reserva passiva", priorizando o monitoramento preventivo contra degradações antrópicas em detrimento de investimentos imediatos em infraestrutura.

A principal contribuição científica deste trabalho reside na desmistificação da aptidão universal dos locais de interesse geológico. Ao demonstrar que a gestão eficiente requer o respeito às vocações primárias e às limitações infraestruturais, o estudo fornece aos tomadores de decisão um instrumento técnico objetivo para a alocação racional de recursos, maximizando o retorno socioeconômico e ambiental.

Como limitações, destaca-se que este estudo se restringiu à quantificação do PUE e PUT, enquanto a avaliação do Valor Científico (VC) e do Risco de Degradação (RD) foi desenvolvida paralelamente por outro pesquisador do mesmo grupo. Recomenda-se, portanto, a integração futura dessas bases de dados para consolidar um panorama global do patrimônio geológico potiguar. Adicionalmente, sugere-se a realização de estudos de percepção no entorno da Zona Amarela e o desenvolvimento de produtos práticos de geocomunicação (aplicativos de roteirização, guias e painéis) voltados à difusão científica e ao desenvolvimento regional sustentável.

Referências

ANGELIM, L. A. A. et al. Geologia e recursos minerais do estado do Rio Grande do Norte. Escala 1:500.000. Nota explicativa dos mapas geológico e de recursos minerais do estado do Rio Grande do Norte. Recife: CPRM: SEDEC-RN: FAPERN, 2006. Disponível em: https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/10234. Acesso em: 24 jun. 2026.

BRILHA, J. Inventory and quantitative assessment of geosites and geodiversity sites: a review. Geoheritage, v. 8, n. 2, p. 119-134, 2016. DOI https://doi.org/10.1007/s12371-014-0139-3.

DIAS, M. C. S. S. Inventário do patrimônio geológico do estado do Rio Grande do Norte, NE do Brasil. 2022. 92 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/46228. Acesso em: 24 jun. 2026.

DIAS, M. C. S. S. et al. Inventory of the geological heritage of the State of Rio Grande do Norte, NE of Brazil. Geoheritage, v. 15, n. 2, p. 50, 2023. DOI https://doi.org/10.1007/s12371-023-00819-8.

GRAY, M. Geodiversity: valuing and conserving abiotic nature. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. DOI https://doi.org/10.5860/choice.51-6193.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Demográfico 2022: Moradores em domicílios particulares permanentes ocupados, exclusive os cuja condição no domicílio era pensionista, empregado(a) doméstico(a) ou parente do(a) empregado(a) doméstico(a), valor do rendimento domiciliar mensal per capita, médio e mediano, por sexo, cor ou raça e grupos de idade. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). SIDRA: sistema IBGE de

recuperação automática. Rio de Janeiro, [2025]. Tabela 10295. Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/tabela/10295. Acesso em: 24 out. 2025.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Demográfico 2022: população residente, área territorial e densidade demográfica. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). SIDRA: sistema IBGE de recuperação automática. Rio de Janeiro, [2023]. Tabela 4714. Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/tabela/4714. Acesso em: 24 out. 2025.

Anexos



Figura 1: Distribuição dos 175 Locais de Interesse Geológico (LIGs) do Rio Grande do Norte nas cinco classes de potencial de uso educativo (PUE) e turístico (PUT) com os respectivos intervalos de pontuação.



Figura 2: Locais de Interesse Geológico (LIGs) do Rio Grande do Norte classificados com Muito Alto Potencial de Uso (PUE ≥ 310 ou PUT ≥ 280 – Percentil P90), suas respectivas vocações estratégicas e perspectivas de uso imediato.

CÓDIGO: ET0326

AUTOR: MARIA CLARA DE SOUZA BENTO

ORIENTADOR: LEONARDO DANTAS MACHADO

TÍTULO: Investigando o controle da permeância de gases via deformação mecânica no grafino alfa

Resumo

O desenvolvimento de membranas bidimensionais para separação de gases se destaca por sua espessura atômica e pelo controle de propriedades estruturais e de transporte. Este trabalho investigou a influência da deformação mecânica biaxial de tração e compressão nas propriedades do α-grafino por meio de simulações de dinâmica molecular clássica utilizando o potencial reativo ReaxFF no pacote LAMMPS.

A caracterização mecânica revelou respostas distintas sob tração e compressão, registrando módulo de Young de 1860,45 GPa e tensão máxima de 49,77 GPa para a tração. Foi avaliado o transporte de misturas de CH_4, C_3H_8, CO_2 e N_2, bem como as energias de interação com a membrana, considerando o material sem deformação e submetido a diferentes níveis de strain.

Os resultados indicam que a aplicação de strain modificou o comportamento de transporte das espécies gasosas, favorecendo a permeação parcial de alguns gases enquanto aumentou a retenção de outros. A análise da energia potencial também mostrou uma redução da profundidade dos poços de interação para todas as espécies, indicando uma diminuição na intensidade da interação gás-membrana sob deformação.

De modo geral, a deformação biaxial altera a estrutura do α-grafino, as interações intermoleculares e o fluxo molecular através do material, consolidando-se como um mecanismo eficiente de controle das propriedades de transporte em membranas 2D.

Palavras-chave: alpha -grafino, deformação biaxial, dinâmica molecular

TITLE: Investigating gas permeance control via mechanical strain in alpha-graphyne

Abstract

The development of two-dimensional membranes for gas separation stands out due to their atomic thickness and the ability to control their structural and transport properties. This study investigated the influence of tensile and compressive biaxial mechanical deformation on the properties of α-graphyne through classical molecular dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field implemented in the LAMMPS package.

Mechanical characterization revealed distinct responses under tension and compression, recording a Young's modulus of 1860.45 GPa and a ultimate tensile strength of 49.77 GPa under tension. The transport of CH_4, C_3H_8, CO_2, and N_2 mixtures was evaluated, alongside the interaction energies with the membrane, considering both the undeformed material and the membrane subjected to various strain levels.

The results indicate that applying strain modified the transport behavior of the gas species, favoring partial permeation for some gases while increasing retention for others. Potential energy analysis also showed a reduction in interaction well depth for all species, indicating a decrease in the strength of the gas–membrane interaction under deformation.

Overall, biaxial strain alters the structure of α-graphyne, intermolecular interactions, and molecular flux through the material, establishing itself as an efficient mechanism for controlling transport properties in 2D membranes.

Keywords: alpha-graphyne, biaxial deformation, molecular dynamics

Introdução

O desenvolvimento de membranas bidimensionais (2D) tem despertado grande interesse científico e industrial, especialmente em aplicações voltadas para o processamento de gás natural. Esse interesse está relacionado a uma propriedade característica das monocamadas: a permeabilidade de uma membrana é inversamente proporcional à sua espessura. Dessa forma, estruturas com espessura atômica permitem processos de separação mais eficientes, aumentando o fluxo de moléculas por unidade de tempo sem comprometer a seletividade entre espécies químicas [1].

A descoberta do grafeno e de suas propriedades excepcionais impulsionou a busca por novos materiais bidimensionais (2D). Dentro dessa família, os grafinos se destacam como monocamadas de carbono compostas por átomos com hibridizações sp e sp^2, formando estruturas porosas naturalmente estáveis. Entre os diversos tipos propostos, o α-grafino tem ganhado atenção especial por sua topologia altamente simétrica e por conter poros de tamanho compatível com moléculas gasosas, o que o torna um candidato promissor para aplicações como membrana de separação. Estudos teóricos indicam que a aplicação de deformação mecânica pode modificar as propriedades estruturais e de transporte desses materiais. Em particular, a deformação biaxial pode alterar o tamanho e a geometria dos poros, possibilitando o controle do transporte de moléculas através da membrana [2].

Nesse contexto, a investigação do transporte de gases através do α-grafino permite avaliar como diferentes espécies interagem com a membrana e como seu comportamento de transporte é afetado por modificações estruturais. Neste trabalho, busca-se investigar a influência da deformação mecânica biaxial sobre o comportamento estrutural do α-grafino e sobre o transporte de diferentes espécies gasosas através da membrana, analisando também as alterações na interação gás–membrana por meio da energia potencial.

Metodologia

Neste trabalho, foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica para investigar o comportamento mecânico do α-grafino sob deformação, complementadas por resultados de permeação gasosa obtidos em etapa anterior do projeto. O método de dinâmica molecular baseia-se na resolução das equações de movimento de Newton para acompanhar a evolução temporal do sistema atômico sob forças descritas por potenciais empíricos [4], permitindo analisar a estrutura do α-grafino em condições próximas às reais [5].

As simulações foram executadas no pacote LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [6], no cluster do Núcleo de Processamento de Alto Desempenho (NPAD) da UFRN. Utilizou-se o potencial reativo ReaxFF (Reactive Force-Field) [7], capaz de descrever a formação e a quebra de ligações químicas. Isso permitiu investigar a resposta estrutural do α-grafino — incluindo a fratura sob elevadas deformações — e representar as diferentes espécies gasosas. O procedimento metodológico compreendeu a definição dos vetores de rede e condições de contorno, especificação das posições e velocidades iniciais, seleção do potencial interatômico, controle de temperatura e pressão, integração temporal e aplicação da deformação mecânica.

Inicialmente, a membrana passou por minimização de energia e foi termalizada no ensemble NPT (10 K, pressão nula nas direções x e y por 200.000 passos). Em seguida, realizou-se termalização no ensemble NVT (10 K por 200.000 passos) com dimensões da caixa fixas. Após a equalização, aplicou-se deformação biaxial (tração e compressão) alterando simultaneamente as dimensões x e y. A resposta mecânica foi obtida a partir

das componentes do tensor de tensão para construir as curvas tensão-deformação e determinar o módulo de Young e a resistência mecânica.

Para caracterizar o transporte, utilizaram-se dados de permeação gasosa. As moléculas foram construídas no Avogadro [8] e distribuídas na caixa pelo Packmol [9], assegurando uma configuração inicial sem sobreposições atômicas. O sistema foi relaxado no ensemble NPT (300 K, 1 atm em x e y por 100.000 passos, passo de integração de 0,1 fs) e mantido no NVT por mais 100.000 passos, registrando-se as trajetórias atômicas.

A localização das moléculas foi determinada pelo centro de massa no eixo z, classificando-as quanto à presença na região inicial, superfícies superior ou inferior, ou permeação completa. Para avaliar o efeito do strain biaxial sobre o transporte e a seletividade, a etapa inicial dos sistemas deformados foi conduzida no ensemble NVT com caixa fixa, impedindo que o barostato do NPT relaxasse a deformação imposta.

Por fim, a interação gás-membrana foi investigada calculando a energia potencial em função da distância à superfície do α-grafino. Os mínimos de energia caracterizaram a intensidade dessa interação e permitiram avaliar os impactos provocados pela aplicação do strain.

Resultados e Discussões

As curvas de tensão em função da deformação obtidas para o α-grafino submetido a deformações biaxiais de tração e compressão são apresentadas na Figura 1. Os resultados evidenciam diferenças na resposta mecânica da membrana para os dois tipos de deformação. Enquanto a tração resulta em um aumento da tensão com o aumento da deformação, a compressão apresenta comportamento distinto, com a tensão atingindo um valor máximo em uma deformação de aproximadamente 2,45%. Esses resultados permitem caracterizar a resposta mecânica do α-grafino e estabelecer uma relação entre a deformação aplicada e as alterações estruturais observadas na membrana.

Para o caso de tração, observa-se inicialmente uma região aproximadamente linear na curva de tensão-deformação, associada ao regime elástico da membrana. A partir do ajuste linear realizado nessa região, foi obtido um módulo elástico para deformação biaxial de 1860,45 GPa, com coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,9982$), indicando que o ajuste linear descreve adequadamente os dados nessa região. Com o aumento da deformação, a tensão continuou aumentando até atingir um valor máximo de 49,77 GPa, correspondente a uma deformação de 3,67%. Após esse ponto, em que ocorreu fratura na estrutura, observa-se uma redução da tensão, indicando uma alteração no comportamento mecânico da estrutura com o aumento da deformação.

Para o caso de compressão, observa-se um comportamento distinto daquele apresentado sob tração. A tensão apresentou oscilações ao longo da deformação, atingindo um valor mínimo de −0,922 GPa em uma deformação de −2,44%. Esse resultado corresponde à maior tensão compressiva obtida durante a simulação. Após esse ponto, observa-se uma

alteração na resposta da membrana, indicando que a estrutura passa a responder de maneira diferente ao aumento da deformação compressiva. Isto se deve à saída de parte da estrutura do plano inicial em que ela estava contida, sem fratura nas ligações. Os ajustes lineares realizados em diferentes intervalos da curva não apresentaram coeficientes de determinação suficientemente elevados para a determinação confiável do módulo elástico sob compressão biaxial.

A evolução estrutural da membrana com o aumento da deformação também foi analisada a partir das configurações atômicas obtidas nas simulações. As estruturas correspondentes a diferentes níveis de deformação, de 1% a 4%, foram comparadas para os casos de tração e compressão. Na tração, o aumento da deformação provoca a expansão da membrana e alterações na geometria de sua estrutura, enquanto, na compressão, observa-se a redução das dimensões da membrana e a consequente modificação de sua configuração. Essa análise permite relacionar as alterações estruturais observadas com a resposta mecânica obtida nas curvas de tensão-deformação.

Como referência para a análise do efeito da deformação mecânica, foram considerados inicialmente os resultados de permeação obtidos para a membrana de α-grafino sem deformação. Nas simulações das misturas gasosas, observou-se que o comportamento das moléculas varia de acordo com a espécie considerada. Para as misturas $CH_4 + CO_2$ e $CH_4 + N_2$, o CO_2 e o N_2 apresentaram maior interação com a membrana e maior facilidade de atingir a superfície inferior, enquanto o CH_4 apresentou menor permeação, com apenas 1,96% das moléculas atravessando completamente a membrana em ambas as misturas. Na mistura $CH_4 + C_3H_8$, o C_3H_8 apresentou elevada retenção nas regiões próximas à membrana, enquanto o CH_4 apresentou maior mobilidade, com 47,1% das moléculas atingindo a superfície inferior. Esses resultados evidenciam que o transporte molecular depende das características das espécies presentes na mistura, indicando um comportamento seletivo da membrana.

A aplicação de deformação biaxial modificou o comportamento das moléculas gasosas em relação à membrana. Para as moléculas de CO_2 e N_2, observou-se uma redução da resistência ao transporte, com aumento da fração de moléculas que alcançaram a superfície inferior da membrana, embora a permeação tenha permanecido predominantemente parcial. Para o C_3H_8, por outro lado, a deformação promoveu maior adsorção na superfície superior e uma pequena redução da fração de moléculas que atingiram a superfície inferior. O comportamento do CH_4 mostrou-se dependente da composição da mistura: nas misturas com CO_2 e N_2, a deformação favoreceu a permeação parcial, enquanto na mistura com C_3H_8 ocorreu uma redução desse transporte. De modo geral, os resultados indicam que a aplicação de strain altera o transporte molecular através da membrana, favorecendo a permeação parcial em diferentes condições, mas sem resultar em aumento significativo da permeação completa.

A análise da energia potencial em função da distância entre as moléculas gasosas e a membrana fornece informações adicionais sobre a interação entre as espécies e o α-grafino. Para todas as moléculas analisadas, observou-se que a aplicação de strain reduziu a profundidade do poço de energia potencial. Para o C_3H_8, o valor mínimo passou de aproximadamente −13,49 para −10,84 kcal/mol, enquanto para o CH_4 a redução foi de −7,42 para −4,76 kcal/mol. Para o CO_2, o mínimo energético passou de

−6,87 para −4,93 kcal/mol, e, para o N_2, de −4,14 para −3,01 kcal/mol. A redução da magnitude desses mínimos indica uma diminuição da interação entre as moléculas e a membrana quando submetida à deformação, o que é consistente com o aumento da permeação parcial observado para algumas das espécies. Dessa forma, os resultados de energia potencial reforçam a influência da deformação mecânica sobre a interação gás–membrana e sobre o transporte molecular através do α-grafino.

Em conjunto, os resultados obtidos mostram que a deformação mecânica modifica tanto a resposta estrutural do α-grafino quanto sua interação com as moléculas gasosas. As curvas de tensão-deformação evidenciaram diferentes respostas da membrana sob tração e compressão, enquanto a análise das configurações atômicas mostrou alterações estruturais associadas ao aumento do strain. Além disso, os resultados de permeação indicaram que a deformação pode favorecer o transporte parcial de determinadas espécies, efeito que está relacionado à redução da profundidade dos poços de energia potencial observada para os diferentes gases. Dessa forma, os resultados sugerem que a aplicação de deformação biaxial constitui um mecanismo capaz de modificar as propriedades de transporte do α-grafino, podendo ser utilizada como estratégia para o controle da permeação e da seletividade da membrana.

Conclusão

Neste trabalho, foi investigada a influência da deformação mecânica sobre as propriedades estruturais e de transporte do α-grafino, utilizando simulações de dinâmica molecular clássica. A caracterização mecânica mostrou que a membrana apresenta respostas distintas sob tração e compressão. Para a tração, foi identificado um regime aproximadamente linear, a partir do qual foi obtido um módulo elástico para deformação biaxial de 1860,45 GPa, além de uma tensão máxima de 49,77 GPa associada a uma deformação de 3,67%. Sob compressão, a resposta apresentou maiores oscilações, não sendo possível determinar de forma confiável o módulo elástico a partir dos ajustes realizados.

A análise das configurações estruturais mostrou que a aplicação de deformação biaxial modifica as dimensões e a geometria da membrana, alterando consequentemente a configuração dos poros. Essas modificações também se refletiram no comportamento das moléculas gasosas. Para a membrana sem deformação, foram observadas diferenças no transporte das espécies presentes nas misturas de CH_4, CO_2, N_2 e C_3H_8, evidenciando que o α-grafino apresenta comportamento seletivo em relação aos diferentes gases.

A aplicação de strain modificou o transporte das espécies através da membrana, favorecendo a permeação parcial de algumas moléculas, embora não tenha produzido um aumento significativo da permeação completa. Esse efeito mostrou-se dependente tanto da espécie gasosa quanto da composição da mistura, indicando que a resposta ao strain não ocorre de maneira uniforme para todos os gases.

A análise da energia potencial também mostrou que a deformação reduz a profundidade dos poços de interação entre as moléculas e o α-grafino. Essa redução foi observada para todas as espécies analisadas e indica uma diminuição da intensidade da interação

gás–membrana. Esse resultado fornece uma possível explicação para o aumento do transporte parcial observado para algumas das moléculas quando a membrana é submetida à deformação.

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que a deformação biaxial é capaz de modificar simultaneamente a estrutura da membrana, sua interação com as moléculas gasosas e o comportamento de transporte das espécies. Assim, o controle mecânico do α-grafino apresenta potencial como estratégia para modificar suas propriedades de separação de gases. Os resultados obtidos também fornecem uma base para estudos posteriores que possam quantificar diretamente a permeância e investigar de forma mais detalhada a relação entre a deformação, a geometria dos poros e a seletividade da membrana.

Referências

[1] LUQUE-ALLED, J. M.; MORENO, C.; GORGOJO, P. Two-dimensional materials for gas separation membranes. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 39, p. 100901, 2023. DOI: 10.1016/j.coche.2023.100901.

[2] DE OLIVEIRA, R. B.; BORGES, D. D.; MACHADO, L. D. Mechanical and gas adsorption properties of graphene and graphynes under biaxial strain. Scientific Reports, v. 12, n. 1, p. 22393, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-27069-y.

[3] ZHU, L.; JIN, Y.; XUE, Q.; LI, X.; ZHENG, H.; WU, T.; LING, C. Theoretical study of a tunable and strain-controlled nanoporous graphenylene membrane for multifunctional gas separation. Journal of Materials Chemistry A, v. 4, n. 39, p. 15015--15021, 2016. DOI: 10.1039/C6TA04456E.

[4] FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, 2001.

[5] LIU, Y.; LI, N.; CUI, X.; YAN, W.; SU, J.; JIN, L. A Review on the Morphology and Material Properties of the Gas Separation Membrane: Molecular Simulation. Membranes, v. 12, n. 12, p. 1274, 2022. DOI: 10.3390/membranes12121274.

[6] PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Journal of Computational Physics, v. 117, n. 1, p. 1--19, 1995. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.

[7] SENFTLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M.; VERSTRAELEN, T.; GRAMA, A.; VAN DUIN, A. C. T. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. npj Computational Materials, v. 2, p. 15011, 2016. DOI: 10.1038/npjcompumats.2015.11.

[8] HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. Journal of Cheminformatics, v. 4, n. 1, p. 17, 2012. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.

[9] MARTÍNEZ, L.; ANDRADE, R.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. Journal of Computational Chemistry, v. 30, n. 13, p. 2157--2164, 2009. DOI: 10.1002/jcc.21224.

Anexos



curvas de tensão em função da deformação para o alpha-grafino submetido a deformações baixiais de tração e compressão



Resultados das simulações de permeação das diferentes espécies gasosas através da membrana de α-grafino sem aplicação de deformação mecânica.



Resultados das simulações de permeação das diferentes espécies gasosas através da membrana de α-grafino submetida a deformação biaxial



Configuração atômica do α-grafino após a etapa de relaxamento e termali zação, sem a aplicação de deformação mecânica (estabilizada a 300 K / 10 K)



Configurações do α-grafino submetido a deformação biaxial de compressão, observadas na vista superior, para diferentes valores de strain: 1%, 2%, 3% e 4%.



Configurações do α-grafino submetido a deformação biaxial de compressão, observadas na vista lateral, para diferentes valores de strain: 1%, 2%, 3% e 4%. A vista lateral permite observar as alterações na configuração da membrana na direção z



Configurações do α-grafino submetido a deformação biaxial de tração, ob servadas na vista superior, para diferentes valores de strain: 1%, 2%, 3% e 4%

CÓDIGO: ET0327

AUTOR: RENATO FREITAS MEDEIROS

ORIENTADOR: RAQUEL FRANCO DE SOUZA

TÍTULO: Flúor nas águas em Catolé do Rocha, Paraíba

Resumo

As águas subterrâneas são essenciais ao abastecimento em regiões semiáridas, mas podem apresentar concentrações elevadas de fluoreto em aquíferos fraturados desenvolvidos sobre rochas graníticas. Este estudo avaliou a possível origem geogênica do fluoreto nas águas de Catolé do Rocha, Paraíba, por meio da integração de dados hidroquímicos, geológicos, petrográficos e espaciais. As concentrações foram espacializadas em ambiente SIG e comparadas com as fácies do Batólito Catolé do Rocha e os pontos de amostragem petrográfica. Nas lâminas foram identificados biotita, fluorita, apatita e produtos de alteração envolvendo biotita, hornblenda e feldspatos. Os maiores teores ocorreram na porção centro-leste, com valores de 2,43 e 1,67 mg/L, superiores ao limite de 1,5 mg/L para consumo humano. A associação entre os maiores teores e setores com minerais potencialmente portadores de flúor reforça a hipótese de contribuição geogênica. Entretanto, a ocorrência de valores baixos e intermediários nas mesmas unidades indica que o enriquecimento também depende da circulação em fraturas, do grau de alteração das rochas e de processos hidrogeoquímicos locais. Conclui-se que o substrato granítico atua como fonte potencial de flúor, enquanto sua concentração nas águas resulta da interação entre mineralogia, alteração e dinâmica hidrogeológica do aquífero cristalino.

Palavras-chave: fluoreto; águas subterrâneas; geogênica; petrografia; batólito.

TITLE: Fluorine in Groundwater in Catolé do Rocha, Paraíba

Abstract

Groundwater is essential for water supply in semiarid regions, but elevated fluoride concentrations may affect its quality in fractured aquifers developed within granitic rocks. This study evaluated the possible geogenic origin of fluoride in groundwater from Catolé do Rocha, Paraíba, Brazil, by integrating hydrochemical, geological, petrographic, and spatial data. Fluoride concentrations were mapped in a GIS environment and compared with the facies of the Catolé do Rocha Batholith and petrographic sampling sites. Thin-section analysis identified biotite, fluorite, apatite, and alteration products involving biotite, hornblende, and feldspars. The highest concentrations occurred in the central-eastern sector, reaching 2.43 and 1.67 mg/L, above the 1.5 mg/L limit for drinking water. The association between higher

concentrations and sectors containing potentially fluorine-bearing minerals supports a geogenic contribution. However, low and intermediate values within the same units indicate that fluoride enrichment also depends on groundwater flow through fractures, rock alteration, and local hydrogeochemical processes. The granitic substrate therefore acts as a potential fluorine source, while groundwater concentrations result from the interaction among mineralogy, alteration, and the hydrogeological dynamics of the crystalline aquifer.

Keywords: fluorine; groundwater; geogenic; petrography; batholith

Introdução

As águas subterrâneas constituem uma fonte estratégica para o abastecimento humano, especialmente em regiões semiáridas, onde a irregularidade das precipitações e o caráter intermitente dos cursos d'água superficiais reduzem a disponibilidade hídrica ao longo do ano. Nessas condições, a perfuração de poços representa uma alternativa importante, embora o aproveitamento desse recurso dependa não apenas da quantidade disponível, mas também de sua qualidade físico-química (Ayoob; Gupta, 2006). A composição dessas águas resulta da interação entre a recarga, as rochas e os minerais atravessados durante a circulação subterrânea, além da influência do clima, do tempo de residência e das condições hidrogeológicas locais.

Entre os componentes capazes de comprometer a qualidade das águas subterrâneas encontra-se o fluoreto, forma iônica predominante do flúor em solução aquosa (Chae et al., 2006a). Durante a diferenciação magmática, o flúor tende a se concentrar nos líquidos residuais e nos estágios mais evoluídos de cristalização (Gill; Fitton, 2010). Assim, rochas graníticas e pegmatíticas podem conter minerais capazes de incorporar esse elemento, como micas, anfibólios, apatita e fluorita (Dehbandi et al., 2018). Em concentrações elevadas, o fluoreto possui relevância para a saúde pública, pois a exposição prolongada pode favorecer fluorose dentária e, em casos mais intensos, alterações esqueléticas (Edmunds; Smedley, 2013; Fuge, 2019). No Brasil, o valor máximo permitido para fluoreto em água destinada ao consumo humano é de 1,5 mg/L (Brasil, 2021).

Na área estudada, o contexto geológico é marcado pelo Batólito Catolé do Rocha (BCR), constituído predominantemente por sienogranitos a quartzo sienitos, além de microgranitos e rochas máfico-intermediárias subordinadas (Cunha et al., 2018). Seu corpo principal foi compartimentado em três fácies graníticas, denominadas Sienogranito I, Sienogranito II e Sienogranito III, conforme Oliveira (2020) e Oliveira et al. (2020). A mineralogia dessas rochas inclui fases capazes de incorporar ou concentrar flúor, tornando o batólito relevante para a investigação das anomalias hidroquímicas da região.

Martins, Forte e Sampaio (2012) identificaram concentrações elevadas de fluoreto em parte das águas utilizadas para abastecimento em Catolé do Rocha. Posteriormente, Costa (2025) apontou possível associação entre essas anomalias, as rochas graníticas e a circulação subterrânea em aquífero cristalino fraturado. Em terrenos cristalinos, concentrações elevadas de fluoreto podem estar relacionadas a fontes geogênicas, especialmente quando há interação prolongada entre a água e rochas contendo minerais

portadores de flúor (Feitosa et al., 2008; Saxena; Ahmed, 2001). Assim, a presença do BCR e de rochas associadas constitui uma hipótese relevante para explicar o enriquecimento observado.

Entretanto, a correspondência espacial entre poços e unidades geológicas não permite determinar, isoladamente, os mecanismos responsáveis pela disponibilização do fluoreto. Essa relação exige a integração entre dados hidroquímicos, mineralógicos, estruturais e espaciais, permitindo avaliar tanto as fontes potenciais de flúor quanto os fatores que controlam sua mobilização no aquífero.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo investigar a relação entre a distribuição do fluoreto nas águas subterrâneas e as características petrográficas das rochas do Batólito Catolé do Rocha, integrando dados hidroquímicos, geológicos e mineralógicos. Busca-se identificar minerais potencialmente portadores de flúor, reconhecer feições de alteração capazes de favorecer sua mobilização e avaliar a correspondência espacial entre essas ocorrências, as unidades geológicas e os teores observados nos poços, contribuindo para a compreensão dos processos geogênicos que influenciam a qualidade das águas subterrâneas na região.

Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida a partir da integração sequencial de dados hidroquímicos, geológicos, petrográficos, geoquímicos e espaciais. Inicialmente, foram compiladas as concentrações de fluoreto determinadas por Martins, Forte e Sampaio (2012) em fontes de abastecimento subterrâneo do município de Catolé do Rocha. Como parte das amostras não apresentava coordenadas individualizadas, seu posicionamento foi complementado com informações do Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea da Paraíba, conforme procedimento adotado por Costa (2025). Os dados foram organizados em uma base georreferenciada para posterior comparação com as características geológicas e hidrogeológicas da área.

A caracterização petrográfica foi realizada a partir de 21 lâminas delgadas provenientes de amostras coletadas por Oliveira (2020) em afloramentos localizados nos municípios de Catolé do Rocha, Brejo dos Santos e Bom Sucesso, na Paraíba, e João Dias, no Rio Grande do Norte. Foram analisadas as amostras RR-01, RR-02A, RR-02B, RR-04, RR-05, RR-07C, RR-07D, RR-08.1, RR-08.2, RR-09, RR-11A.2, RR-11B, RR-12A, RR-12B, RR-13A, RR-14A, RR-16A, RR-17A, RR-17B, RR-18 e RR-20 (Tabela 1). A descrição concentrou-se na identificação dos minerais essenciais, máficos, acessórios e secundários, com atenção especial às fases potencialmente relacionadas ao flúor e às feições de alteração mineral. Foram observadas as relações texturais envolvendo principalmente biotita, fluorita, apatita, hornblenda, feldspatos, clorita e sericita. A identificação das associações minerais foi comparada às descrições petrográficas apresentadas por Oliveira (2020) e Oliveira et al. (2020).

De forma complementar, foram compilados resultados de análises químicas disponíveis em Oliveira et al. (2020), Oliveira (2020), Campos et al. (2016) e Medeiros et al. (2008), com o objetivo de verificar registros de flúor nas rochas e minerais associados

ao Batólito Catolé do Rocha (Tabela 2; Tabela 3). Os dados foram organizados por Oliveira (2020), conforme a identificação das amostras, sua classificação litológica e a ocorrência ou ausência de flúor nas análises, sendo posteriormente reunidos na Tabela 2 e Tabela 3 deste trabalho. Essa etapa permitiu comparar as observações petrográficas com evidências químicas independentes e avaliar se as amostras analisadas apresentavam registros do elemento em sua composição. A interpretação desses dados foi realizada de forma cautelosa, distinguindo a presença de flúor na rocha da efetiva liberação de fluoreto para a água subterrânea.

Na etapa espacial, os pontos hidroquímicos e petrográficos foram integrados, em ambiente de Sistema de Informação Geográfica (SIG), aos limites das fácies do Batólito Catolé do Rocha, à rede de drenagem e aos lineamentos estruturais. A sobreposição dessas informações possibilitou avaliar a distribuição das concentrações de fluoreto em relação às diferentes unidades geológicas, à localização das amostras petrográficas, às estruturas do embasamento e às possíveis direções de fluxo subterrâneo.

Por fim, os resultados hidroquímicos, petrográficos, químicos e espaciais foram analisados de maneira integrada. Foram comparadas as concentrações de fluoreto nos poços com a ocorrência de minerais potencialmente portadores de flúor, os registros químicos do elemento nas rochas, as feições de alteração mineral e o contexto estrutural e hidrogeológico da área. Essa abordagem foi utilizada para avaliar a hipótese de contribuição geogênica para o fluoreto presente nas águas subterrâneas e identificar os principais fatores capazes de controlar sua mobilização e concentração. As relações espaciais observadas foram consideradas evidências de associação, e não de causalidade direta, em razão da heterogeneidade característica dos aquíferos cristalinos fraturados.

Resultados e Discussões

As concentrações de fluoreto analisadas por Martins, Forte e Sampaio (2012) variaram entre 0,15 e 2,43 mg/L e apresentaram distribuição espacial heterogênea no município de Catolé do Rocha e em suas áreas adjacentes (Figura 1). Os maiores valores foram registrados principalmente na porção centro-leste, com concentrações de 2,43 e 1,67 mg/L, enquanto um teor de 1,54 mg/L ocorreu no setor norte. Valores entre 1,01 e 1,27 mg/L também foram registrados nas porções central e sudoeste. Considerando o limite de 1,5 mg/L estabelecido para águas destinadas ao consumo humano, os valores de 2,43, 1,67 e 1,54 mg/L constituem as principais ocorrências acima do padrão de potabilidade (Portaria GM/MS nº 888/2021; Portaria de Consolidação nº 5 de 2017; Brasil, 2021). Em contrapartida, concentrações inferiores a 0,60 mg/L ocorrem em diferentes setores, inclusive próximas a poços com valores mais elevados, evidenciando que o enriquecimento não apresenta comportamento espacial contínuo.

A comparação com as fácies do Batólito Catolé do Rocha mostra que parte das maiores concentrações ocorre sobre unidades graníticas, principalmente no setor oriental do corpo. Esse padrão é compatível com Costa (2025), que verificou que aproximadamente 80% das fontes com concentrações superiores ao valor recomendado estavam posicionadas sobre o BCR. Entretanto, valores baixos, intermediários e elevados coexistem dentro das mesmas unidades geológicas, demonstrando que a presença do

substrato granítico, isoladamente, não explica a concentração de fluoreto observada em cada poço.

A análise petrográfica contribui para compreender essa relação ao confirmar a presença de minerais capazes de incorporar flúor ou participar dos processos relacionados à sua mobilização. A biotita foi reconhecida em todas as 21 lâminas, enquanto a fluorita foi identificada nas amostras RR-04 e RR-08.2. A apatita foi observada nas amostras RR-09, RR-11A.2 e RR-18. Também foram identificadas feições de alteração envolvendo biotita, hornblenda e feldspatos, com ocorrência de clorita e sericita. A sericita foi reconhecida em dez amostras e a clorita em cinco, indicando processos de transformação mineral posteriores à cristalização primária.

Essas observações são compatíveis com a assembleia mineral descrita por Oliveira et al. (2020) e Oliveira (2020), que reconheceram feldspato alcalino, plagioclásio e quartzo como as principais fases félsicas, biotita e anfibólio como minerais máficos e fluorita, apatita, zircão, allanita, titanita e minerais opacos como acessórios. Os autores também registraram clorita, titanita secundária, mica branca e carbonato como fases associadas à alteração de biotita e feldspatos. A ocorrência dessas fases secundárias é relevante porque processos pós-magmáticos e hidrotermais podem modificar a estabilidade dos minerais primários e favorecer sua posterior interação com a água subterrânea (Gill; Fitton, 2010).

A fluorita foi identificada nas lâminas RR-04 (Figura 2) e RR-08.2 (Figura 3), nessas amostras o mineral ocorre em contato intersticial com a biotita, reforçando a associação entre a fluorita e os processos de reequilíbrio hidrotermal das fases máficas. Esses pontos encontram-se no setor oriental do batólito e relacionadas ao Sienogranito III, onde na Figura 1 mostra a coexistência de concentrações baixas, intermediárias e elevadas de fluoreto nas águas. Assim, a presença de fluorita demonstra que algumas rochas da área possuem uma fonte mineral direta de flúor, mas não estabelece um controle uniforme sobre a concentração observada nos poços.

A presença generalizada de biotita também sustenta seu papel como fonte mineral potencial. O flúor pode substituir grupos hidroxila na estrutura desse mineral e ser posteriormente mobilizado durante processos de alteração e intemperismo. Conforme as análises químicas apresentadas por Campos et al. (2016), compiladas na Tabela 3, confirmaram diretamente a presença de flúor na biotita das amostras consideradas. Dessa forma, sua abundância e suas feições de alteração indicam potencial para participação no sistema e possível contribuição para o fluoreto dissolvido.

A apatita também foi reconhecida nas lâminas RR-09 (Figura 4), RR-11A.2 (Figura 5) e RR-18 (Figura 6). Embora esse mineral possa incorporar flúor em sua estrutura, a identificação óptica não permite determinar se os cristais observados correspondem especificamente à fluorapatita. Dessa forma, sua contribuição para o fluoreto dissolvido deve ser apresentada apenas como uma possibilidade, cuja confirmação exigiria análises de química mineral.

Por outro lado, as análises químicas compiladas do trabalho de Oliveira et al., (2020) e Oliveira (2020) contidas na Tabela 2 registraram diretamente a presença de flúor em amostras de rochas e diques máficas intermediárias associadas ao BCR, especificamente RR-02B, classificada como monzodiorito; RR-09, como diorito; RR-14, como

sienogranito; e RR-17, como diorito. Esse resultado confirma a ocorrência do elemento nas rochas da área e fornece evidência adicional de uma fonte geogênica potencial. Entretanto, a presença de flúor na rocha não implica necessariamente sua liberação para o aquífero. As amostras RR-02B e RR-09, por exemplo, localizam-se no setor leste, próximas a poços com concentrações em torno de 0,31 mg/L, mostrando que a disponibilidade mineral do elemento não corresponde diretamente ao teor encontrado na água.

Essa ausência de correspondência direta é compatível com o comportamento hidrogeológico esperado para aquíferos fraturados. Conforme Feitosa et al. (2008), nesses sistemas o armazenamento e a circulação da água ocorrem predominantemente por meio de descontinuidades, como fraturas e falhas, resultando em elevada heterogeneidade hidráulica. A produtividade e o fluxo dependem da abertura, distribuição, conectividade e preenchimento dessas estruturas, de modo que poços espacialmente próximos podem interceptar trajetórias subterrâneas distintas, com diferentes profundidades, tempos de residência e graus de interação água-rocha.

A análise dos lineamentos estruturais reforça essa interpretação. A sobreposição das estruturas com a rede de drenagem da Figura 1 mostra que vários canais, majoritariamente, acompanham ou interceptam feições estruturais, sugerindo condicionamento parcial da drenagem por zonas de fraqueza do embasamento. Os maiores valores da porção centro-leste, especialmente 2,43 e 1,67 mg/L, ocorrem em um setor caracterizado por concentração e interseção de lineamentos, enquanto valores entre 1,01 e 1,27 mg/L também aparecem próximos a estruturas nas porções central e sudoeste. Essa distribuição é compatível com a possibilidade de que fraturas abertas e conectadas favoreçam a infiltração e a circulação subterrânea, aumentando a oportunidade de interação da água com as rochas do BCR.

Entretanto, concentrações baixas como 0,15, 0,22, 0,24 e 0,31 mg/L também são observadas próximas a lineamentos e drenagens. Portanto, a proximidade com uma estrutura não significa necessariamente maior concentração de fluoreto. Algumas fraturas podem favorecer a entrada de águas recentes e menos mineralizadas, promovendo diluição, enquanto outras podem permitir circulação mais profunda e maior tempo de residência. Estruturas preenchidas ou pouco conectadas também podem limitar o fluxo subterrâneo (Feitosa et al., 2008).

O padrão de fluxo subterrâneo complementa essa análise. A superfície potenciométrica indica, de forma geral, redução das cargas hidráulicas das porções oeste e noroeste em direção aos setores central, leste e sudeste, sugerindo fluxo regional nesse sentido. Parte dos maiores valores de fluoreto ocorre em posições intermediárias ou a jusante desse padrão de circulação. Essa configuração é compatível com a possibilidade de aumento da interação água-rocha ao longo das trajetórias subterrâneas, embora não seja observada uma elevação sistemática das concentrações em direção ao fluxo. Assim, o tempo de residência e a trajetória da água devem ser considerados juntamente com a mineralogia e a conectividade das estruturas (Saxena; Ahmed, 2001).

Além desses controles, processos de recarga, mistura e concentração também podem contribuir para a variabilidade observada. A mistura com águas de recarga ou associadas a depósitos aluvionares pode diluir os solutos, enquanto tempos de residência mais elevados e processos de concentração relacionados às condições

semiáridas podem aumentar a mineralização da água (Saxena; Ahmed, 2001). Desse modo, a presença de flúor nas rochas estabelece sua disponibilidade potencial, enquanto sua mobilização e permanência em solução dependem da interação entre condições mineralógicas, estruturais, hidrogeológicas e hidrogeoquímicas.

A integração dos resultados aponta, portanto, para uma contribuição predominantemente geogênica ao fluoreto encontrado nas águas subterrâneas. A presença disseminada de biotita, a ocorrência direta de fluorita e apatita, os registros químicos de flúor em determinadas rochas e as feições de alteração mineral demonstram que o BCR possui fontes potenciais para o elemento. Entretanto, a heterogeneidade dos teores entre poços próximos e dentro das mesmas unidades geológicas mostra que sua concentração não pode ser atribuída a uma única fácies ou mineral. O enriquecimento observado resulta da combinação entre disponibilidade mineral de flúor, alteração das rochas, circulação por fraturas, tempo de residência e evolução hidrogeoquímica das águas.

Conclusão

A integração entre as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas, a distribuição das fácies do Batólito Catolé do Rocha, as características petrográficas e o contexto estrutural da área indica uma contribuição predominantemente geogênica para o enriquecimento desse ânion. Os maiores teores concentram-se principalmente na porção centro-leste, com valores de 2,43 e 1,67 mg/L, superiores ao limite de potabilidade de 1,5 mg/L. Entretanto, a coexistência de concentrações baixas, intermediárias e elevadas nas mesmas unidades geológicas demonstra que a presença do substrato granítico, isoladamente, não controla a distribuição do fluoreto.

As descrições petrográficas confirmaram a presença de minerais potencialmente relacionados ao flúor. A biotita foi reconhecida em todas as lâminas analisadas, a fluorita nas amostras RR-04 e RR-08.2 e a apatita em RR-09, RR-11A.2 e RR-18. Também foram observadas feições de alteração envolvendo biotita, hornblenda e feldspatos, com formação de clorita e sericita, evidenciando processos capazes de favorecer a desestabilização mineral e a interação água-rocha.

As análises químicas compiladas também confirmaram a presença de flúor em rochas associadas ao BCR, destacando-se RR-02B, RR-09 e RR-17, correspondentes a monzodiorito e dioritos pertencentes às rochas máfico-intermediárias, além de RR-14, classificada como sienogranito. Esse resultado reforça a presença do elemento no substrato e amplia a possibilidade de contribuição geogênica para além das fácies sienograníticas. Contudo, a ocorrência de flúor nas rochas não implica necessariamente sua liberação direta para o aquífero, uma vez que algumas dessas amostras estão próximas a poços com baixos teores de fluoreto.

Os resultados indicam, portanto, que o Batólito Catolé do Rocha e as rochas máfico-intermediárias associadas constituem fontes minerais potenciais de flúor, enquanto sua concentração nas águas depende da interação entre mineralogia, grau de alteração das rochas, circulação por fraturas, tempo de residência e processos hidrogeoquímicos do

ambiente semiárido. Assim, o enriquecimento em fluoreto não pode ser atribuído a uma única fácies, mineral ou lineamento, mas à combinação entre a disponibilidade do elemento no substrato e as condições hidrogeológicas responsáveis por sua mobilização e permanência em solução.

Como limitações, destacam-se a ausência de análises específicas de química mineral e a imprecisão espacial de parte dos pontos hidroquímicos. Estudos futuros devem integrar novas coletas georreferenciadas, análises hidroquímicas completas, caracterização estrutural das fraturas e análises químicas das fases minerais, permitindo avaliar com maior precisão os mecanismos responsáveis pela liberação e concentração do fluoreto nas águas subterrâneas da região.

Referências

AYOOB, S.; GUPTA, A.K. Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36(6), 433–487, 2006.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, DF, 28 de setembro de 2017.

BRASIL. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/GM/MS, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 07 de maio de 2021.

Campos, C.S.C.; Vilalva, F.C.J.; Nascimento, M.A.; Galindo, A.C. Crystallization conditions of porphyritic high-K calc-alkaline granitoids in the extreme northeastern Borborema Province, NE Brazil, and geodynamic implications. Journal of South American Earth Sciences: 70, 224-236, 2016.

COSTA, FM. Flúor nas águas em uma região de embasamento cristalino na Paraíba. In: congresso de iniciação científica e tecnológica da ufrn, 36., 2025, Natal. Anais [...]. Natal: UFRN, 2025.

CHAE, G. T. et al. Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. Geochemical Journal, [s. l], v. 40, n. 1, p. 95-102, 2006a.

CUNHA, A.L.C.; COSTA. P.; CAVALCANTE, R.; DANTAS, A.R. Projeto ARIM Seridó - Folha Catolé do Rocha - SB.24-Z-A-III, Estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Carta Geológica-Geofísica. Recife: CPRM -Serviço Geológico do Brasil, 2018. 1 mapa colorido, 90,00cm x 75,00cm. Escala 1:100.000. Avaliação dos Recursos Minerais do Brasil.

DEHBANDI, R.; MOORE F.; KESHAVARZI, B. Geochemical sources, hydrogeochemical behavior, and health risk assessment of fluoride in an endemic fluorosis area, central Iran. Chemosphere, vol. 193, pages 763-776, 2018.

EDMUNDS, W.M.; SMEDLEY, P. L. Fluoride in natural waters. In: SELINUS, O. (ed.). Essentials of Medical Geology. 2. ed. Dordrecht: Springer, 2013. p. 311-336.

FEITOSA, F.A.C.; FILHO, J.M.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, J.G.A. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro. CPRM, 2008.

FUGE, R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. Applied Geochemistry, [s. l], v. 100, p. 393-406, 2019.

GILL, R; FITTON, G. Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide. 1. ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 428 p., 2010.

MARTINS, E. T. L.; FORTE, F. D. S.; SAMPAIO, F. C. Mapeamento dos teores residuais de flúor de águas da zona rural do sertão nordestino do Brasil. Revista de Odontologia da Unesp, [s. l], v. 41, n. 3, p. 147-153, 2012.

MEDEIROS, V.C., GALINDO, A.C., NASCIMENTO, M.A.L., FREIRE, A.G. Geologia, petrografia e idade do Batólito de Catolé do Rocha (RN-PB), porção W do Domínio Rio Grande do Norte da Província Borborema. Revista de Geologia, 20, 219-230. 2007.

OLIVEIRA, R. R. de. O Batólito Catolé do Rocha (RN-PB): reavaliação de um magmatismo granítico de tipo-A no Domínio Rio Piranhas Seridó, Província Borborema, NE do Brasil. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2020.

OLIVEIRA, R. R., VILALVA, F. C. J., ALVES, A., MEDEIROS, V. C., DALAN, C. O Batólito Catolé do Rocha (RN-PB): Um magmatismo granítico do tipo-A2 reduzido no Domínio Rio Piranhas-Seridó, Província Borborema, Nordeste do Brasil. Geologia USP. Série Científica, v. 20, n. 3, p. 107-130, 2020.

SAXENA, V.K.; AHMED, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interation study. Environ. Geol. 40, 1084-1087, 2001.

Anexos



Figura 1: Mapa de fácies do Bátolito Catolé do Rocha com pontos da localização das lâminas, ponto dos poços, lineamentos e drenagens.



Figura 2: Lâmina RR-04, apresenta sericita como produto de alteração hidrotermal dos feldspatos. Igualmente, possui grãos de fluorita em contato com biotita, também como resultado de alteração hidrotermal possivelmente durante o resfriamento magmático.



Figura 3: Lâmina RR-08.2, Apresenta sericita como produto de alteração hidrotermal dos feldspatos e das biotitas. Igualmente, possui grãos de fluorita em contato e por vezes dentro dos grãos de biotita, isso é resultado de alterações hidrotermais.



Figura 4: Lâmina RR-09, A titanita apresenta-se, em sua maioria, bordejando minerais opacos caracterizando resfriamento progressivo da rocha. Apresenta minerais opacos intercrescidos em grãos de biotita. Apresenta sericita como produto de alteração.



Figura 5: Lâmina RR-11A.2, a titanita apresenta-se em contato com grãos de biotita, já algumas dessas biotitas apresentam-se alteradas para clorita, caracterizando processo hidrotermal pós-magmático. Apresenta minerais opacos intercrescidos.



Figura 6: Lâmina RR-18, apresenta pequenos prismas de apatita distribuídas ao longo da lâmina. A titanita apresenta-se, em sua maioria, bordejando minerais opacos caracterizando resfriamento progressivo da rocha.



Tabela 1: Descrição das lâminas do Bátolito Catolé do Rocha



Tabela 1: Descrição das lâminas do Bátolito Catolé do Rocha



Tabela 1: Descrição das lâminas do Bátolito Catolé do Rocha



Tabela 2: Analises químicas de rochas máfico intermediárias e diques compiladas de Oliveira (2020)



Tabela 2: Analises químicas de rochas máfico intermediárias e diques compiladas de Oliveira (2020)



Tabela 3: Dados de química mineral para cristais de biotita de rochas graníticas e associadas do BCR compiladas de Campos et al. (2016) e Oliveira (2020)

CÓDIGO: ET0342

AUTOR: JOAO HENRIQUE MARTINS DE SOUZA SENA

ORIENTADOR: ADERSON FARIAS DO NASCIMENTO

TÍTULO: Estudos de projetos, fabricação e caracterização de um sensor de vibração eletroquímico de baixo custo para aplicações tecnológicas

Resumo

Os sensores de vibração constituem componentes essenciais em diversas áreas estratégicas, tais como o monitoramento da integridade estrutural de pontes e edifícios, a exploração geofísica e os sistemas de navegação inercial. Nesse panorama, os sensores de vibração eletroquímicos baseados na tecnologia de Transdutores Eletrônicos Moleculares (MET) representam uma classe de adoção ainda limitada, devido ao seu elevado custo de produção e aos métodos de fabricação tradicionalmente artesanais. Em termos comparativos com os sensores convencionais, os dispositivos com tecnologia MET oferecem vantagens significativas na detecção de baixas frequências e apresentam elevada resistência a choques mecânicos, decorrente da ausência ou reduzida presença de partes móveis delicadas. Diante desse cenário, a busca por métodos de fabricação mais eficientes e de menor custo viabiliza uma janela de oportunidade para o desenvolvimento de pesquisas focadas na aplicação desses sistemas em escala industrial.

Palavras-chave: Transdutores Eletrônicos Moleculares (MET);Os sensores de vibração

TITLE: Design, Fabrication, and Characterization Studies of a Low-Cost Electrochemical Vibration Sensor for Technological Applications

Abstract

Vibration sensors constitute essential components in several strategic areas, such as structural health monitoring of bridges and buildings, geophysical exploration, and inertial navigation systems. In this scenario, electrochemical vibration sensors based on Molecular Electronic Transducer (MET) technology represent a class of limited adoption, due to their high production cost and essentially manual manufacturing processes. In comparison with conventional sensors, devices utilizing MET technology offer significant advantages in low-frequency detection and present high robustness to mechanical shocks, resulting from the minimal or absent presence of fragile components. Given this context, the search for more efficient and lower-cost

manufacturing methods provides an opportunity for research focused on enabling the application of these systems on an industrial scale.

Keywords: Molecular Electronic Transducer (MET);Vibration sensors

Introdução

Sensores de vibração são componentes essenciais em diversas áreas estratégicas, como monitoramento da saúde estrutural de pontes e edifícios, exploração geofísica e sistemas de navegação inercial. Dentro deste campo, os sensores de vibração eletroquímicos, baseados na tecnologia de Transdutores Eletrônicos Moleculares (MET), representam uma classe de dispositivos com vantagens únicas, notadamente uma sensibilidade superior em baixas frequências e uma robustez excepcional a choques mecânicos, características que superam as de tecnologias convencionais como as piezoelétricas ou capacitivas em aplicações específicas. Apesar do potencial, a adoção em larga escala desses sensores é limitada pelo alto custo e pela complexidade dos métodos de fabricação tradicionais, que frequentemente dependem de processos de microfabricação em sala limpa e materiais nobres como a platina. Dentro desse contexto, a busca por opções que fujam desse padrão de produção custoso, abre uma janela de oportunidade para a inovação, especialmente com o uso de métodos de fabricação alternativos e de baixo custo, como a manufatura aditiva (impressão 3D), que se mesclados com sistemas de funcionamento que usem de materiais menos nobres, podem gerar equipamentos eficientes mesmo que ainda menos eficazes em decorrência de baixo custos de seus materiais, podendo nesse contexto serem aplicados em escalas industriais. OBJETIVOS Objetivo Geral Projetar, fabricar e caracterizar um protótipo de sensor de vibração eletroquímico de baixo custo, utilizando técnicas de fabricação digital e materiais acessíveis, a fim de avaliar seu desempenho e viabilidade para aplicações tecnológicas como o monitoramento sísmico ou da saúde de estruturas. Objetivos Específicos - Realizar uma revisão aprofundada da literatura científica e de patentes para identificar o estado da arte, as lacunas tecnológicas e as oportunidades de inovação em sensores de vibração eletroquímicos. - Projetar a arquitetura do sensor, otimizando a geometria dos eletrodos e dos canais de fluxo para maximizar a sensibilidade e simplificar a fabricação. - Fabricar o protótipo do sensor utilizando manufatura aditiva (impressão 3D) com filamentos condutores e isolantes. - Desenvolver e montar o circuito eletrônico de condicionamento de sinal (amplificação e filtragem) e o sistema de aquisição de dados baseado em microcontrolador. - Caracterizar o desempenho do protótipo em laboratório, medindo métricas chave como sensibilidade, resposta em frequência e linearidade, utilizando uma bancada de testes com um atuador de vibração (shaker). - Analisar os dados experimentais, comparar o desempenho do protótipo com especificações de sensores comerciais e da literatura, e documentar os resultados. - Redigir um relatório técnico final e preparar um artigo científico para publicação em periódico ou congresso da área.

Metodologia

Diante da especificidade técnica do projeto, optou-se por uma metodologia de revisão bibliográfica exploratoria com foco na tecnologia de Transdutores Eletroeletrônicos Moleculares (MET) implementados via MEMS (Molecular Electrochemical Motions

System). Esta escolha justifica-se pelo fato de o campo encontrar-se em uma fase de transição industrial, migrando de processos de fabricação artesanais para métodos de microfabricação de semicondutores que garantem alta reprodutibilidade e sensibilidade em baixas frequências (abaixo de 1 Hz). A pesquisa investigou a convergência entre a eletro-hidrodinâmica e a eletroquímica de estado sólido, analisando as tendências de nicho que buscam a integração triaxial de sensores e a viabilidade de sistemas galvânicos autossustentados, cujos testes de eficácia ainda estão concentrados em grupos de pesquisa específicos em âmbito global. A escassez de patentes e a concentração de pesquisas em grupos específicos (notadamente na Rússia, China e EUA) reforçam a necessidade de uma revisão que sistematize os resultados de centros de excelência, como o State Key Laboratory of Transducer Technology e a Arizona State University, que lideram a validação desses protótipos frente a modelos industriais já consolidados.

Resultados e Discussões

Mediante a revisão dos artigos, observa-se que a integração de sistemas eletroquímicos destaca-se, primordialmente, pelo amplo espectro de detecção de ondas sísmicas. Esse desempenho é alcançado por meio de duas abordagens principais: o transdutor eletrônico molecular (MET) fabricado via MEMS e a célula galvânica autoalimentada. A eficácia dessas tecnologias na cobertura de diferentes margens de detecção é comprovada pelos resultados experimentais detalhados nos estudos, conforme sintetizado na tabela abaixo: Tabela 1 - margem de detecção de frequências Modelo Frequência mínima Frequência maxima Célula galvânica 20 Hz 90 Hz Uniaxial 0,2 Hz 5 Hz Triaxial 0,01 Hz 100 Hz Outro aspecto crucial é a autonomia e a vida útil dos dispositivos. Os sensores convencionais MEMS (como os modelos uniaxial e triaxial citados) operam como células eletrolíticas, dependendo continuamente de uma fonte de alimentação externa para manter o potencial de polarização entre os eletrodos. Em contrapartida, o sensor galvânico destaca-se por ser autoalimentado, funcionando simultaneamente como transdutor e unidade de armazenamento de energia. Sua longevidade é determinada pela exaustão química dos íons no eletrólito e por reações espontâneas, independentemente da presença de vibrações. Experimentos demonstraram que, utilizando um volume de 0,75 ml de eletrólito (iodeto de cobre), a sensibilidade do sensor decai para 40% do valor inicial em aproximadamente 74 minutos. Contudo, um ponto positivo desse modelo é que sua funcionalidade pode ser totalmente restaurada mediante o reabastecimento da solução eletrolítica.

Conclusão

As conclusões do artigo apresentam meios físicos e químicos destinados a melhorar a eficiência e o tempo de vida do equipamento. Entre as principais propostas, destacam-se o uso de um objeto poroso entre o catodo e o anodo, a utilização como base de uma forma de bateria recarregável, como a chumbo-ácido, e a adição de compartimentos capazes de inserir soluções supersaturadas do eletrólito. Além disso, as conclusões destacam a eficácia superior dos sensores MEMS na detecção de sinais sísmicos de baixa frequência, com picos de 0,3 Hz. O trabalho de construção empregado garante uma relação linear estável até 10 mg e uma repetibilidade excepcional, com correlação

superior a 0,97, eliminando as variações comuns em processos manuais. A integração triaxial em um único dispositivo permite o desacoplamento preciso de vibrações multidimensionais, oferecendo um desempenho de ruído equivalente ao de sismômetros industriais de alta precisão. Os sistemas podem apresentar ruídos provenientes de fontes internas e externas durante a captação de dados, sendo necessário aplicar correções durante e após as obtenções. Entre as principais fontes internas de ruído foram catalogadas a convecção do fluido, a geometria dos detectores, as fontes eletrônicas e a voltagem, além da termodinâmica.

Referências

DENG, Tao et al. A MEMS Based Electrochemical Vibration Sensor for Seismic Motion Monitoring. Journal of Microelectromechanical Systems, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 92-99, fev. 2014,,. DOI 10.1109/JMEMS.2013.2292833 QI, Wenjie et al. MEMS-Based Integrated Triaxial Electrochemical Seismometer. Micromachines, [s. l.], v. 12, n. 10, art. 1156, set. 2021. DOI 10.3390/mi12101156. CHEUNG, Yik-Kin; ZHAO, Zuofeng; YU, Hongyu. Self-Powered Galvanic Vibration Sensor. Micromachines, [s. l.], v. 13, n. 4, art. 530, mar. 2022,. DOI 10.3390/mi13040530. HUANG, Hai; AGAFONOV, Vadim; YU, Hongyu. Molecular Electric Transducers as Motion Sensors: A Review. Sensors, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 4581-4597, abr. 2013,. DOI 10.3390/s130404581.

CÓDIGO: ET0352

AUTOR: FRANCISCO CANINDE DA SILVA FILHO

ORIENTADOR: LEANDSON ROBERTO FERNANDES DE LUCENA

TÍTULO: Elaboração de um banco de dados e cartografias temáticas no contexto do Aquífero Açu-RN, em sua porção aflorante, a partir de dados hidrogeofísicos.

Resumo

O Aquífero Açu constitui um dos principais sistemas aquíferos do Rio Grande do Norte, com papel estratégico no abastecimento público e no desenvolvimento socioeconômico. A área de estudo compreende aproximadamente 1.737 km², na porção aflorante do aquífero, borda sul da Bacia Potiguar, abrangendo Apodi, Caraúbas e Upanema. Este trabalho objetivou estruturar um banco de dados hidrogeofísico e elaborar cartografias temáticas para subsidiar análises hidrogeológicas. A metodologia compreendeu a compilação e organização de dados da SEMARH-RN, IGARN, CAERN, SIAGAS/CPRM e companhias de mineração privadas, totalizando 321 registros hidrogeológicos (195 poços cadastrados, 67 cacimbões, 43 poços com perfil litológico e teste de bombeamento e 16 poços que atingem o embasamento cristalino), além de 16 sondagens elétricas verticais (SEVs) e anomalias gravimétricas de Bouguer, Regional e Residual. Em ambiente SIG (QGIS), os dados foram georreferenciados e integrados, permitindo a consolidação de uma base cartográfica e a elaboração de mapa hidrogeológico,mapa estrutural, distribuição dos poços e SEVs. Os produtos obtidos subsidiamprojetos futuros envolvendo a integração de dados geofísicos e hidrogeológicos no âmbito da Formação Aquífera Açu,contribuindo para o conhecimento hidrogeológico e a gestão dos recursos hídricos subterrâneos.

Palavras-chave: Hidrogeologia. Hidrogeofísica. Aquífero Açu. SEV.

TITLE: Development of a Hydrogeophysical Database and Thematic Maps for the Outcrop Area of the Açu Aquifer, Rio Grande do Norte, Brazil.

Abstract

The Açu Aquifer is one of the main aquifer systems in Rio Grande do Norte, playing a strategic role in public water supply and socioeconomic development. The study area covers approximately 1,737 km² in the outcropping portion of the aquifer, along the southern margin of the Potiguar Basin, encompassing the municipalities of Apodi, Caraúbas, and Upanema. This study aimed to structure a hydrogeophysical database and develop thematic cartographies to support hydrogeological analyses. The methodology comprised the compilation and organization of data from SEMARH-RN, IGARN,

CAERN, SIAGAS/CPRM, and private mining companies, totaling 321 hydrogeological records, including 195 registered wells, 67 dug wells, 43 wells with lithological profiles and pumping tests, and 16 wells reaching the crystalline basement, in addition to 16 Vertical Electrical Soundings (VES) and Bouguer, Regional, and Residual gravity anomalies. In a Geographic Information System (GIS) environment using QGIS, the data were georeferenced and integrated, enabling the consolidation of a cartographic database and the development of a hydrogeological map, a structural map, and the spatial distribution of wells and VES. The resulting products provide support for future projects involving the integration of geophysical and hydrogeological data within the Açu Aquifer Formation, contributing to the understanding of hydrogeological conditions and the management of groundwater resources.

Keywords: Hydrogeology. Hydrogeophysics. Açu Aquifer. VES.

Introdução

A Bacia Potiguar constitui uma das principais bacias sedimentares da margem equatorial brasileira, abrangendo porções emersa e submersa dos estados do Rio Grande do Norte e Ceará. Sua evolução tectono-sedimentar está relacionada aos estágios rifte, transicional e drifte, responsáveis pela configuração estrutural que controla a distribuição das unidades estratigráficas e dos principais sistemas aquíferos da região (Bertani *et al.,* 1990). Entre essas unidades destaca-se a Formação Açu, composta predominantemente por arenitos de origemflúvio-deltaicadepositados durante o Cretáceo, reconhecida como o principal reservatório de águas subterrâneas da bacia.

A Formação Açu apresenta elevada heterogeneidade litológica e estrutural, refletindo a atuação de diferentes sistemas deposicionais e eventos tectônicos ao longo de sua evolução. Essa variabilidade influencia diretamente a geometria dos corpos aquíferos, a distribuição das espessuras saturadas e o comportamento hidráulico do sistema, aspectos fundamentais para o planejamento da explotação e da gestão dos recursos hídricos subterrâneos (Vasconcellos *et al.,* 1990; Araripe & Feijó, 1994; Carvalho Júnior, 1999).

Diversos estudos realizados na borda sul da Bacia Potiguar demonstraram que a integração entre dados gravimétricos, sondagens elétricas verticais (SEVs) e informações de poços permite identificar altos e baixos estruturais associados ao embasamento cristalino, os quais exercem controle sobre a espessura sedimentar, a geometria do aquífero e sua produtividade (Medeiros *et al*., 2001). Esses resultados evidenciam a importância da elaboração de bases cartográficas integradas como suporte às interpretações hidrogeológicas em escala regional.

A área investigada corresponde à porção aflorante do Aquífero Açu, considerada a principal zona de recarga do sistema. Nessa região predominam condições de aquífero livre, passando gradativamente para condições semiconfinadas e confinadas em direção ao norte, devido à cobertura pelítica do topo da Formação Açu e da base da Formação Jandaíra. Assim, alterações na recarga ou na intensidade de explotação podem refletir no comportamento potenciométrico de setores mais distantes do aquífero, reforçando a importância da caracterização dessa área (Vasconcellos *et al.,* 1990).

Essa importância torna-se ainda mais evidente diante do intenso uso das águas subterrâneas na região de Mossoró. Feitosa *et al.* (1996) observou expressivos rebaixamentos potenciométricos decorrentes do aumento das demandas para abastecimento urbano, agricultura irrigada e atividades industriais. Posteriormente, Teixeira *et al.* (2002) destacou que parte desses efeitos está relacionada à exploração do Aquífero Açu em setores confinados, ressaltando a necessidade de ampliar o conhecimento sobre sua zona de recarga e sobre os condicionantes geológicos que controlam sua dinâmica. Embora atualmente o abastecimento seja complementado por águas superficiais provenientes da Barragem Armando Ribeiro Gonçalves, a conservação das áreas de recarga permanece estratégica para a sustentabilidade do sistema aquífero.

Considerando esse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estruturar um banco de dados hidrogeofísico e elaborar cartografias temáticas da porção aflorante do Aquífero Açu, abrangendo aproximadamente 1.737 km² nos municípios de Apodi, Caraúbas e Upanema (Figura 1). Para isso, foram integrados dados de poços, perfis litológicos, sondagens elétricas verticais, informações hidrogeológicas e mapas de anomalias gravimétricas em ambiente de Sistema de Informações Geográficas (SIG). Os produtos gerados constituem uma base técnica para a interpretação integrada dos dados hidrogeofísicose geológicos e para a elaboração do mapa de condutância longitudinal, contribuindo para o aprimoramento do conhecimento hidrogeológico da borda sul da Bacia Potiguar.

Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida na porção aflorante do Aquífero Açu, localizada na borda sul da Bacia Potiguar, abrangendo aproximadamente 1.737 km² nos municípios de Apodi, Caraúbas e Upanema, no estado do Rio Grande do Norte. Inicialmente, foi realizada a delimitação espacial da área de estudo em ambiente de Sistema de Informações Geográficas (SIG), utilizando o QGIS 3.40 LTR e o sistema de referência SIRGAS 2000 / UTM, zona 24S. Para a elaboração do mapa de localização, utilizou-se como base o mapa hidrogeológico do Rio Grande do Norte (Paula *et al.,* 2022), a partir do qual foram realizados o recorte, a adaptação e a organização das informações cartográficas correspondentes à área investigada. Essa etapa permitiu representar os limites da área de estudo, os municípios abrangidos, a rede hidrográfica e as unidades geológicas de interesse.

Posteriormente, foi realizada a compilação e organização dos dados hidrogeológicos provenientes da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte (SEMARH-RN), Instituto de Gestão das Águas do Estado do Rio Grande do Norte (IGARN), Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN), Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS/CPRM), e companhias privadas de mineração. Os registros foram analisados quanto às coordenadas geográficas, localização, duplicidades e informações disponíveis em cada cadastro. Após a conferência e filtragem espacial, foram selecionados os registros inseridos nos limites da área de estudo, totalizando 321 registros, distribuídos em 195 poços cadastrados, 67 cacimbões, 43 poços com perfil litológico e teste de bombeamento e 16 poços que atingem o embasamento cristalino (Tabela 1).

As coordenadas de latitude e longitude dos registros selecionados foram utilizadas para a espacialização dos poços no QGIS. Os pontos foram conferidos em relação aos limites definidos, sendo excluídos da representação aqueles localizados fora da área investigada. Em seguida, foi estabelecida simbologia específica para cada categoria de registro, permitindo diferenciar cartograficamente os cacimbões, poços cadastrados, poços com perfil litológico e teste de bombeamento e poços que atingem o embasamento cristalino. Também foram incorporadas à base espacial as coordenadas de 16 Sondagens Elétricas Verticais (SEVs), provenientes do levantamento geofísico realizado no âmbito do projeto "Recursos Hídricos Subterrâneos da Formação Açu Aflorante na Borda Sul da Bacia Potiguar, RN (Faixa Upanema-Apodi)", desenvolvido por Medeiros *et al.* (2001). As posições das SEVs foram georreferenciadas, conferidas e representadas no QGIS por simbologia própria, possibilitando sua integração espacial com os dados de poços.

Com a consolidação dos dados, foi elaborado o mapa hidrogeológico da área de estudo (Figura 2), utilizando como referência o mapa hidrogeológico estadual. A base foi recortada e adaptada aos limites da área investigada, com ajustes na representação cartográfica e na organização das unidades geológicas, de modo a adequá-la à escala e aos objetivos do trabalho. Ao produto foram incorporados os poços e as SEVs, permitindo representar conjuntamente as unidades geológicas e a distribuição espacial dos dados hidrogeológicos e geofísicos utilizados na pesquisa.

Em seguida, foi elaborado o mapa estrutural da área de estudo a partir da base geológica regional (Figura 6). Nesse produto, a Formação Açu foi representada como uma unidade cartográfica integrada, sem a subdivisão adotada em outras representações, de modo a reduzir a sobreposição de informações e priorizar a visualização do arcabouço estrutural. A análise estrutural considerou os mapas de anomalia gravimétrica de Bouguer, Regional e Residual, sendo este último utilizado como principal suporte para a identificação das feições estruturais de interesse. A partir da interpretação integrada dos produtos gravimétricos e da base geológica, foram espacializadas as principais estruturas, incluindo baixos estruturais, falhas com expressão principal em subsuperfície e falhas inferidas. Também foram mantidos os contatos geológicos e os fotolineamentos associados ao embasamento cristalino e à bacia sedimentar, conforme a base cartográfica utilizada. Para contextualização espacial, o mapa incorporou ainda cidades, rios e cursos d'água e o limite da área de estudo, organizados em legenda própria.

Por fim, os produtos cartográficos foram integrados em ambiente SIG, constituindo uma base espacial com informações geológicas, hidrogeológicas, geoelétricas e gravimétricas. Essa integração fornece suporte à interpretação conjunta dos dados de poços e SEVs e às etapas posteriores de análise hidrogeofísica, especialmente à elaboração do mapa de condutância longitudinal da porção aflorante do Aquífero Açu.

Resultados e Discussões

A integração dos dados organizados durante a pesquisa resultou em uma base cartográfica composta por informações geológicas, hidrogeológicas, geoelétricas e gravimétricas, permitindo analisar a distribuição espacial dos dados disponíveis na porção aflorante do Aquífero Açu, na faixa investigada entre Apodi, Caraúbas e Upanema. A

espacialização dos 321 registros hidrogeológicos e das 16 Sondagens Elétricas Verticais (SEVs) possibilitou relacionar os pontos de investigação com as unidades geológicas e com as estruturas identificadas a partir dos produtos gravimétricos. Esses produtos constituem, portanto, os principais resultados cartográficos obtidos na pesquisa e fornecem a base para etapas posteriores, tais como análise do grau de proteção intrínseca, potencialidades e influências da estruturação no referido aquífero.

3.1 Interpretação das anomalias gravimétricas

Um dos principais produtos utilizados na análise estrutural foi o conjunto de mapas de anomalia Bouguer, Regional e Residual associado ao levantamento realizado no âmbito do projeto Recursos Hídricos Subterrâneos da Formação Açu Aflorante na Borda Sul da Bacia Potiguar, RN (Faixa Upanema-Apodi), desenvolvido por Medeiros *et al.* (2001). Esses dados foram utilizados nesta pesquisa como informação geofísica preexistente, sendo posteriormente integrados à base geológica e aos dados hidrogeológicos e geoelétricos organizados no QGIS.

O campo de anomalia Bouguer representa a resposta gravimétrica após a aplicação das correções necessárias ao tratamento dos dados (Figura 3), refletindo a distribuição de contrastes de densidade no subsolo. Entretanto, essa resposta contém contribuições associadas a diferentes escalas espaciais. Para destacar as variações relacionadas a estruturas de menor escala, o campo Bouguer pode ser decomposto em uma componente regional e uma componente residual. A componente Regional representa a tendência de maior comprimento de onda do campo gravimétrico (Figura 4), enquanto a componente Residual corresponde às variações locais obtidas pela remoção dessa tendência. Conceitualmente, essa relação pode ser expressa por:

$$\text{Anomalia Residual} = \text{Anomalia Bouguer} - \text{Anomalia Regional}.$$

Assim, a passagem do mapa Bouguer para o mapa Regional consiste na estimativa da tendência gravimétrica de maior comprimento de onda, enquanto a subtração dessa componente do campo Bouguer permite obter a resposta residual. No presente estudo, essa separação é importante porque a componente residual evidencia commaior clareza variações espaciais associadas à configuração relativamente mais rasa do embasamento e às estruturas que controlam a espessura da cobertura sedimentar.

A componente residual das anomalias de Bouguer apresenta valores positivos e negativos distribuídos espacialmente na área investigada, com variações na intensidade e na geometria das isogálicas. No setor central da área, principalmente nas proximidades de Apodi e Felipe Guerra, predominam valores relativamente negativos, comisogálicas que atingem -3 mGal (Figura 5). Essas respostas podem estar relacionadas a contrastes de densidade associadas à presença de materiais sedimentares de menor densidade e/ou a setores onde o embasamento cristalino se encontra relativamente mais profundo. Em contraste, fora dos principais domínios de baixos estruturais, observam-se respostas relativamente positivas, com valores que alcançam aproximadamente +3 mGal em

determinados setores da área. Essas respostas podem estar associadas a materiais de maior densidade e/ou a porções do embasamento cristalino relativamente mais elevadas.

Na porção oriental do mapa, especialmente nas proximidades de Upanema, também são observados valores negativos, comisogálicas da ordem de -1 a -3 mGal. A distribuição desses valores evidencia que as respostas negativas não são restritas a um único setor da área, sendo necessário considerar sua geometria, continuidade e relação com os gradientes gravimétricos e com as estruturas geológicas para a sua interpretação. Dessa forma, os valores positivos e negativos foram analisados conjuntamente, não sendo utilizados isoladamente para definir altos ou baixos estruturais.

Essa ressalva é fundamental para a interpretação do mapa. Uma anomalia negativa não representa necessariamente umgraben, assim como uma anomalia positiva não corresponde automaticamente a umhorst. A identificação de estruturas depende da geometria das isogálicas, dos gradientes gravimétricos, dos alinhamentos observados e da correspondência dessas feições com informações geológicas e geofísicas independentes. Essa abordagem é particularmente importante na área estudada, pois trabalhos anteriores admitem que parte dos altos e baixos gravimétricos pode estar relacionada ao paleorrelevo do embasamento, embora a geometria das isogálicas, os contrastes entre SEVs adjacentes e os dados de campo favoreçam, em grande parte das ocorrências, uma interpretação estrutural (Medeiros *et al.,* 2001).

A partir da análise realizada, os setores de resposta gravimétrica negativa que apresentam geometria alongada e associação espacial com limites estruturais foram considerados indicativos de possíveis zonas de maior profundidade do embasamento. Essas regiões são relevantes para a investigação hidrogeológica porque uma maior profundidade do substrato pode representar maior espaço disponível para o desenvolvimento da sequência sedimentar. Quando essas depressões estão associadas a falhas, sua geometria pode ser compatível com baixos estruturais.

De maneira complementar, os setores de resposta relativamente positiva foram considerados indicativos de possíveis elevações do embasamento quando sua geometria e relação espacial com as estruturas cartografadas sustentavam essa interpretação. Nesses setores, a menor profundidade do embasamento pode resultar emmenor espessura da sequência sedimentar. Dessa forma, a interpretação não foi baseada somente no sinal da anomalia, mas principalmente na forma, continuidade e distribuição espacial das anomalias.

Esse procedimento permitiu utilizar a componente residual como suporte para a elaboração do mapa estrutural apresentado na pesquisa. A interpretação integrada possibilitou representar baixos estruturais, falhas com expressão principal em subsuperfície e falhas inferidas, além dos contatos geológicos e dos fotolineamentos já presentes na base cartográfica. Dessa maneira, o produto elaborado nesta pesquisa não corresponde à simples reprodução do mapa gravimétrico preexistente, mas à sua integração com as demais informações espaciais utilizadas no estudo.

A interpretação obtida apresenta concordância com o modelo estrutural discutido anteriormente para o setor Apodi-Upanema. Melo e Stein (2006) identificaram altos e baixos estruturais e inferiram falhas com base na integração de dados geoelétricos, gravimétricos e de poços. Os autores também relacionaram algumas dessas estruturas aos

limites, em subsuperfície, do graben central da Bacia Potiguar. Ao mesmo tempo, ressaltaram a possibilidade de que determinadas anomalias representassem apenas variações do paleorrelevo do embasamento, reforçando a necessidade de interpretar conjuntamente diferentes conjuntos de dados.

No presente trabalho, essa interpretação foi aplicada ao recorte espacial definido para a pesquisa. A sobreposição das estruturas aos contatos entre o embasamento cristalino e a Formação Açu permitiu avaliar a distribuição espacial dos compartimentos estruturais em relação à área de ocorrência do aquífero. Essa organização é particularmente relevante porque os baixos e altos do embasamento podem influenciar a distribuição da espessura sedimentar e, consequentemente, as condições de armazenamento e circulação das águas subterrâneas.

3.2 Relação entre o arcabouço estrutural e o Aquífero Açu

A relação entre as estruturas identificadas e a geometria do Aquífero Açu pode ser discutida a partir dos dados hidrogeológicos disponíveis na literatura. Na área Apodi-Upanema, estudos anteriores registraram aumento da espessura da Formação Açu no sentido sul-norte. Na faixa meridional, próxima ao contato com o embasamento cristalino, são descritas espessuras inferiores a 10 m, enquanto na faixa norte os valores ultrapassam 90 m. Na porção centro-norte, especialmente ao sul de Felipe Guerra, foram registradas espessuras de até aproximadamente 275 m (Melo; Stein, 2006).

Esse comportamento apresenta importância para a interpretação desenvolvida nesta pesquisa, pois demonstra que a espessura da formação não é uniforme ao longo da área investigada. A variação pode estar associada à configuração do embasamento e à presença de falhamentos escalonados, hipóteses também consideradas nos estudos geofísicos anteriores.

A espessura saturada apresenta tendência semelhante, com valores inferiores a 10 m na faixa sul e superiores a 70 m na faixa norte. Os maiores valores concentram-se na porção norte da área, particularmente nas proximidades de Apodi e Felipe Guerra.Essa distribuição reforça a importância de investigar a geometria do substrato cristalino, uma vez que setores estruturalmente deprimidos podem apresentar maior desenvolvimento vertical da sequência sedimentar e da zona saturada.

A mesma distinção deve ser aplicada aos parâmetros hidráulicos. Melo e Stein (2006) observou que existe uma tendência de aumento da transmissividadedo Aquífero Açu de sul para norte. Na faixa meridional, os valores são geralmente inferiores a 10 m²/d, enquanto setores ao norte de Apodi e Upanema podem alcançar aproximadamente 130 m²/d. A condutividade hidráulica apresenta comportamento semelhante, variando de valores inferiores a 0,2 m/d na faixa sul até média próxima de 1,9 m/d na faixa norte.

A correspondência entre o aumento da espessura, da transmissividade e da condutividade hidráulica em direção ao norte fornece um importante contexto para a interpretação dos resultados desta pesquisa. Entretanto, não se deve afirmar que as anomalias gravimétricas, isoladamente, determinaram essas propriedades hidráulicas. O que os resultados permitem estabelecer é uma relação espacial plausível entre a configuração estrutural, a distribuição da espessura sedimentar descrita na literatura e as condições hidrogeológicas previamente caracterizadas.

Essa relação também é coerente com a interpretação de que o Aquífero Açu constitui importante sistema de armazenamento de água subterrânea na borda sul da Bacia Potiguar. Estudos apontam que a zona de afloramento da Formação Açu constitui área de recarga e que, nesse domínio, o aquífero apresenta comportamento predominantemente livre. O fluxo subterrâneo apresenta orientação geral de sul para norte, com possíveis inflexões em direção aos vales dos rios Apodi e do Carmo.

Essas informações são utilizadas aqui como contexto para a interpretação hidrogeofísica, e não como resultados medidos durante a execução da bolsa. A contribuição da presente pesquisa está na organização espacial dos dados necessários para que essas relações possam ser investigadas de maneira integrada.

3.3 Integração dos poços, SEVs e informações gravimétricas

A espacialização dos 321 registros hidrogeológicos constituiu um dos principais resultados da etapa de organização do banco de dados. A distribuição dos pontos permitiu visualizar a cobertura espacial das informações disponíveis e relacioná-las às unidades geológicas e às estruturas representadas no mapa. A inclusão dos 16 pontos de SEV ampliou essa base ao incorporar informações provenientes de investigação geoelétrica realizada anteriormente.

A utilização conjunta dessas informações apresenta importância porque cada conjunto de dados fornece uma perspectiva diferente sobre o subsolo. Os poços representam informações diretas obtidas em subsuperfície, enquanto as SEVs fornecem respostas geoelétricas que podem auxiliar na diferenciação de materiais e na interpretação da sequência sedimentar. A gravimetria, por sua vez, fornece uma resposta indireta relacionada aos contrastes de densidade. A integração desses três conjuntos permite reduzir a dependência de uma única fonte de informação na interpretação do arcabouço subterrâneo.

Essa estratégia também encontra respaldo nos trabalhos realizados anteriormente na região. O estudo associado a Medeiros et al. (2001) utilizou dados gravimétricos, sondagens elétricas e perfis de poços para elaborar uma interpretação geológico-estrutural da borda sul da Bacia Potiguar, identificando altos e baixos estruturais com influência sobre a espessura saturada do Aquífero Açu. Posteriormente, a análise desenvolvida por Melo e Stein (2006) também empregou a integração de dados geofísicos e geológicos para discutir a influência das estruturas sobre o comportamento hidrogeológico do aquífero.

No presente trabalho, essa integração foi retomada em uma escala espacial específica, correspondente à área de aproximadamente 1.737 km², e organizada em ambiente SIG. A sobreposição dos poços e SEVs ao mapa estrutural permite verificar sua distribuição em relação aos compartimentos identificados pela interpretação gravimétrica, constituindo uma base mais adequada para as análises hidrogeofísicas posteriores.

O resultado mais importante dessa integração é, portanto, a construção de uma base espacial única, na qual informações de diferentes naturezas podem ser analisadas conjuntamente. Essa organização permite que os dados hidrogeológicos deixem de ser considerados apenas como registros individuais e passem a ser avaliados em relação à

posição geográfica, às unidades geológicas, às estruturas e aos padrões gravimétricos identificados.

3.4 Síntese dos resultados

Os resultados obtidos evidenciam que a componente residual das anomalias Bouguer constitui um importante suporte para a interpretação do arcabouço estrutural da área. O mapa apresenta domínios positivos, com destaque para o setor próximo a Upanema, e domínios negativos mais expressivos no setor central, nas proximidades de Apodi e Felipe Guerra. A interpretação desses padrões, considerando a geometria das isogálicas e sua relação com os elementos geológicos, permitiu reconhecer e representar compartimentos estruturais de interesse para a análise hidrogeofísica.

A comparação com os trabalhos anteriores mostra que a interpretação desenvolvida é compatível com o modelo estrutural proposto para a borda sudoeste da Bacia Potiguar, no qual altos e baixos estruturais e falhas influenciam a distribuição da espessura da Formação Açu e do aquífero. Entretanto, a presente pesquisa avança na organização dessas informações para o recorte estudado, integrando-as aos 321 registros hidrogeológicos e às 16 SEVs em ambiente SIG.

A associação entre a interpretação gravimétrica, a distribuição dos dados de poços e SEVs e as unidades geológicas fornece, assim, ummodelo espacial integrado da área investigada. Os dados bibliográficos sobre aumento da espessura da Formação Açu, da zona saturada e dos parâmetros hidráulicos em direção ao norte oferecem suporte à discussão hidrogeológica, mas não são tratados como medições realizadas nesta pesquisa.

Dessa forma, os resultados desta etapa estabelecem a base necessária para a continuidade da pesquisa, especialmente para aelaboração e interpretação do mapa de condutância longitudinal da porção aflorante do Aquífero Açu, objetivo diretamente relacionado à integração dos dados hidrogeológicos, geológicos e geofísicos organizada durante a bolsa.

Conclusão

A pesquisa permitiu consolidar uma base cartográfica e hidrogeofísica integrada para a porção aflorante do Aquífero Açu, reunindo informações geológicas, hidrogeológicas, geoelétricas e gravimétricas para a área investigada. A organização e espacialização dos dados possibilitaram estabelecer uma representação mais detalhada da distribuição dos registros de poços e SEVs e de sua relação com o arcabouço estrutural regional.

A interpretação das anomalias gravimétricas residuais permitiu reconhecer a distribuição de domínios positivos e negativos e utilizá-los, em conjunto com a base geológica e as estruturas interpretadas, como suporte à caracterização do arcabouço estrutural da área. Os resultados mostraram a importância de considerar a geometria das anomalias e sua associação com outras informações geológicas e geofísicas, evitando

interpretações diretas do sinal gravimétrico como evidência isolada de altos ou baixos estruturais.

A integração dos produtos elaborados durante a pesquisa constitui uma base para o aprofundamento da análise hidrogeofísica do Aquífero Açu. Nesse contexto, a caracterização da área de afloramento apresenta relevância para o entendimento das condições de recarga, armazenamento e circulação das águas subterrâneas, especialmente diante da importância regional do aquífero para o abastecimento e para atividades econômicas.

Essa relevância também se relaciona ao histórico de explotação do Aquífero Açu na região de Mossoró, onde a expansão das atividades econômicas esteve associada ao aumento da demanda por água subterrânea e a registros históricos de rebaixamento dos níveis potenciométricos. Embora essas informações sejam históricas e não permitam caracterizar a situação atual de explotação, elas reforçam a necessidade de ampliar o conhecimento sobre a área de recarga e sobre a conexão entre os diferentes setores do sistema aquífero.

Como perspectiva de continuidade, recomenda-se a incorporação de dados hidrogeológicos mais recentes, especialmente informações de níveis potenciométricos, vazões de explotação e qualidade da água, associadas à interpretação integrada dos dados geofísicos. A base estruturada nesta pesquisa poderá, assim, subsidiar a elaboração do mapa de condutância longitudinal e contribuir para estudos futuros sobre a distribuição espacial e o comportamento hidrogeológico do Aquífero Açu.

Referências

ARARIPE, P. T. & FEIJÓ, F. P.; Bacia Potiguar. Boletim Geociências PETROBRAS,Rio de Janeiro, 8 (1): p. 127-141,1994.

BERTANI, R. T.; COSTA, I. G. & MATOS, R. M. D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: PETROBRAS (ed.). Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. Rio de Janeiro, p.291-310, 1990.

CARVALHO JÚNIOR, E. R. Caracterização Hidrogeológica da Região Oeste de Apodi-RN. 1999. 85 f. Relatório de Graduação – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

FEITOSA, E. C. A explotação do Aquífero Açu na Região de Mossoró: Caracterização da Situação Atual e Perspectivas de Atendimento da Demanda Futura. Brasília: CPRM, 1996. 44 p. (Série Hidrogeologia: Pesquisa e Desenvolvimento, Vol. I).

MEDEIROS, W. E., JARDIM DE SÁ, E. F., MEDEIROS, V. C., LUCENA, L. R. F.; Estrutura Geológica do AquíferoAçu na Borda Sul da Bacia Potiguar entre Apodi e Upanema, RN. Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica. Relatório Técnico do Projeto: Recursos Hídricos Subterrâneos da Formação Açu aflorante na borda sul da Bacia Potiguar, RN (Faixa Upanema-Apodi)., 2001.

MELO, J. G. & STEIN, P.; Potencial hidrogeológico e caracterizaçãohidrogeoquímica do Aquífero Açu na Borda Sul da Bacia Potiguar no trecho Apodi-Upanema, RN. RBRH – Revista Brasileira Recursos Hídricos, v. 11, n.3, p.171-181, 2006.

PAULA, T. L. F.; GALVÃO NETO, A. R. T.; GALVÃO, M. J. T. G.; MONTEIRO, A. B.; DINIZ, J. A. O. Mapa hidrogeológico do estado do Rio Grande do Norte. [S. l.]: Serviço Geológico do Brasil - CPRM, 2022. 1 mapa, color. Escala1:500.000.Projeto de disponibilidade hídrica do Brasil.

TEIXEIRA, I. E. M. Águas da Formação Açu. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12., 2002.Anais [...].Águas Subterrâneas, suplemento, n.1, 2002.

VASCONCELOS, E.P., LIMA NETO, F. F. & ROOS, S.;Unidades de correlação da Formação Açu-Bacia Potiguar. In: SBG/Núcleo Nordeste, Congresso Brasileiro de Geologia, 36, Natal,Anais [...]. 1990.

Anexos



Figura 1 – Mapa de localização e contexto hidrogeológico da área de estudo. Fonte: Adaptado de Paula et al. (2022) e elaborado pelo autor (2026).



Tabela 1 – Registros hidrogeológicos e SEVs utilizados na área de estudo. Fonte: Elaborado pelo autor (2026).



Figura 2 – Mapa com a dristribuição espacial dos e das SEVs. Fonte: dados compilados de SEMARH-RN, CAERN. SIARGAS/CPRM e companhias privadas de mineração. Elaborado pelo autor (2026).



Figura 3 – Mapa de anomalia Burguer com superposição das estações gravimétricas e das estruturas geológicas. Fonte: Medeiros et al. (2001).



Figura 4 – Componente regional da anomalia Burguer com superposição das estações gravimétricas e das estruturas geológicas. Fonte: Medeiros et al. (2001).



Figura 5 – Componente residual da anomalia Burguer com superposição das estações gravimétricas e das estruturas geológicas. Fonte: Medeiros et al. (2001).



Figura 6 – Mapa geológico-estrutural do extremo sudoeste da Bacia Potiguar. Fonte: Adaptado de Medeiros et al. (2001) e elaborado pelo autor (2026).

CÓDIGO: ET0367

AUTOR: MANOEL PEREIRA GALDINO

ORIENTADOR: ALEX FRANCISCO ANTUNES

TÍTULO: Análise Tectônica e Influência da Herança Estrutural em Riftes Continentais: O Exemplo do Rifte Potiguar (NE do Brasil)

Resumo

A Bacia Potiguar constitui uma importante bacia sedimentar da margem equatorial brasileira, cuja origem está relacionada ao rifteamento continental ocorrido durante o Cretáceo Inferior, no contexto da fragmentação do Gondwana. Este trabalho teve como objetivo compreender a formação e a evolução tectônica da Bacia Potiguar por meio da integração entre levantamento bibliográfico e modelamento físico. A pesquisa bibliográfica abordou o contexto tectônico, a estratigrafia e o tectonismo posterior da bacia. Como complemento, foi realizado um experimento em uma caixa de areia, utilizando um motor para promover a abertura do modelo e simular a distensão associada ao rifteamento. O modelo foi constituído por camadas de areia de aproximadamente 0,5 cm e uma fina camada de argila na região correspondente à bacia, visando facilitar a visualização das estruturas. Foram realizados seis incrementos, com intervalos de 67 segundos, sendo adicionadas camadas de diferentes cores após cada abertura para representar a sedimentação sintectônica. O experimento permitiu observar a formação de falhas normais, grabens, estruturas rampa-patamar e a progressiva conexão entre falhas. A integração entre a análise bibliográfica e o experimento possibilitou uma compreensão mais didática da relação entre distensão, deformação, falhamento e sedimentação durante a evolução de uma bacia do tipo rifte.

Palavras-chave: Bacia Potiguar; rifteamento; tectônica; modelagem, caixa de areia

TITLE: Tectonic Analysis and the Influence of Structural Inheritance in Continental Rifts: The Example of the Potiguar Rift (Northeastern Brazil)

Abstract

The Potiguar Basin is an important sedimentary basin located on the Brazilian equatorial margin, whose origin is related to continental rifting during the Early Cretaceous, in the context of Gondwana fragmentation. This study aimed to understand the formation and tectonic evolution of the Potiguar Basin through the integration of bibliographic research and physical modeling. The bibliographic research addressed the tectonic context, stratigraphy, and subsequent tectonism of the basin. As a complement, an experiment was

conducted using a sand box, with one motor promoting the opening of the model and simulating the extension associated with rifting. The model consisted of sand layers approximately 0.5 cm thick and a thin clay layer in the area corresponding to the basin, in order to facilitate the visualization of structures. Six increments were performed at 67-second intervals, with layers of different colors added after each opening to represent syntectonic sedimentation. The experiment allowed the observation of normal faults, grabens, ramp-flat structures, and the progressive connection between faults. The integration of bibliographic analysis and physical modeling provided a more didactic understanding of the relationship between extension, deformation, faulting, and sedimentation during the evolution of a rift basin.

Keywords: Potiguar Basin; rifting; tectonics; modeling; sand box

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A Bacia Potiguar constitui uma das principais bacias sedimentares do Nordeste brasileiro, apresentando importante registro da evolução tectônica e sedimentar associada aos processos de fragmentação entre as placas sul-americana e africana durante o Cretáceo Inferior. Sua evolução está diretamente relacionada ao desenvolvimento do sistema de riftes intracontinentais do Nordeste do Brasil, inserido no contexto do trend Cariri-Potiguar.

Inicialmente, o projeto de pesquisa tinha como proposta principal a análise tectônica e a compatibilização cinemática de falhas normais utilizando dados sísmicos 3D, com ênfase na identificação das relações geométricas e cinemáticas entre diferentes sistemas de falhas do Rifte Potiguar. Entretanto, ao longo do desenvolvimento das atividades, foram realizadas mudanças no direcionamento do trabalho. Dessa forma, a pesquisa passou a ter como foco principal o levantamento, a organização e a análise da bibliografia científica disponível sobre a Bacia Potiguar e seu contexto tectônico e geológico.

Nesse novo direcionamento, busca-se reunir e sistematizar informações provenientes de trabalhos científicos, dissertações, teses e demais referências relacionadas à Bacia Potiguar, contemplando aspectos como sua localização e compartimentação, evolução tectônica, arcabouço estrutural, estratigrafia, sistemas deposicionais e principais estruturas tectônicas. A análise bibliográfica também permite compreender como diferentes autores interpretaram a evolução do rifte e os mecanismos responsáveis pela formação e reativação de suas estruturas. Além disso, foi realizado um experimento demonstrativo com o objetivo de representar, de forma simplificada, os mecanismos de distensão crustal associados ao rifteamento. Essa abordagem permitiu relacionar os conceitos teóricos discutidos pelos autores com a dinâmica dos processos geológicos que atuaram durante a formação da bacia.

Assim, o trabalho pretende contribuir para uma compreensão integrada da evolução geológica e tectônica da Bacia Potiguar, reunindo os principais conhecimentos já produzidos sobre a região e destacando as diferentes interpretações presentes na literatura. A organização desse conhecimento constitui uma etapa fundamental para a compreensão dos processos responsáveis pela formação, deformação e evolução da bacia, além de fornecer uma base teórica para futuras análises envolvendo dados sísmicos e interpretação estrutural.

Metodologia

2. METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Modelamento Estrutural, sendo composta por uma etapa de levantamento bibliográfico e uma etapa experimental usando a modelagem. A revisão bibliográfica foi utilizada como base para a compreensão da evolução tectônica da Bacia Potiguar e para a interpretação das estruturas produzidas durante o experimento.

O experimento foi realizado utilizando uma caixa de areia para modelamento estrutural, constituída por um sistema de movimentação controlado por motores, capaz de promover movimentos de distensão e compressão. Para a simulação do processo de rifteamento, foi utilizado o movimento de distensão, com o acionamento de apenas um dos motores, promovendo a abertura progressiva do modelo.

A preparação do modelo consistiu na deposição de camadas de areia com aproximadamente 0,5 cm de espessura, formando uma sequência estratificada. Na região correspondente à área da bacia, foi adicionada uma fina camada de argila, com o objetivo de proporcionar maior contraste e facilitar a visualização das estruturas deformacionais desenvolvidas durante o experimento.

O processo de deformação foi realizado em seis incrementos, com intervalo de aproximadamente 67 segundos entre cada incremento. Após cada etapa de abertura, foram adicionadas novas camadas de areia com diferentes cores. Essas camadas tiveram a função de representar a sedimentação sintectônica, permitindo acompanhar visualmente a relação entre a deformação progressiva e a deposição dos sedimentos durante o desenvolvimento do rifte.

Durante cada incremento, foram registradas as modificações produzidas no modelo, observando-se a formação e a evolução das estruturas tectônicas. A deformação progressiva resultou no desenvolvimento de falhas normais, associadas à formação de estruturas do tipo graben, além de estruturas rampa-patamar. Também foi observada a progressiva conexão entre falhas inicialmente individualizadas, acompanhando o aumento da deformação ao longo dos incrementos.

Ao final do experimento, as estruturas desenvolvidas foram analisadas e relacionadas ao contexto tectônico da Bacia Potiguar. A comparação entre o modelo físico e os dados obtidos na revisão bibliográfica permitiu discutir, de maneira experimental, os processos de deformação extensional, desenvolvimento de falhas normais, formação de grabens e deposição sintectônica associados à evolução de uma bacia do tipo rifte.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Contexto geológico e tectônico da Bacia Potiguar

A Bacia Potiguar está localizada no extremo leste da margem equatorial brasileira, abrangendo principalmente o estado do Rio Grande do Norte e uma pequena porção do Ceará. Apresenta aproximadamente 60.000 km², sendo cerca de 40% de sua área emersa e 60% submersa. Seu limite noroeste é marcado pelo Alto de Fortaleza, que a separa da Bacia do Ceará, enquanto o limite leste está relacionado ao Alto de Touros, junto à Bacia de Pernambuco-Paraíba. A bacia está instalada sobre o embasamento pré-cambriano da porção norte da Província Borborema, constituído, entre outras unidades, por rochas gnáissico-migmatíticas do Grupo Caicó, rochas supracrustais do Grupo Seridó e corpos graníticos intrusivos (Araripe e Feijó, 1994).

A origem da Bacia Potiguar está relacionada ao rifteamento continental desenvolvido durante o Cretáceo Inferior, no contexto da fragmentação do Gondwana e da abertura do Atlântico. A bacia representa o segmento mais setentrional do trend Cariri-Potiguar, conjunto de riftes intracontinentais desenvolvidos no Nordeste brasileiro. Segundo Matos (1992), esses riftes estão relacionados aos esforços extensionais que antecederam a separação entre as placas Sul-Americana e Africana. Dessa forma, a formação da Bacia Potiguar está inserida em um processo tectônico regional de fragmentação continental.

Durante o rifteamento, os esforços extensionais provocaram a deformação da crosta e o desenvolvimento de falhas normais, responsáveis pelo deslocamento dos blocos crustais. Esse processo gerou áreas estruturalmente rebaixadas, que passaram a constituir espaços de acomodação para os sedimentos. A arquitetura resultante apresenta grabens e meio-grabens, associados ao deslocamento e basculamento dos blocos.

Na Bacia Potiguar, as estruturas apresentam orientação predominantemente NE-SW, destacando-se sistemas de falhas como Carnaubais, Apodi e Baixa Grande. Os principais depocentros incluem Apodi, Umbuzeiro, Boa Vista e Guamaré. A distribuição dessas estruturas demonstra a importância da deformação tectônica na configuração da bacia e no controle da sedimentação.

A estruturação pré-existente da Província Borborema também possui importância nesse processo. As estruturas pré-cambrianas constituíram zonas de fraqueza que puderam influenciar a localização e o desenvolvimento das estruturas extensionais durante o rifteamento. Assim, a formação da Bacia Potiguar resulta da interação entre a distensão crustal e a herança estrutural do embasamento, com a movimentação das falhas promovendo a subsidência dos blocos e a formação dos depocentros (Matos, 1992).

3.2 Evolução tectono-sedimentar

A relação entre tectônica e sedimentação é evidenciada principalmente pelos depósitos associados à fase rifte. De acordo com Araripe e Feijó (1994), o preenchimento sedimentar da Bacia Potiguar é organizado nos grupos Areia Branca, Apodi e Agulha. O Grupo Areia Branca, constituído pelas formações Pendência, Pescada e Alagamar, está relacionado aos estágios iniciais de preenchimento da bacia.

A Formação Pendência ocupa principalmente os baixos estruturais e apresenta depósitos associados a sistemas aluviais, flúvio-deltaicos e lacustres. A Formação Pescada, por sua vez, constitui uma cunha sedimentar sintectônica associada à atividade da Falha de Pescada, evidenciando o controle da tectônica sobre a deposição. Posteriormente, a sedimentação evoluiu para condições progressivamente costeiras e marinhas, representadas pelas unidades dos grupos Apodi e Agulha (Araripe e Feijó, 1994).

Dessa maneira, a evolução sedimentar acompanha a evolução tectônica da bacia, passando de depósitos continentais associados diretamente à fase rifte para sistemas deposicionais relacionados à evolução da margem passiva.

3.3 Modelagem física do rifteamento

O experimento de modelamento físico foi realizado utilizando uma caixa de areia, com o objetivo de reproduzir, em escala reduzida, o processo de deformação associado ao rifteamento. O equipamento possui dois motores capazes de promover movimentos de distensão e compressão; entretanto, para este experimento, foi utilizado apenas um motor, responsável pelo movimento de abertura e consequente distensão do modelo.

Inicialmente, o modelo foi construído com camadas de areia de aproximadamente 0,5 cm de espessura, formando uma sequência estratificada. Na região destinada à representação da bacia foi adicionada uma fina camada de argila, utilizada para aumentar o contraste entre as estruturas e facilitar sua visualização durante a deformação.

Para produzir a abertura do modelo, foi realizada uma configuração denominada DV, responsável por estabelecer a geometria necessária para a abertura do sistema. Essa configuração foi realizada a 90°, utilizando uma única parede do equipamento como elemento móvel. Com o acionamento de um único motor, essa parede foi deslocada progressivamente, promovendo a distensão do material granular.

A deformação foi realizada em seis incrementos, com intervalo de aproximadamente 67 segundos entre cada etapa. A cada incremento, o deslocamento da parede produzia uma nova etapa de abertura do modelo. Após cada movimento, uma nova camada de areia era adicionada à superfície. Foram utilizadas diferentes cores de areia para representar a deposição dos sedimentos durante a deformação. Dessa forma, as camadas adicionadas entre os incrementos representam os depósitos sintectônicos, permitindo acompanhar a relação entre a deformação e a sedimentação ao longo da evolução do modelo.

Durante os primeiros estágios da abertura, a deformação concentrou-se progressivamente em determinadas regiões do modelo, formando descontinuidades associadas ao movimento extensional. Com o aumento da abertura, essas estruturas evoluíram e novas falhas foram desenvolvidas, evidenciando a distribuição progressiva da deformação no sistema.

A principal estrutura observada durante o experimento foi o desenvolvimento de falhas normais, formadas como resposta ao movimento de distensão. O deslocamento relativo dos blocos provocou o desenvolvimento de regiões rebaixadas, configurando estruturas semelhantes a grabens. Essas estruturas representam, em escala experimental, um dos principais elementos associados à arquitetura de uma bacia formada por rifteamento.

Além das falhas normais, foram observadas estruturas com geometria de rampa-patamar, relacionadas à acomodação da deformação ao longo do sistema. A evolução das estruturas também demonstrou que as falhas inicialmente individualizadas podem apresentar progressiva interação e conexão entre si à medida que a deformação aumenta. Esse comportamento evidencia que a arquitetura final do sistema não é formada em uma única etapa, mas resulta da evolução progressiva das estruturas durante a aplicação da extensão.

A deposição das camadas coloridas entre os incrementos permitiu ainda observar a relação entre o crescimento das falhas e a sedimentação. À medida que a abertura aumentava e os blocos sofriam deslocamento, novas camadas eram depositadas sobre a superfície deformada. Assim, os sedimentos acompanharam a evolução da estrutura, formando uma representação experimental da sedimentação sintectônica.

O comportamento observado no experimento apresenta uma relação com a evolução da Bacia Potiguar descrita na literatura. Na bacia natural, a atuação de esforços extensionais durante o rifteamento promoveu o desenvolvimento de falhas normais, o deslocamento dos blocos e a formação de áreas de subsidência. No modelo experimental, o movimento de abertura produziu estruturas semelhantes em termos geométricos, permitindo visualizar como a extensão pode gerar regiões rebaixadas e controlar a distribuição dos sedimentos.

É importante destacar que o experimento constitui uma analogia física e não uma reprodução em escala real da Bacia Potiguar. Enquanto a bacia natural envolve rochas com diferentes propriedades, estruturas pré-existentes e processos atuantes durante milhões de anos, o modelo utiliza material granular e produz a deformação em um intervalo de tempo reduzido. Ainda assim, o experimento foi capaz de demonstrar os principais princípios geométricos envolvidos no rifteamento, especialmente a relação entre distensão, falhamento normal, formação de grabens, evolução das falhas e sedimentação sin-tectônica.

3.4 Tectônica pós-rifte e cenozoico

Embora a arquitetura principal da Bacia Potiguar tenha sido estabelecida durante o rifteamento, sua configuração atual também resulta de eventos tectônicos posteriores. Moura-Lima et al. (2010) destacam a ocorrência de tectonismo cenozoico, caracterizado principalmente pela reativação de falhas relacionadas à fase rifte, como os sistemas de Carnaubais e Afonso Bezerra, além da ocorrência de dobramentos de grande comprimento de onda.

Os autores identificaram diferentes campos de tensão posteriores ao rifteamento. Entre eles, destaca-se uma fase caracterizada por compressão predominantemente sub-horizontal de orientação aproximada N-S e distensão E-W. Posteriormente, entre o Plioceno e o Holoceno, ocorreu outro campo de tensão associado a uma distensão aproximadamente N-S em um domínio transcorrente.

Esses processos demonstram que as estruturas formadas durante o rifteamento permaneceram como zonas de fraqueza e puderam ser reativadas posteriormente. Portanto, a configuração atual da Bacia Potiguar representa o resultado da sobreposição de diferentes eventos tectônicos, sendo necessário distinguir as estruturas formadas durante o rifte das modificações posteriores (Moura-Lima *et al.*, 2010).

3.5 Síntese dos resultados

A integração entre a revisão bibliográfica e a modelagem física permitiu compreender a formação da Bacia Potiguar como resultado de um processo de rifteamento continental associado à fragmentação do Gondwana. A distensão crustal promoveu o desenvolvimento de falhas normais, deslocamento de blocos e formação de grabens e meio-grabens, enquanto a herança estrutural da Província Borborema contribuiu para o condicionamento da deformação.

O experimento reproduziu esses princípios em escala reduzida. A abertura progressiva do modelo, realizada em seis incrementos, resultou no desenvolvimento de falhas normais, estruturas rampa-patamar, regiões rebaixadas e progressiva conexão entre falhas. A deposição de camadas coloridas a cada incremento permitiu representar a sedimentação sintectônica e evidenciar a relação entre a evolução das estruturas e o preenchimento sedimentar.

Os resultados experimentais, associados à bibliografia, reforçam que a evolução da Bacia Potiguar está relacionada à interação entre distensão, falhamento, subsidência e sedimentação, sendo sua configuração atual posteriormente modificada por eventos tectônicos pós-rifte e cenozoicos.

Conclusão

4. CONCLUSÃO

A pesquisa possibilitou compreender a formação da Bacia Potiguar a partir da integração entre o levantamento bibliográfico e o experimento de modelamento estrutural. A análise da literatura mostrou que a bacia se desenvolveu durante o Cretáceo Inferior, associada ao rifteamento continental e à fragmentação do Gondwana. A atuação de esforços distensivos sobre o embasamento da Província Borborema promoveu a formação de falhas normais, grabens, meio-grabens e áreas de subsidência, que controlaram a deposição dos sedimentos.

O experimento com a caixa de areia permitiu reproduzir, em escala reduzida, parte desses processos. A abertura progressiva do modelo, realizada em seis incrementos, possibilitou observar o desenvolvimento de falhas normais, estruturas rampa-patamar, formação de regiões rebaixadas e a progressiva conexão entre as falhas. A deposição de camadas de diferentes cores entre os incrementos também permitiu representar a sedimentação sintectônica e observar sua relação com a evolução das estruturas.

Dessa forma, a atividade experimental complementou a revisão bibliográfica e contribuiu para uma compreensão mais didática do processo de rifteamento, evidenciando a relação entre distensão, falhamento, subsidência e sedimentação. Além disso, a análise bibliográfica demonstrou que a configuração atual da Bacia Potiguar também foi modificada por eventos tectônicos posteriores, incluindo a reativação de estruturas durante o Cenozoico.

Referências

ARARIPE, Paulo de T.; FEIJÓ, Flávio J. Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 127-141, 1994. Disponível em: Boletim de Geociências da Petrobras. Acesso em: 28 ago. 2026.

MATOS, Renato M. Darros de. The Northeast Brazilian Rift System. Tectonics, v. 11, n. 4, p. 766-791, 1992. DOI: 10.1029/91TC03092.

MOURA-LIMA, Elissandra Nascimento; SOUSA, Maria Osvalneide Lucena; BEZERRA, Francisco Hilário Rego; AQUINO, Milena Rocha de; VIEIRA, Marcela Marques; LIMA-FILHO, Francisco Pinheiro; FONSECA, Vanildo Pereira da; AMARAL, Ricardo Farias do. Sedimentação e deformação tectônica cenozoicas na porção central da Bacia Potiguar. Geologia USP. Série Científica, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 15-28, 2010. DOI: 10.5327/Z1519-874X2010000100002.

CÓDIGO: ET0375

AUTOR: MIZAEL MARQUES TARGINO

ORIENTADOR: DAVID LOPES DE CASTRO

TÍTULO: Modelagem Magnética e Gravimétrica 2D Calibrada por Dados de Poços e Sísmicos: Contribuições para o Entendimento da Arquitetura Interna da Bacia Potiguar

Resumo

A evolução da Margem Equatorial Brasileira originou a Bacia Potiguar, importante província petrolífera terrestre. Para aprimorar sua caracterização e mitigar ambiguidades, este trabalho mapeou o arcabouço estrutural da região emersa do Rifte Potiguar, integrando interpretação sismoestrutural e modelagem 2D (gravimetria e magnetometria). Utilizaram-se 13 linhas sísmicas 2D, 25 poços e dados potenciais, processados no OpendTect e Oasis Montaj. Os resultados sísmicos confirmaram o forte controle distensional, delineando blocos falhados e basculados que individualizam grábens (Umbuzeiro, Boa Vista, Apodi) e horsts (Quixaba, Canudos). Evidenciou-se a atuação de falhas lístricas de crescimento na deposição da Formação Pendência e a interação cinemática entre falhas (Baixa Grande e Carnaubais) por rampas de revezamento (relay ramps). A modelagem 2D validou o arcabouço, provando a eficácia de um modelo de embasamento heterogêneo (prismas verticais até 12 km de profundidade). A gravimetria associou as maiores densidades aos horsts, enquanto a magnetometria revelou uma intensa heterogeneidade crustal. Conclui-se que a arquitetura do rifte reflete a herança tectônica da Província Borborema, cujas anisotropias pré-cambrianas serviram como zonas de fraqueza à nucleação das falhas. Este refinamento otimiza a compreensão da evolução tectono-estratigráfica, migração de fluidos e trapas nos sistemas petrolíferos.

Palavras-chave: Modelagem 2D; Arcabouço Estrutural; Bacia Potiguar

TITLE: 2D Magnetic and Gravity Modeling Calibrated by Well and Seismic Data: Contributions to Understanding the Internal Architecture of the Potiguar Basin

Abstract

The evolution of the Brazilian Equatorial Margin gave rise to the Potiguar Basin, an important onshore petroleum province. To improve its characterization and mitigate ambiguities, this study mapped the structural framework of the onshore region of the Potiguar Rift, integrating seismostructural interpretation and 2D modeling (gravity and

magnetic). Thirteen 2D seismic lines, 25 wells, and potential field data were utilized and processed in OpendTect and Oasis Montaj. The seismic results confirmed the strong extensional control, delineating faulted and tilted blocks that isolate grabens (Umbuzeiro, Boa Vista, and Apodi) and horsts (Quixaba and Canudos). The analysis revealed the role of listric growth faults in the deposition of the Pendência Formation and the kinematic interaction between faults (Baixa Grande and Carnaubais) through relay ramps. 2D modeling validated the framework, proving the effectiveness of a heterogeneous basement model (vertical prisms up to 12 km deep). The gravity data associated the highest densities with the horsts, while the magnetic data revealed intense crustal heterogeneity. It is concluded that the rift's architecture reflects the tectonic inheritance of the Borborema Province, whose Precambrian anisotropies served as zones of weakness for fault nucleation. This refinement optimizes the understanding of the tectono-stratigraphic evolution, fluid migration, and traps within the petroleum systems.

Keywords: 2D Modeling; Structural Framework; Potiguar Basin

Introdução

1.1 Apresentação

O presente trabalho, intitulado “Modelagem Magnética e Gravimétrica 2D calibrada por dados de Poços e Sísmicos: contribuições para o entendimento da arquitetura interna da Bacia Potiguar” e realizado sob a orientação do Professor Dr. David Lopes de Castro, resulta da atividade remunerada de iniciação científica concedida pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/UFRN). Esta pesquisa visa compreender a evolução tectonoestrutural da área de estudo e seu impacto no contexto evolutivo da bacia, recorrendo à integração de metodologias geofísicas. A pesquisa utiliza a associação de métodos potenciais (gravimetria e magnetometria) e métodos sísmicos para aprimorar a caracterização da subsuperfície, mapear variações crustais profundas, investigar estruturas do embasamento cristalino e detalhar a arquitetura interna do rifte potiguar.

1.2 Justificativa

A Bacia Potiguar (Figura 1), localizada a leste da Margem Equatorial Brasileira, caracteriza-se como uma das mais importantes províncias produtoras de hidrocarbonetos terrestres do Brasil (PESSOA NETO et al., 2007). A sua evolução geodinâmica, no entanto, é fruto de processos complexos de rifteamento ocorridos durante a quebra do supercontinente Gondwana (BERTANI et al., 1990; DE CASTRO et al., 2012). Neste cenário, a utilização de métodos isolados de investigação geofísica pode apresentar limitações. Para reverter isso, a aplicação da integração de diferentes métodos tem sido uma ferramenta muito importante para aprimorar a caracterização de subsuperfície em bacias sedimentares maduras (KEAREY et al., 2002; ALLEN & ALLEN, 2013). Enquanto a gravimetria e a magnetometria fornecem informações regionais essenciais sobre contrastes de densidade e susceptibilidade magnética, a sísmica de reflexão possibilita o detalhamento da geometria estrutural, e os dados de poços oferecem informações diretas sobre a posição vertical de cada unidade sedimentar (MELO et al., 2016; SOUZA et al., 2016; LOPES et al., 2018). A integração dessas múltiplas fontes de dados confere maior robustez à definição das interfaces e à identificação de falhas profundas, reduzindo significativamente as ambiguidades interpretativas e preenchendo lacunas no refinamento dos modelos tectono-estratigráficos locais.

1.4 Localização da área de estudo

A área de estudos abrange a porção emersa (onshore) do Rifte Potiguar, inserida no extremo leste da Margem Equatorial Brasileira, e estende-se por partes dos estados do Rio Grande do Norte e do Ceará, delimitando-se pelos sistemas de falhas de Carnaubais, Baixa Grande, Apodi e Areia Branca, e a porção submersa até a cota batimétrica de ~1.000 m (Figura 1). Do ponto de vista geotectônico, a bacia encontra-se instalada sobre um mosaico de terrenos pré-cambrianos da porção setentrional da Província Borborema (BERTANI et al., 1990; DE CASTRO et al., 2012).

Metodologia

Este estudo baseou-se principalmente no processamento de dados geofísicos regionais (gravimetria e magnetometria) visando a construção de modelos estruturais 2D a partir do software Oasis Montaj ver. 2025.1.0, com o módulo GM-SYS 2D, que permite-nos elaborar aplicações técnicas de inversão para estimar variações de densidade e susceptibilidade magnética no pacote sedimentar e no embasamento cristalino. Paralelamente ao exposto, foram realizadas em conjunto a interpretação estrutural da arquitetura interna da Bacia Potiguar utilizando dados sísmicos bidimensionais, bem como a organização de diversos poços exploratórios para auxiliar na amarração tempo-profundidade, com ambos os dados sendo trabalhados no software OpendTect. 7.0.

3.1 Sísmica de reflexão e poços exploratórios

O fluxo de processos (Figura 6) para a realização deste trabalho ocorreu, inicialmente, com a obtenção de um acervo de dados composto por 12 linhas sísmicas de reflexão 2D, previamente processadas e migradas em tempo, e por perfis de 23 poços exploratórios. Esse material foi disponibilizado pelo Programa de Revitalização da Atividade de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural em Áreas Terrestres (REATE 2020), da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), amparado por sua política de acesso gratuito a dados para instituições públicas de ensino superior. Espacialmente, os poços e as linhas sísmicas estão distribuídos de forma a abranger somente o segmento emerso do Rifte Potiguar (Figura 1). No que se refere à geometria interna da bacia, as seções sísmicas selecionadas se dividem em 6 seções que dispõem de uma orientação paralela (strike) em relação às estruturas principais do rifte, e as outras 6 se apresentam em um segmento ortogonal (dip), com ambas possuindo, em média, 4s como tempo duplo (TWT) de aquisição. A seleção dos 23 poços foi pautada por sua distribuição espacial estratégica ao longo da bacia e pela disponibilidade de insumos técnicos fundamentais, a exemplo dos perfis compostos que nos possibilitam a obtenção das informações de tempo e profundidade. Tais informações são imprescindíveis, pois indicam a profundidade final de perfuração de cada poço e fornecem os parâmetros necessários para a amarração entre os horizontes sísmicos e os limites das principais sequências tectonoestratigráficas.Em relação à profundidade dos perfis de poços, observa-se que apenas 12 dos poços exploratórios interceptam o embasamento pré-cambriano, com o restante (11 poços) interceptando somente as unidades sedimentares. As profundidades finais de perfuração nos poços avaliados variam de 650 m a 4445 m. Para elaborar a amarração sísmica tempo-profundidade, foram utilizados os dados de velocidade média (Tabela 1) das principais unidades sedimentares da Bacia Potiguar adquiridos por Melo et al. (2016) e Lopes et al. (2017), calculados por meio de informações referentes às curvas de tempo e profundidade disponíveis nos dados de poços exploratórios. Com base nas velocidades médias utilizadas (Tabela 1), foi possível a obtenção do tempo sísmico referente a cada

profundidade dos topos das sequências sedimentares a partir de uma simples modificação na fórmula da velocidade, consistindo no isolamento da variável tempo, calculando-a em segundos e, posteriormente, multiplicando por 2.000 para obter o resultado do tempo duplo em milissegundos. Com isso, foi adquirida a profundidade (em tempo duplo de aquisição) de cada topo das unidades sedimentares. Dessa forma, parte das interpretações dos horizontes que demarcam as superfícies limítrofes das sequências sedimentares foi interpretada a partir dessa correlação de tempo-profundidade (Figura 6). No entanto, em algumas porções das seções sísmicas, não havia dados de poços disponíveis; logo, suas interpretações foram dadas pela correlação direta com os horizontes sísmicos já conhecidos. Essa etapa de correlação de poços e linhas sísmicas, além da interpretação sísmica e estrutural, teve todos os seus procedimentos realizados no software OpendTect v.7.0.

3.2 Métodos Potenciais

Para a realização do trabalho, foi imprescindível a compilação das assinaturas gravimétricas e magnéticas para a geração de perfis geofísicos, possibilitando a modelagem 2D (Figura 9 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na modelagem 2D de dados gravimétricos e magnéticos.). Nessa perspectiva, os dados de medições gravimétricas utilizados integram uma compilação de mais de 120.000 estações de medidas terrestres e marinhas, provenientes de diversos levantamentos independentes realizados por universidades (UFRN, UFC, USP) e órgãos governamentais (ANP, CPRM, Petrobras, IBGE). Já os bancos de dados magnéticos provêm de levantamentos executados pela indústria, a exemplo do Projeto Bacia Potiguar (cedidos pela ANP/Petrobras). As aquisições foram tipicamente realizadas a uma altitude constante de voo de 500 m, com espaçamento entre as linhas variando de 2 km a 4 km.

3.2.1 Gravimetria

Os dados gravimétricos compilados já contemplam as correções clássicas necessárias para a redução do campo, como as correções de atração luni-solar, latitude, ar-livre (elevação) e a correção topográfica (Bouguer). O mapa de anomalias Bouguer foi gerado por meio da interpolação dos dados pontuais em uma malha regular utilizando o método de krigagem (de Castro et al., 2026). Para a modelagem focada no pacote sedimentar e no relevo do embasamento raso, é essencial isolar o efeito gravitacional dessas feições rasas (anomalia residual) das fontes 21 profundas (crosta inferior/Moho). Logo, com a aplicação de filtros espectrais (Matched Filter) para a separação desses efeitos, resultou-se em um mapa de anomalias gravimétricas residuais (Figura 7).

Resultados e Discussões

4.1 Interpretação Sismoestrutural

Como já descrito anteriormente, o rifte potiguar é definido como uma calha de geometria romboédrica, possuindo um eixo principal de sua porção emersa com direção NE-SW. A arquitetura interna é controlada predominantemente por falhas de rejeito normal, relacionadas também à presença de falhas de acomodação ou falhas de transferência, ambas responsáveis pela acomodação da deformação distensional (a exemplo da falha de Carnaubais ou Apodi) e geração dos horsts e grábens internamente presentes na parte emersa da Bacia Potiguar (Matos, 1992; Melo et al., 2016). A interpretação e nomenclatura dos principais altos foram realizadas tomando como base o trabalho de Cremonini et al. (1996). A partir das interpretações sismoestruturais realizadas nas seções sísmicas selecionadas neste trabalho, foi denotado que a arquitetura interna segue, de maneira condizente, a descrição proposta por autores precursores (e.g., MATOS, 1992;

MILANI, 2000; MELO et al., 2016; SOUZA, 2019). Com isso, foi realizada a identificação dos principais compartimentos internos do Rifte Potiguar, como o SFC, SFBG, os altos internos (p. ex., Mossoró, Quixabá e Canudos) e os principais grábens (p. ex., Apodi, Umbuzeiro e Boa Vista). As profundidades médias foram adquiridas tanto a partir dos dados de poços, como também pelas modelagens 2D realizadas nas seções sísmicas selecionadas. Logo, os principais depocentros mapeados apresentam um intervalo entre 5 km a 6 km de profundidade. Esses dados obtidos apresentam resultados que convergem com trabalhos percussores (a exemplo de Gaino, 2012; Melo, 2016; e Lopes, 2017), em que há similaridade nos intervalos de profundidade identificados na porção emersa da Bacia Potiguar com os dados deste trabalho. Dessa forma, apesar de terem sido interpretadas 12 seções sísmicas para a elaboração deste trabalho, apenas as 5 seções mais representativas estarão descritas e interpretadas nos textos abaixo, as quais se dispõem em uma posição dip, isto é, paralelas ao principal sentido de mergulho das falhas de borda, que se concentram majoritariamente para NW. Sendo assim, as seções escolhidas tratam das linhas L4, L6, L7, L8 e L10 (Figura 1). Como o atual trabalho não tem foco na estratigrafia de sequências, optou-se pela demarcação somente de sequências limítrofes que definem os estágios rifte e pós-rifte/drifte, caracterizados, cronologicamente, pela Fm. Pendências, Fm. Alagamar e Fm. Jandaíra. Os dados dos poços que interceptam o embasamento, junto às análises de trabalhos precursores, serviram de base para a identificação sismoestratigráfica dessas principais formações. As sismofáceis desses pacotes, incluindo o embasamento, na maioria das seções são de fácil distinção, classificadas da seguinte forma: (1) o embasamento cristalino é definido por sismofáceis caóticas e descontínuas de baixa amplitude, seu topo (marcado pelo horizonte vermelho nas seções sísmicas) representa a Discordância Sin-rifte, exibindo forte relevo estrutural; (2) a sequência Sin-rifte é representada pelo pacote laranja nas seções sísmicas interpretadas, e possui refletores, em algumas porções, de alta amplitude, que exibem frequentemente terminações em onlap divergente contra as margens flexurais e os altos do embasamento; (3) por fim, as sequências Pós-rifte/Drifte são delimitadas na base por uma discordância erosiva ou não conformidade (derivada do final do estágio rifte), possuindo refletores sub-horizontais, contínuos e paralelos, marcando o fim da atividade tectônica distensional principal e o início da quiescência térmica (subsidência termal) regional da bacia.

4.1.1 Seção sísmica L4

A seção sísmica L4 (Figura 10) possui uma direção NNW-SSE, e ilustra com clareza o estilo tectônico distensional que controla a arquitetura interna da Bacia Potiguar. O arcabouço estrutural mapeado é marcado por um sistema de blocos falhados e basculados, definindo uma sucessão de altos estruturais (horsts) e depocentros (grábens). Na porção NNW, o Alto de Aracati delimita a borda da bacia, seguido por um depocentro controlado pelo Sistema de Falhas de Mulungu (SFM). Em direção a SSE, a seção é compartimentada por altos internos expressivos, como o Alto de Canudos e o Alto de Quixaba. Mais a SSE do Alto de Quixaba, configura-se um amplo depocentro (Gráben de Apodi), o qual é fortemente controlado em sua borda pelo SFBG, atingindo profundidades equivalentes a 5,8 km (Figura 10C). As falhas maiores, que delimitam essas estruturas, são sintéticas e exibem geometrias normais, muitas com perfil lístrico, responsáveis pela rotação dos blocos do embasamento. Outras falhas, entretanto, classificam-se como antitéticas e apresentam-se com menor extensão, alocadas preferencialmente a um ângulo oblíquo em relação às falhas maiores. Além disso, dobras de arrasto (Figura 10C) também foram identificadas na região SSE, próximo ao Alto de Touros, representadas por refletores de alta amplitude com terminação em onlap, e possivelmente associadas as movimentações das falhas (SFA e SFBG) durante a deposição deste pacote sedimentar, na fase sin-rifte.

4.1.2 Seções sísmicas L6, L7 e L8

As seções sísmicas L6, L7 e L8 (Figura 11) estão dispostas de forma adjacente. Essa configuração facilitou a composição das linhas e a geração de um perfil único, o que possibilitou a interpretação conjunta das três seções. A interpretação realizada identificou horsts, grábens e sistemas de falhas associados ao regime distensivo da Bacia Potiguar. A deformação é acomodada por uma série de falhas normais de alto ângulo que afetam profundamente o embasamento cristalino. Na porção NW, identifica-se o Alto de Aracati definindo a borda da bacia, seguido por um conjunto de falhas sintéticas e antitéticas atuantes, formando um depocentro raso que é limitado, à direita, pelo Alto de Canudos. O Gráben de Boa Vista foi identificado no setor central esquerdo, com uma profundidade de aproximadamente 3,5 km (Figura 11C), sendo separado tanto por falhas de médio porte, com mergulhos opostos (NW e SE) e menos verticalizados, como também pelos Altos de Canudos e Quixaba. Mais a SE, identificaram-se maiores deformações rúpteis, com os blocos do embasamento se rearranjando em estruturas em dominó devido ao esforço distensivo. Nesta região, o embasamento alcança profundidades maiores, chegando a aproximadamente 6 km (Figura 11C), revelando também um depocentro de maior magnitude, marcado pelo Gráben de Umbuzeiro. Sistemas de falhas ocorrem com maior predominância, ambos com mergulhos mais verticalizados e maiores rejeitos associados. No extremo SE, próximo à borda da bacia, torna-se possível observar um arranjo estrutural mais complexo (Figura 11C), exibindo o encontro de dois sistemas de falhas de borda (SFBG e o SFC) que formam uma rampa de revezamento (relay ramp). Após essas estruturas, o Alto de Touros apresenta-se marcando a borda SE da bacia.

4.1.3 Seção sísmica L10

A seção sísmica L10 (Figura 12), com uma direção NW-SE, exibe uma compartimentação estrutural similar às seções descritas acima. A partir da interpretação sismoestrutural realizada nesta seção, foi possível obter a interpretação de horsts, grábens e sistemas de falhas determinantes para a arquitetura interna da bacia nesta porção. A deformação é acomodada por uma série de falhas normais de alto ângulo que afetam profundamente o embasamento cristalino. Na porção NW, identifica-se o Alto de Mossoró definindo a borda da seção, seguido por falhas normais que formam o Gráben de Boa Vista. Este depocentro atinge uma profundidade de aproximadamente 4 km (Figura 12C), sendo separado da porção sudeste pelo Alto de Serra do Carmo, um horst bastante proeminente no setor central. Mais a SE, identificaram-se maiores deformações rúpteis, revelando um depocentro de maior magnitude, marcado pelo Gráben de Umbuzeiro. Nesta região, o embasamento alcança profundidades maiores, chegando a aproximadamente 6 km, abrigando falhas sintéticas e antitéticas no seu interior. A estruturação deste gráben é fortemente controlada em sua borda SE pelo Sistema de Falhas de Carnaubais (SFC), que ocorre com grande predominância, apresentando mergulhos mais verticalizados e grandes rejeitos associados (Figura 12C). Após as estruturas deste sistema, o Alto de Touros apresenta-se marcando a borda SE da bacia.

4.2 Modelagem 2D dos dados potenciais

A modelagem geofísica 2D foi desenvolvida, como já descrito anteriormente, no módulo GM-SYS 2D, integrante do software Oasis Montaj, com o intuito de determinar a geometria e as propriedades físicas do pacote sedimentar e do embasamento subjacente. Para reduzir a ambiguidade inerente aos métodos potenciais, o arcabouço estrutural rígido da bacia foi fixado a partir da interpretação das seções sísmicas de reflexão, garantindo a delimitação precisa do topo do embasamento cristalino e das principais sequências tectonoestratigráficas (Rifte, Pós-Rifte e Drifte). As linhas selecionadas para compor o transecto A-A’ são a L1, L2, L5, L9, L11, L12 e L13 (Figura 1). Inicialmente, a modelagem foi executada assumindo-se um embasamento cristalino com propriedades

físicas (Tabela 2) totalmente homogêneas. Contudo, ao calcular o efeito gravitacional e magnético teórico deste modelo preliminar e compará-lo com os perfis de anomalias efetivamente observados em superfície, estabeleceu-se uma distinção abrupta entre as curvas. Esse desajuste substancial resultou em um erro médio quadrático (RMS) de 45.437 para a curva magnética e 4.628 para a gravimétrica (Figura 13), evidenciando que a premissa de um substrato homogêneo falha em representar a complexidade litológica e as zonas de fraqueza herdadas da Província Borborema (De Castro, 2005).

4.2.1 Modelagem Gravimétrica

Para minimizar o elevado erro (RMS) inicial e aproximar o modelo da realidade geológica, como já descrito em tópicos anteriores, foi utilizado o método de inversão de dados gravimétricos e magnéticos proposto por De Castro (2005) e embasado na metodologia elaborada por Jachens & Moring (1990), tratando o embasamento como um meio heterogêneo. A metodologia consistiu na subdivisão do substrato em diversos prismas verticais justapostos, estendendo-se até o limite de 12 km de profundidade, com espaçamentos regulares de 5 km que permitiram a variação lateral das propriedades (Figura 14). A partir de processos de modelagem inversa automatizada, as densidades desses blocos crustais foram iterativamente alteradas, resultando em um excelente ajuste estatístico entre a anomalia gravimétrica residual observada e a calculada, com o RMS minimizado, igualando-se a 0,476. As variações de densidade obtidas (tipicamente oscilando entre 2,64 g/cm³ e 2,98 g/cm³) são perfeitamente condizentes com a diversidade litológica de um embasamento cristalino intensamente deformado, composto por ortognaisses, sequências metassedimentares e possíveis intrusões básicas mais densas. Esse refinamento gravimétrico confirmou a arquitetura em altos e baixos estruturais, evidenciando como os blocos mais densos frequentemente se correlacionam com os horsts internos da bacia. Entretanto, há exceções, a exemplo do bloco mais denso identificado no início do transecto A-A' (Figura 14), onde vemos que ele é o bloco mais rebaixado em relação aos outros, formando o depocentro mais profundo do Gráben de Apodi.

4.2.2 Modelagem Magnética De forma análoga, a modelagem magnética exigiu a otimização dos valores de susceptibilidade magnética dos prismas verticais para que a resposta calculada se adequasse ao perfil de anomalias magnéticas residuais reduzidas ao polo (RTP) observado. O processo de inversão reduziu expressivamente o RMS entre as curvas, recalculando o valor e reduzindo-o para 4,253, revelando uma forte heterogeneidade lateral no embasamento (Figura 15). As susceptibilidades magnéticas ajustadas apresentaram variações que refletem a assinatura de diferentes domínios crustais. Blocos que exigiram valores mais elevados de susceptibilidade magnética são interpretados como indicativos de complexos ígneo-metamórficos de alto grau ou ocorrências de magmatismo máfico intraplaca. Em contrapartida, as zonas com valores reduzidos sugerem a presença de corpos granitoides ou faixas metassedimentares de baixa magnetização, como, por exemplo, a Faixa Seridó. O modelo magnético final (Figura 15) valida o forte controle estrutural e a herança tectônica das zonas de cisalhamento pré-cambrianas na nucleação das falhas profundas do Rifte Potiguar, fato que corrobora trabalhos anteriores (p. ex., DE CASTRO et. al., 2012).

Conclusão

A integração de métodos geofísicos e de dados geológicos de poços demonstrou ser uma abordagem altamente eficaz para a caracterização da arquitetura interna e da evolução tectonoestrutural do Rifte Potiguar emerso. A amarração entre a interpretação

sismoestrutural e a modelagem 2D de dados potenciais (gravimetria e magnetometria) permitiu mitigar as ambiguidades inerentes à utilização de métodos isolados, resultando em um arcabouço crustal robusto e condizente com a realidade geológica da bacia. A partir da análise sísmica, confirmou-se o forte controle do regime distensional na estruturação da bacia, evidenciado por um sistema complexo de blocos falhados e basculados. A individualização de feições proeminentes, como os Grábens de Umbuzeiro, Boa Vista e Apodi, intercalados por altos estruturais (e.g., Quixaba e Canudos), atesta o caráter assimétrico do rifte. O mapeamento detalhado das falhas normais de borda e das falhas internas revelou não apenas o desenvolvimento de dobras de arrasto, estruturas em dominó e geometrias lístricas, mas também a complexa interação cinemática entre os principais sistemas de falhas (como os de Baixa Grande e Carnaubais) através de rampas de revezamento (relay ramps). O registro sismoestratigráfico atestou o controle sin-tectônico contínuo durante a deposição da Formação Pendência, marcada por falhas de crescimento (growth faults) e cunhas clásticas, sendo estas feições posteriormente truncadas pelas sequências pós-rifte e drifte durante a fase de subsidência térmica regional. A modelagem conjunta 2D dos dados gravimétricos e magnéticos foi fundamental para validar o arcabouço estrutural delineado em profundidade. A constatação de que a crosta não poderia ser tratada como um meio isotrópico justificou a adoção de um modelo de embasamento heterogêneo. A inversão de prismas verticais, até 12 km de profundidade e com propriedades variáveis, mostrou-se essencial para minimizar o RMS entre as anomalias observadas e as calculadas. O modelo gravimétrico respondeu perfeitamente ao arranjo estrutural raso, associando as maiores densidades (superiores a 2,75 g/cm³), por vezes, aos blocos elevados (horsts) do embasamento. Simultaneamente, o modelo magnético revelou a intensa heterogeneidade lateral da crosta subjacente, mapeando domínios de alta susceptibilidade magnética, provavelmente associados a complexos ígneo-metamórficos de alto grau ou ocorrências de magmatismo máfico intraplaca, em contraste com zonas de baixa magnetização relacionadas a rochas granitoides e metassedimentares. Por fim, conclui-se que a arquitetura do Rifte Potiguar é um reflexo direto da herança tectônica da Província Borborema. As antigas zonas de cisalhamento e as anisotropias crustais pré-cambrianas atuaram como zonas de fraqueza preferenciais para a nucleação e propagação das falhas rúpteis mesozóicas durante a fragmentação do Gondwana.

Referências

ALLEN, P. A.; ALLEN, J. R. Basin analysis: principles and application to petroleum play assessment. 3. ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2013. ALMEIDA, F. F. M.; BRITO NEVES, B. B.; CARNEIRO, C. D. R. The origin and evolution of the South American Platform. Earth-Science Reviews, v. 50, n. 1-2, p. 77-111, 2000.
ARAÚJO, C. E. G.; WEINBERG, R. F.; CORDANI, U. G. Extruding the Borborema Province (NE-Brazil): a two-stage Neoproterozoic collision process. Terra Nova, v. 26, n. 2, p. 157-168, 2013. ARARIPE, P. T.; FEIJÓ, F. J. A Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 127-141, 1994.
BARANOV, V.; NAUDY, H. Numerical calculation of the formula of reduction to the magnetic pole. Geophysics, v. 29, n. 1, p. 67-79, Feb. 1964. BERTANI, R. T.; COSTA, I. G.; MATOS, R. M. D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e o habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: RAJA GABAGLIA, G. P.; MILANI, E. J. (org.). Origem e evolução de bacias sedimentares. Rio de Janeiro: Petrobras, 1990. p. 291 310.

BRITO NEVES, B. B.; SANTOS, E. J.; VAN SCHMUS, W. R. Tectonic history of the Borborema Province, northeastern Brazil. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (ed.). Tectonic evolution of South America. Rio de Janeiro: 31st International Geological Congress, 2000. p. 151-182. CASTRO, D. L. de; OLIVEIRA, D. C.; MELO JR., G.; RAMOS, G. V.; MELO, A. C. C.; ROSTIROLLA, S. P. Role of Complex Crustal and Basinal Structures in Onset of an Intracratonic Rift System: An Example From the Onshore Potiguar Basin, Brazilian Equatorial Margin. Basin Research, v. 38, e70101, p. 1-29, 2026. Disponível em: https://doi.org/10.1111/bre.70101. CAXITO, F. A.; SANTOS, L. C. M. L.; GANADE, C. E.; BENDAOUD, A.; FETTOUS, E. H.; BOUYO, M. H. Toward an integrated model of geological evolution for NE Brazil-NW Africa: the Borborema Province and its connections to the Trans-Saharan and Central African orogens. Brazilian Journal of Geology, Rio de Janeiro, v. 50, n. 2, e20190092, 2020.
CREMONINI, O. A.; GOULART, J. P. M.; SOARES, U. M. O Rift Potiguar: novos dados e implicações tectônicas. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO NO BRASIL, 4., 1996, Rio Claro. Boletim. Rio Claro: UNESP, 1996. p. 89-93. DANTAS, E. L.; VAN SCHMUS, W. R.; HACKSPACHER, P. C.; FETTER, A. H.; BRITO NEVES, B. B.; CORDANI, U. G.; NUTMAN, A. P.; WILLIAMS, I. S. The 3.4-3.5 Ga São José do Campestre Massif, NE Brazil: remnants of the oldest crust in South America. Precambrian Research, v. 130, n. 1-4, p. 113-137, 2004. DANTAS, E. L.; SOUZA, Z. S.; WERNICK, E.; HACKSPACHER, P. C.; MARTIN, H.; XIAODONG, D.; LI, J. W. Crustal growth in the 3.4-2.7 Ga São José do Campestre Massif, Borborema Province, NE Brazil. Precambrian Research, v. 227, p. 120-156, 2013. De Castro, D.L. 2005. Modelagem Gravimétrica 3-D de Corpos Graníticos e Bacias Sedimentares com Embasamento Estrutural de Densidade Variável. Revista Brasileira de Geofísica, Rio de Janeiro – RJ, 2 (3), 295-308. DE CASTRO, D. L.; BEZERRA, F. H. R.; CASTELO BRANCO, R. M. G. Geophysical evidence of crustal-heterogeneity control of fault growth in the Neocomian Iguatu Basin, NE Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 26, p. 271–285, 2008. De Castro, D. L. 2011. Gravity and Magnetic Joint Modeling of the Potiguar Rift Basin (NE Brazil): Basement Control During Neocomian Extension and Deformation. J.S. American Earth Sciences 31: 186–198. DE CASTRO, David Lopes; BEZERRA, Francisco H. R.; SOUSA, Maria O. L.; FUCK, Reinhardt A. Influence of Neoproterozoic tectonic fabric on the origin of the Potiguar Basin, northeastern Brazil and its links with West Africa based on gravity and magnetic data. Journal of Geodynamics, v. 54, p. 29–42, 2012. DELGADO, I. M. et al. Geotectônica do Escudo Atlântico. In: BIZZI, L. A.; SCHOBBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (ed.). Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil. Brasília: Serviço Geológico do Brasil - CPRM, 2003. p. 227-334. GALINDO, A. C. et al. Geologia e recursos minerais da folha Apodi (SB.24-XC-VI), Estado do Rio Grande do Norte. Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2017.
JARDIM DE SÁ, E. F. A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e seu significado geodinâmico na cadeia Brasiliana-Pan-Africana. 1994. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 1994. KEAREY, P.; BROOKS, M.; HILL, I. Geofísica de exploração. Tradução de Maria Sílvia Carvalho et al., São Paulo: Oficina de Textos, 2002. LIMA, E. N. M. Tectônica pós-rifte na Bacia Potiguar. 2011. 166 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. LOPES, J. A. G.; DE CASTRO, D. L.; BERTOTTI, G. Quantitative analysis of the tectonic subsidence in the Potiguar Basin (NE Brazil). Journal of Geodynamics, v. 117, p. 60-74, 2018. MATOS, R. M. D. The Northeast Brazilian Rift System. Tectonics, Washington, v. 11, n. 4, p.

766-791, 1992. MELO, Alanny Christiny Costa de; CASTRO, David Lopes de; BEZERRA, Francisco Hilário Rego; BERTOTTI, Giovanni. Rift fault geometry and evolution in the Cretaceous Potiguar Basin (NE Brazil) based on fault growth models. Journal of South American Earth Sciences, v. 71, p. 96–107, 2016. DOI: 10.1016/j.jsames.2016.07.006. MELO, Alanny Christiny Costa de. Evolução e geometria de falhas no rifte cretáceo da Bacia Potiguar (NE do Brasil) com base em modelos de crescimento de falhas. 2016. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica) – Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A. Sedimentary basins of South America. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. Tectonic evolution of South America. Rio de Janeiro: 31st International Geological Congress, 2000. p. 389-449. NOGUEIRA, M. L. S. Caracterização morfológica-sedimentar do vale inciso Apodi-Mossoró e da plataforma continental adjacente, Bacia Potiguar offshore. 2014. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. PESSOA NETO, O. C.; SOARES, U. M.; SILVA, J. G. F.; ROESNER, E. H.; FLORENCIO, C. P.; SOUZA, C. A. V. Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.
PINÉO, T. R. G.; COSTA, F. G.; BASTO, C. F.; RODRIGUES, J. B.; MEDEIROS, V. C.; PALHETA, E. S. M.; CALADO, B. O.; CAVALCANTE, R.; MESQUITA, R. B.; SANTOS, F. G.; BRASILINO, R. B.; DANTAS, A. R.; MORAIS, D. M. F.; SANTANA, J. S. New zircon U-Pb dating and review of geological and geochronological data with implications for lithostratigraphy and crustal evolution of North Borborema Province, northeastern Brazil. Journal of the Geological Survey of Brazil, v. 6, n. 1, p. 23-41, 2023. SANTOS, F. G.; MORAIS, D. M. F.; PINÉO, T. R. G.; SANTANA, J. S.; MEDEIROS, V. C. Short communication on “Updated geological map of Borborema Province, northeastern Brazil”. Journal of the Geological Survey of Brazil, v. 6, n. 1, p. 129-133, 2023. SOARES, U. M.; ROSSETTI, E. L.; CASSAB, R. C. T. Bacias sedimentares brasileiras: Bacia Potiguar. Fundação Paleontológica Phoenix, Aracaju, ano 5, n. 56, 2003. SOUSA, M. O. L.; BEZERRA, F. H. R. As tensões tectônicas campanianas-cenozóicas na Bacia Potiguar, Brasil. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 21., 2005. Anais […]. Recife, 2005. p. 329-330. SOUZA, S. M. Análise litoestratigráfica da Bacia Potiguar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982, Salvador. Anais […]. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v. 5, p. 2392-2406. SOUZA, S. F.; DE CASTRO, D. L.; BEZERRA, F. H. R.; BARBOSA, J. A. Relações do arcabouço tectônico do Rifte Potiguar com as estruturas do embasamento adjacente: análise de dados gravimétricos e magnéticos. Geologia USP. Série Científica, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 43-60, 2016.

Anexos



Figura 1 – mapa geológico simplificado exibindo a localização da Bacia Potiguar e das seções sísmicas junto aos dados de poços exploratórios.



Figura 2 - Arcabouço estrutural do Rifte Potiguar. Fonte: adaptado de Bertani et al. (1990).



Figura 3 – (A) Compartimentos tectônicos da Província Borborema no Nordeste do Brasil e (B) principais unidades litoestratigráficas e zonas de cisalhamento (ZCPa = Patos; ZCPe = Pernambuco). Fonte: adaptado de Pinéo et al. (2023).



Figura 4 – Modelo estrutural dos estágios de rifteamento durante a abertura da Margem Equatorial e do Atlântico Sul. Fonte: adaptado de Matos (1992) por Melo (2016).



Figura 5 – Carta cronoestratigráfica da Bacia Potiguar. Formações: Pendências (PEN); Pescada (PES); Alagamar (ALA); Açu (AÇU); Jandaíra (JAN); Quebradas (QRB); Ponta do Mel (PML); Tibau (TIB); Ubarana (UBA); Guamaré (GUA); Tibau (TIB); Macau (MAC); Barr



Tabela 1 – Propriedades Físicas (densidade e velocidade) das unidades estratigráficas da Bacia Potiguar. Fonte: Melo et al. (2016) e Lopes et al. (2017).



Figura 6 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na interpretação das linhas sísmicas.



Figura 7 - Mapa de anomalias gravimétricas residuais da Bacia Potiguar. As linhas pretas indicam as estruturas rifte.



Figura 8 - Mapa de anomalias magnéticas residuais da Bacia Potiguar. As linhas pretas indicam as estruturas rifte.



Tabela 2 - Densidades médias (g/m³), susceptibilidade magnética (MS - µS.I) e velocidades médias (m/s) das camadas crustais e profundas (manto) subjacentes à Bacia Potiguar. Fonte: De Castro (2011).



Figura 9 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na modelagem 2D de dados gravimétricos e magnéticos.



Figura 10 – Seção sísmica L4. (A) Seção sem interpretação; (B) interpretada em tempo e (C) seu modelo interpretado em profundidade. 1 – Embasamento; 2 – preenchimento sin-rifte (Formação Pendência); 3 – preenchimento pós-rifte/drifte; 4 – topo do embasa



Figura 11 – Seções sísmicas L6, L7 e L8. (A) Seção sem interpretação; (B) interpretada em tempo e (C) seu modelo interpretado em profundidade. 1 – Embasamento; 2 – preenchimento sin-rifte (Formação Pendência); 3 – preenchimento pós-rifte/drifte; 4 – top



Figura 12 – Seções sísmicas L10. (A) Seção sem interpretação; (B) interpretada em tempo e (C) seu modelo interpretado em profundidade. 1 – Embasamento; 2 – preenchimento sin-rifte (Formação Pendência); 3 – preenchimento pós-rifte/drifte; 4 – topo do emb



Figura 13 - Modelagem magnética-gravitacional 2D do transecto A-A', restrita por dados sísmicos e de poços. Anomalias magnéticas observadas (pontos) e calculadas (linha) reduzidas ao polo (RTP - A), anomalias gravimétricas residuais observadas (pontos)



Figura 14 – Modelagem conjunta final 2D gravimétrica. Parte superior indicando gráfico que exibe a sobreposição das curvas da anomalia gravimétrica residual observada e calculada; Região intermediária apresenta a transecta A A', incluindo prismas vertica



Figura 15 – Modelagem conjunta final 2D magnética. Parte superior indicando gráfico que exibe a sobreposição das curvas da anomalia magnética residual observada e calculada; Região intermediária apresenta a transecta A A', incluindo prismas verticais jus

CÓDIGO: ET0381

AUTOR: MARIA CLARA DA SILVA

ORIENTADOR: BRUNO LEONARDO CANTO MARTINS

TÍTULO: Determinação de parâmetros atmosféricos do aglomerado NGC 2925 com a ferramenta AutoTurbo.

Resumo

Para que seja possível aproveitar as novas ferramentas tecnológicas aplicadas à Astrofísica, é fundamental compreender os conceitos teóricos da Astrofísica Estelar e reconhecer o potencial dos espectros estelares, que contêm informações essenciais para a análise das atmosferas das estrelas. Nesse contexto, esta pesquisa propõe a determinação de parâmetros atmosféricos fundamentais, como temperatura efetiva, velocidade de microturbulência, metalicidade e gravidade superficial, para um grupo de estrelas do aglomerado NGC 2925, utilizando ferramentas computacionais automatizadas e técnicas de síntese espectral.

Palavras-chave: Astrofísica; Parâmetros atmosféricos; ferramentas computacionais.

TITLE: Determination of Atmospheric Parameters of the NGC 2925 Cluster Using the AutoTurbo Tool.

Abstract

To make effective use of new technological tools applied to Astrophysics, it is essential to understand the theoretical concepts of Stellar Astrophysics and recognize the potential of stellar spectra, which contain essential information for the analysis of stellar atmospheres. In this context, this research aims to determine fundamental atmospheric parameters, such as effective temperature, microturbulence velocity, metallicity, and surface gravity, for a group of stars in the NGC 2925 cluster, using automated computational tools and spectral synthesis techniques.

Keywords: Astrophysics; Atmospheric parameters; Computational tools.

Introdução

Atualmente, graças às novas tecnologias, podemos estudar o interior de uma estrela que está a trilhões de quilômetros de distância através de uma tela de computador. Analisar a abundância química estelar nos permite montar o quebra-cabeça sideral de sua existência, revelando não só o seu passado, mas também informações cruciais sobre o seu futuro.

Para que esse estudo seja possível, é necessário entender com maestria a nucleossíntese. Ela consiste nas reações nucleares entre átomos mais leves que resultam na produção de elementos químicos mais pesados, como o hidrogênio, que se transforma em hélio e, a partir deste, em carbono e oxigênio. Em síntese, esse conjunto de reações funciona como uma fábrica de combustível para as estrelas e é um dos berços da criação dos diversos elementos químicos que compõem o nosso universo.

Entretanto, outra região de extrema importância é a atmosfera estelar, especialmente a fotosfera, onde se encontra uma vasta quantidade de informações cruciais. Essa importância se deve a emissão do espectro estelar visível, que é indispensável para a espectroscopia, esse método viabiliza a identificação dos elementos químicos e posteriormente a determinação de sua abundância.

Para este último passo, é necessário o uso de linhas espectrais, geradas por transições quânticas e classificadas como linhas de absorção ou emissão. No contexto deste trabalho, vale destacar que uma das características mais importantes dessas linhas é a sua intensidade. Com base nela, podemos analisar o gráfico de intensidade em função do comprimento de onda. Nele a largura de um retângulo hipotético cuja área seja igual a área da linha espectral formada por um elemento qualquer é denominada largura equivalente (LE). Por fim, ao aplicarmos o cálculo da largura equivalente nas linhas de ferro neutro (Fe I) e ionizado (Fe II), devido a sua alta abundância e facilidade em ser observado no espectro visível, para obtermos os parâmetros estelares necessários para a nossa análise.

Metodologia

Para realização dos estudos de abundância química estelar, foi necessário primeiramente a criação de um modelo sintético de atmosfera, que foi responsável por descrever como determinados parâmetros físicos variam com a profundidade das camadas mais externas de uma estrela. Neste trabalho, foram utilizados os modelos de nova geração MARCS (Gustafsson et al. 2007). Em seguida, as larguras equivalentes das linhas espectrais de Fe I e Fe II foram medidas por meio do ajuste de um perfil gaussiano ao perfil de cada linha, utilizando a ferramenta auxiliar DAOSPEC (Stetson & Pancino 2004).

Após rodar os códigos e obter todas as larguras equivalentes e especificar os modelos MARCS, os parâmetros atmosféricos, sendo eles a temperatura efetiva, a velocidade de microturbulência, a gravidade superficial e a metalicidade, foram determinados a partir

da transferência dos dados para o software principal, Autoturbo, desenvolvido por Canto Martins.

O funcionamento do programa baseia-se no cálculo de modelos de atmosfera e na determinação das abundâncias das linhas de Fe I e Fe II. O objetivo principal do software é calcular um modelo de atmosfera e executar uma rotina capaz de determinar as abundâncias de Fe I e Fe II com base nos parâmetros de entrada. Dessa forma, é possível estabelecer os parâmetros atmosféricos que melhor descrevem as características observadas no espectro estelar.

Entre esses parâmetros, a temperatura efetiva desempenha um papel essencial na astrofísica estelar, pois auxilia na definição da localização das estrelas no diagrama Hertzsprung-Russell (diagrama HR), independentemente de sua fase evolutiva. O mecanismo para o cálculo da temperatura efetiva envolve a análise de 92 linhas de Fe I, permitindo estabelecer um equilíbrio de excitação entre essas linhas, considerando que o Fe I apresenta um maior número de linhas em um espectro observado.

A velocidade de microturbulência é a responsável por explicar um alargamento adicional presente nas linhas espectrais, esse efeito retarda a saturação das linhas moderadamente intensas, influenciando de forma direta as medidas de suas larguras equivalentes. Para determinar esse parâmetro é fundamental que as abundâncias de Fe I sejam equivalentes para linhas fracas, moderadas e intensas.

A metalicidade é um parâmetro quantitativo relacionado aos elementos químicos presentes em uma estrela, com exceção do hidrogênio e do hélio. Ela também pode ser determinada a partir de uma regressão linear obtida das diferentes abundâncias químicas de Fe I.

Por fim, a gravidade superficial é determinada por meio do equilíbrio de ionização entre as linhas de Fe I e Fe II. Esse equilíbrio permite estabelecer a relação entre as abundâncias dos dois estados de ionização do ferro e por consequência obter o valor da gravidade superficial que melhor representa a atmosfera estelar analisada.

Resultados e Discussões

Após determinar os parâmetros de entrada e inseri-los no Autoturbo, foi possível estabelecer os modelos atmosféricos necessários para o estudo das abundâncias de Fe I e Fe II. O programa gerou os dados apresentados na tabela abaixo, referentes a duas estrelas pertencentes ao aglomerado aberto NGC 2925, localizado a uma distância de 751,623 pc (~2.451,47 anos-luz).

A partir dos resultados é possível comentar que os valores de temperatura efetiva (Tef) e gravidade superficial (log g) estão em concordância com a literatura no que diz respeito ao estágio evolutivo dessas estrelas e as suas posições no diagrama HR. Ao calcular a média da metalicidade, obtivemos um valor de aproximadamente -0,067 dex, com um erro médio associado de 0,06 dex. Esse resultado é relativamente próximo do valor teórico

fornecido pela plataforma SIMBAD, de -0,042 dex. Essa análise sugere que os procedimentos adotados neste relatório apresentam resultados suficientemente coerentes com a literatura, tendo em vista que utilizamos somente duas estrelas evoluídas do aglomerado.

Conclusão

A construção deste trabalho proporcionou uma ampla aquisição de conhecimento na área de astrofísica estelar e astrofísica computacional, especialmente no que diz respeito a aplicação da técnica de síntese espectral. Essa técnica foi utilizada previamente por Canto Martins (2007) junto com o restante da metodologia. E é por meio da comparação entre espectros sintéticos e observacionais que conseguimos obter uma melhor compreensão das características e da evolução estelar.

Referências

1. Alvarez, R., & Plez, B. 1998, A&A, 330, 1109;

2. Canto Martins, B. L., Lebre, A., de Laverny, P. et al. 2006, A&A, 451, 993;

3. Canto Martins 2007, Tese de Doutorado;

4. Canto Martins, B. L., Do Nascimento, J. D., de Medeiros, J. R. et al. 2007, IJMPD, 16, 391;

5. Canto Martins, B. L., Lebre, A., Palácios, A. et al. 2011, A&A, 527, 94;

6. da Silva, L., Girardi, L., Pasquini, L., et al. 2006, A&A, 458, 609;

7. Fuhrmann, K., Pfeiffer, M. J., Bernkopf, J. 1997, A&A, 326, 1081;

8. Gonzales, G. & Lambert, D. L. 1996, AJ, 111, 424;

9. Gonzales, G., Laws, C., Tyagi, S., Reddy, B. E. 2001, AJ, 121, 432;

10. Gustafsson, B., Edvardsson, B., Eriksson, K. et al. 2008, A&A, 486, 951;

11. Hinkle, K., Wallace, L., Valenti, J., Harmer, D. 2000, Visible and Near Infrared Atlas of the Arcturus Spectrum 3727-9300Å (San Francisco: ASP Publisher);

12. Pancino & Stetson 2004;

13. Prochaska et al. 2000, AJ, 120, 2513;

14. Randich, S., Sestito, P., Primas, F., Pallavicini, R., Pasquini, L. 2006, A&A, 450, 557;

15. Sato, B., Ando, H., Kambe, E., et al. 2003, Apj, 597, L157;

16. Santos, N. C., Israelian, G., Mayor, M. 2004, A&A, 415, 1153;

17. Tautvaisiene, G., Edvardsson, B., Tuominen, I., Ilyin, I. 2000, A&A, 360, 499.

CÓDIGO: ET0418

AUTOR: ANNA CLARA PETERSEN BATISTA

ORIENTADOR: BRUNO RICARDO DE CARVALHO

TÍTULO: Investigação de Defeitos e Suas Implicações no Grafeno Dopado com Boro Através da Espectroscopia Raman

Resumo

Neste trabalho, investigaram-se as propriedades vibracionais do grafeno dopado com boro por meio de espectroscopia Raman. Amostras monocamada foram obtidas por esfoliação mecânica a partir de grafite tratado termicamente com ácido bórico e transferidas para substratos de SiO2/Si. A resposta espectral foi analisada sob duas energias de excitação (2,33 eV e 1,96 eV) em regiões com diferentes distâncias médias entre defeitos (LD = 8,20 nm e LD = 5,05 nm). Os espectros revelaram uma modulação na intensidade relativa das bandas características (D, G, D' e 2D), confirmando a incorporação de defeitos associados ao boro e a sensibilidade da técnica na avaliação estrutural de materiais bidimensionais dopados.

Palavras-chave: Grafeno; Boro; Espectroscopia Raman; Defeitos.

TITLE: Study of Raman Spectroscopy in Boron-Doped Graphene

Abstract

In this work, the vibrational properties of boron-doped graphene were investigated using Raman spectroscopy. Monolayer samples were obtained via mechanical exfoliation from graphite thermally treated with boric acid and deposited onto SiO2/Si substrates. The spectral response was analyzed under two excitation energies (2.33 eV and 1.96 eV) across regions with distinct average defect distances (LD = 8.20 nm and LD = 5.05 nm). The spectra exhibited clear modulation in the relative intensities of the characteristic Raman bands (D, G, D', and 2D), confirming boron-induced defect incorporation and highlighting the sensitivity of Raman spectroscopy for structural evaluation in doped 2D materials.

Keywords: Graphene; Boron; Raman Spectroscopy; Defects

Introdução

O estudo de materiais 2D tem sido tema de grande interesse graças às suas propriedades físicas que surgem quando o material tem a espessura de um átomo [3]. Entre esses

materiais, o grafeno se destaca por ter principalmente grande flexibilidade e robustez, além de alta condutividade elétrica [2], características essas que permitem que o grafeno seja usado em dispositivos eletrônicos, sensores e até adicionado a outros materiais para aumentar sua resistência.

Por conta de sua natureza bidimensional, as propriedades eletrônicas e vibracionais são altamente sensíveis a pequenas perturbações. Assim, modificações como dopagem química, defeitos estruturais ou deformações mecânicas [3] podem provocar alterações na posição, intensidade ou largura das bandas observadas no espectro Raman. Essa elevada sensibilidade faz da espectroscopia Raman uma das principais técnicas para investigar a qualidade estrutural do grafeno e os efeitos causados pela dopagem [3].

Metodologia

Para a obtenção da amostra dopada, flocos de grafite foram misturados com ácido bórico (H_3BO_3) e submetidos a um tratamento térmico em forno tubular sob atmosfera de argônio, em colaboração com os grupos da Coreia e do Japão.

O material foi aquecido a 2400 °C por 30 minutos e, após o resfriamento, realizou-se a esfoliação mecânica, como mostrado na Figura 1(a). Após a esfoliação, foram obtidos flocos de grafeno mostrados na Figura 1(b), que posteriormente foram colocados em substratos de silício, conforme apresentados na Figura 1(c). Em seguida, foram identificadas amostras de grafeno monocamada por microscopia óptica e adquiridos espectros Raman em regiões com diferentes densidades de defeitos, destacadas na Figura 1(d), utilizando lasers com variadas intensidades. Entre os comprimentos de onda empregados, 2,33 eV e 1,96 eV apresentaram os melhores resultados.

Na Figura 1(d), destacam-se duas regiões de interesse, identificadas por LD = 8,20 nm e LD = 5,05 nm. Esses valores correspondem à distância média entre os defeitos, portanto, quanto menor o valor de LD, maior é a densidade de defeitos presentes na rede.

Resultados e Discussões

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a influência da densidade de defeitos e da energia de excitação nas propriedades vibracionais do grafeno dopado com boro. A Figura 2 apresenta os espectros Raman obtidos para regiões com LD = 8,20 nm e LD = 5,05 nm, utilizando lasers com energias de excitação de 2,33 eV e 1,96 eV, respectivamente.

Conforme observado na Figura 2 (a) e (b), todos os espectros apresentam as bandas características do grafeno: D, G e 2D (ou G') [2]. Entretanto, diferenças significativas são

observadas entre as regiões analisadas, principalmente nas bandas D e 2D, refletindo a influência da densidade de defeitos e da energia de excitação empregada.

A amostra representada em vermelho apresentou maior intensidade da banda D, indicando maior quantidade de defeitos estruturais. Por outro lado, a amostra representada em azul dispôs de menor intensidade da banda D, como foi esperado, uma vez que a região com LD = 5,05 nm possui mais defeitos quando comparada à região com LD = 8,20 nm. Além disso, os espectros obtidos com o laser de 2,33 eV apresentaram maior intensidade e definição em comparação àqueles obtidos utilizando laser de 1,96 eV. Apesar das diferenças na concentração de defeitos e na intensidade das bandas, ambas as amostras preservaram as características típicas do grafeno, evidenciadas pela banda G e 2D.

Conclusão

A espectroscopia Raman mostrou-se altamente eficaz na caracterização do grafeno dopado com boro, permitindo correlacionar a densidade de defeitos (LD) e a energia de excitação com as intensidades das bandas D, G, D' e 2D. Observou-se maior intensidade da banda D na região com menor LD (5,05 nm), refletindo a maior densidade de defeitos decorrente da dopagem, com melhor razão sinal-ruído sob excitação de 2,33 eV. As variações na banda 2D e o comportamento da banda D' apontam para a necessidade de estudos complementares com mapeamento espacial e análise multifrequencial de linhas laser adicionais para detalhar os mecanismos de espalhamento envolvidos.

Referências

[1] MEDEIROS, F. M. P. Espectroscopia Raman em poucas camadas de MoTe2. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

[2] LEITE, V. M. L. Estudo de elétrons e fônons em grafeno via espectroscopia Raman. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

[3] FUJISAWA, K. et al. A Universal Raman Spectroscopic Framework for Defect Quantification in Mono-to-Multilayer Graphenic Materials: The Graphene Atlas, 2025. arXiv:2503.12459, 2025.

Anexos



Figura 1 (a)



Figura 1 (b)



Figura 1 (c)



Figura 1 (d)



Figura 2 (a)



Figura 2 (b)

CÓDIGO: ET0422

AUTOR: KAUET ADRIEL DE LIMA SILVA

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Aplicação de algoritmos baseados em DD-SIMCA em imagens digitais para amostras de cervejas contaminadas com metanol.

Resumo

Este relatório apresenta os resultados do projeto de Iniciação Científica desenvolvido no âmbito do programa PIBIC/CNPq durante o período de 2025-2026. O objetivo principal do estudo consistiu em investigar e aplicar técnicas para analisar e identificar a presença de metanol em cervejas comerciais e possíveis contaminações por variações na produção ou adulterações. Foi utilizada a ferramenta DD-SIMCA para diferenciar as amostras contaminadas, o que demonstrou resultados promissores para contaminações entre 0,1% até 1% em uma proporção de volume de metanol diluído em amostras de cervejas comerciais.

Palavras-chave: DD-SIMCA; Cerveja; Metanol; padrão comercial; PIBIC.

TITLE: Application of DD-SIMCA-Based Algorithms to Digital Images of Beer Samples Contaminated with Methanol

Abstract

This report presents the results of the Scientific Initiation project developed within the PIBIC/CNPq program during the 2025–2026 period. The main objective of the study was to investigate and apply techniques to analyze and identify the presence of methanol in commercial beers and possible contamination due to variations in production or adulteration. The DD-SIMCA tool was used to differentiate the contaminated samples, which demonstrated promising results for contamination levels ranging from 0.1% to 1% in a volume proportion of methanol diluted in commercial beer samples.

Keywords: DD-SIMCA; Beer; Methanol; Commercial Standard; PIBIC.

Introdução

O controle da qualidade de bebidas alcoólicas representa um desafio crescente, especialmente diante dos riscos associados à adulteração e à contaminação desses produtos. No segundo semestre de 2025, casos envolvendo bebidas destiladas adulteradas evidenciaram a importância do desenvolvimento e da aplicação de métodos analíticos capazes de identificar possíveis contaminantes. Embora os casos de adulteração por metanol tenham recebido maior atenção em bebidas destiladas, a avaliação da qualidade de bebidas fermentadas, como a cerveja, também é relevante, considerando as diferentes etapas envolvidas em sua produção, armazenamento e consumo.

A presença de metanol em bebidas alcoólicas pode representar um risco à saúde humana, uma vez que sua ingestão pode provocar efeitos tóxicos. Dessa forma, torna-se importante o desenvolvimento de métodos que possibilitem a identificação de possíveis contaminações e contribuam para o controle da qualidade desses produtos. Nesse contexto, métodos analíticos de menor custo e que possam ser associados a ferramentas quimiométricas apresentam potencial para auxiliar na avaliação de amostras comerciais.

Neste trabalho, foi utilizado um procedimento baseado em reações químicas destinadas à transformação e à identificação indireta dos compostos de interesse. O procedimento envolve etapas de reação química que promovem a formação de produtos capazes de alterar as características ópticas da amostra. A resposta obtida foi avaliada por meio da turbidez, permitindo relacionar as alterações observadas nas amostras com diferentes níveis de contaminação por metanol.

A turbidez corresponde à alteração da transparência de um líquido provocada pela presença de partículas ou materiais que promovem o espalhamento da luz. Assim, quanto maior a quantidade de material capaz de dispersar a radiação luminosa, maior será a turbidez observada na amostra. Neste estudo, essa propriedade foi utilizada como uma resposta analítica para auxiliar na diferenciação entre amostras de cerveja comerciais e amostras submetidas à contaminação controlada.

Para a interpretação dos dados obtidos, foram empregadas ferramentas quimiométricas, com destaque para a Análise de Componentes Principais (PCA) e o método Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA). A PCA é uma técnica de análise multivariada utilizada para redução de dimensionalidade e exploração da estrutura dos dados, permitindo representar um conjunto de variáveis por meio de um número reduzido de componentes principais (PCs). Dessa forma, a técnica possibilita observar padrões de variabilidade e diferenças entre as amostras.

Além da PCA clássica, foi considerada a utilização da PCA robusta, uma abordagem destinada a reduzir a influência de valores discrepantes (outliers) na construção do modelo. Essa característica é particularmente relevante em conjuntos de dados experimentais nos quais podem ocorrer variações inesperadas entre as amostras ou erros durante a aquisição dos dados.

O DD-SIMCA é um método de classificação de uma única classe (One-Class Classifier, OCC) baseado na modelagem da classe-alvo. Diferentemente de métodos de classificação que necessitam do conhecimento prévio de todas as classes para estabelecer uma fronteira de decisão, o DD-SIMCA constrói um modelo a partir de amostras consideradas representativas da classe de interesse e estabelece limites para determinar se novas amostras apresentam características compatíveis com essa classe.

Nesse contexto, a aplicação conjunta do procedimento químico, da avaliação da turbidez e das ferramentas quimiométricas possibilita investigar a diferenciação entre amostras comerciais de cerveja e amostras submetidas a diferentes níveis de contaminação por metanol. Assim, o estudo busca contribuir para o desenvolvimento e avaliação de uma abordagem analítica de menor custo, utilizando a quimiometria como ferramenta para auxiliar na identificação e classificação de amostras contaminadas.

Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas complementares:

Coleta e Tratamento de Dados: Foi realizada a aquisição de 26 amostras comerciais de uma mesma marca de cerveja, provenientes de lotes distintos, adquiridas em 8 estabelecimentos diferentes e em datas variadas. Alíquotas de 100 mL de cada cerveja passaram por remoção do gás carbônico utilizando um ultrassom de bancada.

Contaminação controlada: Foram retirados 5 mL da amostra comercial sem contaminação, alíquotas para o grupo de calibração de cerveja pura, e em seguida foram preparadas as soluções contaminadas com volumes de metanol, sendo as contaminações em 0,1%,0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9% e 1,0% de metanal (v/v).

Promoção das reações: As amostras foram isoladas em tubos de ensaio com 5mL de cada concentração e rotulados para saber qual amostras, contaminação presente e lotes, para rastrear a qual lote cada amostra pertence. Em seguida foi promovida a reação de oxidação do metanol e do etanol para formaldeído e acetaldeído respectivamente, ao adicionar 2,5 mL de permanganato de potássio (KMnO4 - 0,1 M) em cada tubo:

1º) metanol : $5\ H3COH + 4\ KMnO4 + 12\ H+ \rightarrow 5\ H2CO + 4\ Mn2+ + 4\ K+ + 11\ H2O + 5/2\ O2$

2º) etanol : $5\ H3CCH2OH + 4\ KMnO4 + 12\ H+ \rightarrow 5\ H3CCHO + 4\ Mn2+ + 4\ K+ + 11\ H2O + 5/2\ O2$

após 5 minutos foi adicionado 2,5 mL de ácido cloridrico (HCl - 1,0 M), este promove a reação de condensação nucleofílica com as proteínas presentes na cerveja e transformando o acetaldeído novamente para etanol em meio ácido, ao mesmo tempo será formado um coágulo proveniente da reação condensação fenol-formaldeído com os polifenois, por fim são colocadas 5 gotas de bissulfato de sodio (NaHSO3 - 10% (m/V), este que gera o processo de clarificação possibilitando extrair a solução sem o coágulo.

3º) $R1\text{-}NH_2 + H_2CO + H_2N\text{-}R2 \rightarrow R1\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}HN\text{-}R2 + H_2O$

4º) $R1\text{-}C_6H_4OH + H_2CO + HOC_6H_4\text{-}R2 \rightarrow R1\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}CH_2\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}R2 + H_2O$

5º) $2\ KMnO_4 + 5\ NaHSO_3 + HCl \rightarrow 2\ MnCl_2 + 4\ KCl + 3\ NaHSO_4 + 3H_2O$

Relacionando com a turbidez: utilizando um equipamento Turbifluorímetro – AFTM, desenvolvido pelo Prof. Dr. Carlos, da UFRN – Polo Mossoró, foi realizada a aquisição das imagens das amostras, sendo obtidas 9 réplicas de imagem para cada amostra, totalizando 2574 imagens. As amostras comerciais sem contaminação foram destinadas ao grupo de calibração, enquanto as amostras submetidas às diferentes concentrações de metanol foram utilizadas no grupo de predição.

Após a aquisição, as imagens foram submetidas a um processo de tratamento e seleção de variáveis utilizando o MATLAB R2024b (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA) e a toolbox Adriano Seleção de Variáveis, desenvolvida em ambiente MATLAB por Gomes (2012). Inicialmente, os dados foram organizados em uma matriz, na qual as linhas correspondem às medições das amostras e as colunas às variáveis obtidas a partir das imagens. As réplicas foram organizadas em grupos de três imagens correspondentes à mesma amostra, sendo calculada a média de cada grupo de três réplicas. Esse procedimento teve como finalidade obter uma medida representativa de cada amostra e reduzir a influência de variações entre as réplicas obtidas durante a aquisição.

Em seguida, foi realizada uma avaliação das variáveis presentes na matriz de dados. As variáveis que apresentaram valores iguais a zero em todas as amostras foram identificadas e removidas, uma vez que não apresentavam variação e, consequentemente, não contribuíam para a diferenciação das amostras durante a modelagem quimiométrica. Após essa etapa, foram verificadas as imagens e os dados obtidos, sendo retiradas aquelas que apresentaram erros ou incompatibilidades durante a aquisição e, posteriormente, avaliados os possíveis outliers presentes no conjunto de predição.

Após o pré-processamento, os dados resultantes foram organizados para a etapa de modelagem, mantendo-se a separação entre as amostras utilizadas para a construção do modelo e aquelas destinadas à avaliação da capacidade de classificação.

Modelagem Computacional: os dados pré-processados foram utilizados na construção dos modelos quimiométricos empregando o algoritmo DD-SIMCA (Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy). As amostras foram organizadas em uma abordagem de classificação de classe única, considerando as amostras comerciais sem contaminação como classe de referência (controle) e as amostras submetidas à contaminação controlada como classe de avaliação (caso). O modelo foi utilizado para verificar a capacidade de diferenciação entre as amostras pertencentes à classe de referência e aquelas que apresentavam diferentes níveis de contaminação por metanol.

Obtenção dos resultados: após a construção dos modelos DD-SIMCA, foram obtidos os respectivos scores e parâmetros de classificação. Os resultados foram analisados e comparados com o objetivo de avaliar a capacidade do modelo em diferenciar as

amostras comerciais sem contaminação das amostras submetidas à contaminação controlada por metanol.

Resultados e Discussões

A aplicação do algoritmo quimiométrico DD-SIMCA demonstrou eficácia na classificação de classe única (One-Class Classification - OCC). Como destacado por Morais Filho et al. (2026), métodos baseados em OCC são ideais para problemas de autenticidade e triagem, pois modelam apenas a classe de interesse (cervejas comerciais sem alterações) sem a necessidade de caracterizar previamente todos os possíveis contaminantes. Além disso, o uso do dispositivo AFTM-LED acoplado à análise de imagens digitais, consolida a viabilidade de uma ferramenta portátil e de rápida resposta.

Embora as ferramentas de PCA (clássica e robusta) apresentam limitações para concentrações abaixo de 0,4% v/v, a capacidade de detecção a partir de 0,4% v/v atende às necessidades de segurança alimentar quando correlacionada ao consumo médio diário/semanal do produto (1 a 2 L) demonstrado na tabela 1, no qual teores nessa faixa já representam risco de toxicidade grave, possibilitando evitar a casos graves comoos do ano de 2025.

A PCA clássica demonstrou melhores resultados, retirando todas as amostras abaixo do limite de detecção, a ferramenta conseguiu classificar corretamente 30 amostras de 47 amostras totais, em comparação a PCA robusta que conseguiu classificar 28 amostras corretamente, evidenciado nas figuras 1 e 2 .

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o consumo de apenas 3 mL de metanol já pode causar cegueira irreversível, evidencia o impacto dessa contaminação, já que até uma contaminação mais leve analisada pode gerar prejuízos graves quando consumido um volume médio de uma semana. Conclui-se, portanto, que a combinação do método empregado com instrumentação portátil e quimiometria multivariada representa uma ferramenta promissora para o controle de qualidade e a garantia da segurança sanitária.

Mas ainda não pode ser comparado ao método ouro, Cromatografia gasosa, que apesar de possuir um erro analitico menor que 5%, o mesmo possui alto custo monetário, exigência de profissionais especializados e muito tempo para que seja realizada uma única análise, aproximadamente 1 hora até o resultado. Já o método proposto possibilita menor custo para realizar a análise, e pouco tempo para determinar a presença de metanol na cerveja.

Conclusão

O presente trabalho demonstrou a viabilidade da aplicação do algoritmo DD-SIMCA aliado ao processamento de imagens obtidas via AFTM-LED como uma alternativa simples, rápida e de baixo custo para a detecção de metanol em cervejas comerciais. Quando comparada à cromatografia gasosa, a metodologia desenvolvida destaca-se pela drástica redução nos custos de equipamento, manutenção e reagentes e mão de obra, permitindo sua aplicação como uma ferramenta de triagem rápida e acessível.

Os modelos quimiométricos foram capazes de classificar corretamente as amostras com níveis de contaminação médias e elevadas que trariam riscos à saúde pública (0,4% a 1,0% v/v). Conclui-se, portanto, que a integração do procedimento químico de turbidez, instrumentação portátil e quimiometria multivariada representa uma solução promissora para o controle de qualidade e a garantia da segurança alimentar no setor cervejeiro, ressaltando que ainda possui potencial de aprimoramento podendo viabilizar detecção de contaminações de menor volume no futuro e garantindo a segurança para a saúde pública detectando contaminações em casos de crimes e garantindo a qualidade de das cervejas produzidas na indústria.

Referências

GOMES, Adriano de Araújo. MATLAB Graphical User Interface for Chemometrics and Variable Selection [Software/Rotina em MATLAB]. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2012.

LIMA, Carlos Monteiro de; MORAIS FILHO, José Rodrigues de; SILVA, Kauet Adriel de Lima; NASCIMENTO, Ayrton Lucas Firmino do; LIMA, Kassio Michell Gomes de. Authentication of Brazilian beers using UV-Vis spectroscopy and DD-SIMCA modelling. Food Control, 2026. Submetido para publicação.

LIMA, Carlos Monteiro de; SIQUEIRA, Raphael; DOOLAN, Jefferson; LIMA, Kássio Michell Gomes de. Aparelho Fluorímetro e Turbidímetro com excitação por led e detecção baseada em imagens digitais (AFTM-LED). Depósito de Patente: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), 2025.

SHEN, Guan-Ming et al. Management and Prognosis of Acute Emamectin Benzoate Poisoning in a Human. Toxicology Reports, v. 13, art. 101744, 2024. DOI:https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.101744.

LACHENMEIER, Dirk W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. Food Chemistry, v. 101, n. 2, p. 825–832, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.12.032. Disponível em:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606000082. Acesso em: 25 ago. 2026.

Li, C., Wang, W., Mu, Y. et al. Propriedades estruturais e mecanismo de copolicondensação da resina fenol-formaldeído modificada com tanino de Valonea. J Polym Environ 26 , 1297–1309 (2018). https://doi.org/10.1007/s10924-017-1008-3

Anexos



(Figura 1: plots da PCA clássico para as amostras de calibração e predição)



(Figura 2: plots da PCA robusto para as amostras de calibração e predição)



(tabela 1: tabela de volume de metanol de acordo com o volume de cerveja consumida)

CÓDIGO: ET0456

AUTOR: MARYANNA PACHECO SANTOS

ORIENTADOR: ANA CRISTINA FACUNDO DE BRITO PONTES

TÍTULO: ELETRODO MODIFICADO (BASES DE SCHIFF-NÍQUEL) PARA IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Resumo

A quitosana é um polissacarídeo de origem animal, biodegradável e obtido de fonte renovável. É um material versátil, que pode sofrer modificações, como a formação de uma base de Schiff, possibilitando complexos estaveis com metais de transição. A obtenção desse novo material objetiva identificar a presença de ácido ascórbico, composto relacionado a problemas de saúde.

Atualmente, existem técnicas para a identificação, entretanto, apresentam limitações e elevado custo. Neste estudo, caracterizou-se uma BS formada pela reação da quitosana com o salicilaldeído, e seu complexo de coordenação com o níquel. A espectroscopia UV-Visível (realizada em tampão pH 5,5) identificou bandas em: 255 nm e 325 nm, relacionadas à transição eletrônica $\prod \rightarrow \prod^*$ no anel aromático do aldeído, e à formação da ligação C=N da BS, no FTIR, observou-se a banda de estiramento imina (C=N) em 1635 cm-1 e do anel aromático do aldeído em 1591 cm-1. A coordenação metálica foi comprovada pelos deslocamentos dessas bandas.

Análises termicas indicaram que a quitosana possui uma estabilidade térmica maior que a BS, após a coordenação com o níquel, esse grau de estabilidade aumentou em relação à quitosana. A difração de raios X de pó analisou a estrutura cristalina e calculamos então seus índices de cristalinidade: QP (58,3) > BS (74,3) > Ni-BS (52,4). Por fim, testes eletroquímicos por voltametria ciclica em solução tampão de fosfato pH 5,5 e 7,4, comprovam que o efeito mais pronunciado ocorreu em tampão pH 5,5.

Palavras-chave: Eletrodos modificados, bases de Schiff, quitosana.

TITLE: NICKEL-SCHIFF BASE MODIFIED ELECTRODE FOR ASCORBIC ACID DETECTION

Abstract

Chitosan is a biodegradable and renewable animal-derived polysaccharide. This versatile material can be modified into a Schiff base (SB), enabling stable transition metal complexes. This new material aims to detect ascorbic acid, a compound linked to health issues, overcoming the limitations and high costs of current techniques.

Here, an SB formed by reacting chitosan with salicylaldehyde, and its nickel coordination complex, were characterized. UV-Vis spectroscopy (pH 5.5 buffer) showed bands at 255 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the aldehyde aromatic ring) and 325 nm (SB C=N bond formation). FTIR revealed the imine (C=N) stretch at 1635 cm^{-1} and the aldehyde aromatic ring at 1591 cm^{-1}. Band shifts confirmed metallic coordination.

Thermal analyses showed chitosan has higher thermal stability than the SB; upon nickel coordination, this stability surpassed that of chitosan. Powder X-ray diffraction yielded the crystallinity indices: QP (58.3) > SB (74.3) > Ni-SB (52.4). Finally, cyclic voltammetry in phosphate buffers (pH 5.5 and 7.4) confirmed the most pronounced effect at pH 5.5.

Keywords: Modified electrodes, Schiff bases, chitosan.

Introdução

A quitosana é derivada da quitina, obtida através da reação de desacetilação, formada quase que em sua totalidade por unidades de 2-acetamino-2-desoxi-D-glicopiranose unidas por ligações β(1→4) glicosídicas, além de ser um polissacarídeo que não apresenta toxicidade, é biodegradável, biocompatível e obtido de fonte natural (BARAN, T; MENTES, A; ARSLAN,H., 2015), (ZHAO, D. et al 2018).

Uma das vantagens daquitosana é a capacidade de sofrer vários tipos de reações de modificações devido a presença de grupamentos amino e hidroxila na sua estrutura (ZHAO, D. et al., 2018). Uma destas modificações é a formação de uma base de Schiff (BS), reação que ocorre entre o grupo amino da quitosana com o carbonila de um aldeído ou uma cetona. As bases de Schiff são caracterizadas por uma ligação dupla carbono-nitrogênio (C=N) formadas a partir da condensação de uma amina primária com um grupo carbonila(ANTONY. et al., 2013); (GOMES, J. F. 2000); (GUINESI, L.

S.: CAVALHEIRO, É. T. G. 2006); (HASSAN. et al 2013); (SHI. et al., 2013); (WANG. et al., 2012).

As bases de Schiff representam uma classe importante de ligantes na química de coordenação, uma vez que possibilitam a formação de compostos de coordenação com vários metais e em diferentes estados de oxidação. Estudos de síntese e caracterização deste novo material têm sido relatados na literatura com diversas aplicações, como por exemplo, atividades biológicas (FERREIRA, A. P. G.; MOERSCHBACHER, B. M.; CARVALHEIRO, E. T. G. 2019); (DE ARAÚJO, E. R.; CARVALHEIRO, E. T. G. 2017); e propriedades eletroquímicas (SISOLÁKOVÁ et al 2011); (SAGHAFAROUSH, L. et al., 2020); (PONTES, A. C. F. et al., 2023).

O aldeído utilizado neste trabalho para a formação da BS com a quitosana é o salicilaldeído, um aldeído que a temperatura ambiente encontra-se no estado líquido, apresentando um aspecto oleoso. É um é um intermediário importante na síntese de vários compostos, por exemplo, a cumarina e o catecol. Além disso, é utilizado na indústria farmacêutica. A literatura reporta estudos para a formação de compostos de coordenação obtidos a partir da base de Schiff (Quitosana e salicilaldeído) com Zn, Cu e Ni para atividade biológica (DE ARAÚJO, E. R.; CARVALHEIRO, E. T. G. 2017). Estudo de compostos de coordenação formados através da BS (quitosana e orto-vanilina) tendo como metal o cobre foi utilizado como eletrodo modificado para a determinação de nitrito (PONTES, A. C. F. et al 2023).

Metodologia

Os reagentes utilizados na síntese e na reação de coordenação da base com o metal estão listados na tabela 1.

2.1 Método de purificação da quitosana

A purificação foi realizada por duas vezes a fim de garantir o máximo de pureza do biopolímero. O procedimento de purificação da quitosana comercial teve como base a metodologia descrita por Campana-Filho e Signini (1998) na qual ocorre a dissolução da quitosana comercial em uma solução de ácido acético com concentração 2% . À essa solução, adicionou-se acetato de sódio mantendo-a sob agitação constante durante 24 horas. A solução resultante foi filtrada em funil de placa porosa e precipitada com álcool etílico absoluto sob agitação. O precipitado foi lavado duas vezes com álcool etílico absoluto e por último, com acetona. O precipitado obtido então foi transferido para um almofariz onde foi macerado com um pistilo na presença de aquecimento até aproximadamente 60°C. O rendimento da purificação da quitosana foi de 69%.

2.2- Procedimento de Síntese da base de Schiff

A base de Schiff (BS) foi sintetizada conforme metodologia descrita na literatura (JAGADISH, R. S et al., 2012), com adaptações. Inicialmente, uma massa de quitosana purificada em pó foi solubilizada em uma solução de ácido acético e logo após

adicionamos o metanol e salicildeído sob agitação constante por 30 min. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para 5, e a reação foi conduzida sob agitação contínua por 24 horas a 60 °C. Seguido de filtração e lavagem com metanol.Seu rendimento foi de 68%.

2.3-Procedimento de Síntese do Complexo base de schiff e seu metal níquel

A síntese do composto de coordenação foi realizada conforme a literatura (CAVALCANTE et al., 2016).Em um balão de fundo redondo, foram adicionados etanol aquecido a 40 °C, a base de Schiff previamente preparada e 2,2 mmol de acetato de sódio trihidratado. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento por 20 min, em sistema de refluxo. Em seguida, adicionou-se 0,5 g do sal metálico (Ni). Após essa etapa, a mistura permaneceu sob refluxo por 8 h. Posteriormente, foi resfriada em refrigerador por 12 h. O precipitado formado foi filtrado, lavado com metanol e armazenado em dessecador até sua completa secagem. O rendimento para a BS-Ni foi de 68%.

2.4- Procedimento de preparação do eletrodo de trabalho

Foram misturados determinada massa de grafite em pó e do complexo de níquel formado a partir da base de Schiff (BS-Ni) conforme proporções indicadas na Tabela 2, em um almofariz, onde foram misturados até a obtenção de um pó homogêneo. Em seguida, adicionou- se um volume fixo (0,2 mL) de óleo mineral (Nujol®) e o sistema foi homogeneizado utilizando bastão de vidro e posteriormente uma espátula. A pasta foi introduzida e compactada na extremidade do eletrodo, consistindo em um tubo de vidro com diâmetro de 0,3 cm, contendo contato elétrico. Esperou-se em média 24 horas para a secagem do material e a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de papel de filtro, realizando movimentos circulares, de forma a obter uma superfície mais homogênea possível. Ao final de cada análise, o eletrodo foi lavado em solução tampão fosfato 0,1 mol L-1 e pH = 5,0.

2.5 - Equipamentos utilizados:

Os espectros de absorção eletrônica foram registrados em um espectrofotômetro UV-visível, modelo Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de quartzo, com faixa de comprimento de onda de 190 a 2000 nm, usando células de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Os solventes utilizados foram tampão pH 5,5 e dimetilsulfóxido.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no estado sólido por Refletância total atenuada (ATR) em um cristal de alto índice de refração. A leitura foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho Agilent technologies modelo cry 630 FTIR. Os espectros foram registrados em transmitância, utilizando uma faixa espectral de 400 a 4.000cm-1.

Os espectros de análise térmica foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H,com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

As análises de DRX foram realizadas utilizando duas condições distintas de difração de raios X (DRX) que permitiram a varredura na faixa angular desejada de 0,5° a 90°. As medidas foram feitas em um equipamento Bruker D2Phaser, equipado com um detector

Lynxeye e utilizando radiação de cobre (CuKα, λ=1,54Å), com filtro de níquel, corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV. Na condição de alto ângulo, a faixa 2-theta foi de 10°-90°, com fenda divergente de 0,6 mm, fenda central de 1 mm, passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,2 s. Essas condições foram escolhidas para garantir uma análise abrangente da estrutura cristalina das amostras, cobrindo tanto os ângulos baixos quanto os altos, e permitindo a identificação de diferentes características cristalinas e fases presentes.

As medidas de voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ) foram realizadas em tampão fosfato 0,1 mol. L-1, pH = 5,5 e 7,4, utilizando se um potenciostato modelo Epsilon, marca Bioanalytical Systems Inc. (BASi). Foi empregada uma célula convencional de vidro com capacidade de 30 mL, provida de tampa de Teflon® com 3 orifícios à qual foram conectados três eletrodos: Ag/AgCl como de referência, um fio de platina como auxiliar e o eletrodo modificado como de trabalho.

Resultados e Discussões

3.1- Caracterização por Espectroscopia na região do UV-Visível.

A solubilidade da base de Schiff (BS) e do composto de coordenação (BS-Ni) formado foram testados em diferentes solventes e os resultados apresentados na Tabela 3. A quitosana é insolúvel ou parcialmente insolúvel em água e em solventes orgânicos, mas solúvel em ácido acético devido à protonação dos grupos -NH2 livres. A adição do salicilaldeído, originando a base de Schiff não altera o caráter hidrofílico da quitosana, como mostrado pela insolubilidade em acetona e metanol. A insolubilidade em ácido acético deve-se à redução dos grupos -NH2 livres responsáveis pela sua protonação. A adição do metal à base de Schiff dificultou ainda mais a solubilidade, observou-se apenas a solubilidade dos compostos de coordenação em tampão e DMSO.

Onde: ± É parcialmente soluvel

– É Insolúvel

+ É solúvel

A caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis foi realizada em tampão pH 5,5 e em dimetilsulfóxido (DMSO). A Figura 4 mostra os espectros obtidos para o aldeído e a base de Schiff em DMSO. Observou-se uma banda na região de 325 nm atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático do aldeído. Ao comparar este espectro eletrônico com a base de Schiff, observa-se um pequeno deslocamento desta banda (322 nm), bem como o surgimento de uma nova banda em 411 nm que deve estar relacionada a formação da ligação C=N na base de Schiff, transição π-π^*da ligação imínica (KIANFAR et al., 2010).

Devido à baixa solubilidade do complexo formado não foi possível a realização do espectro em DMSO, sendo realizado em tampão fosfato pH 5,5. A Figura 5 mostra o

espectro eletrônico da BS-Ni, identifica-se a presença de duas bandas, a primeira relacionada à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático do aldeído e a segunda a formação da ligação C=N na base de Schiff. Não foi possível identificar a banda de transição d-d para o composto de coordenação.

3.2- Caracterização pela técnica de espectroscopia na região do Infravermelho

Dando continuidade ao estudo de caracterização e com o objetivo de confirmar a modificação foi o estudo de espectroscopia na região do infravermelho. Inicialmente foi analisado o espectro vibracional na região do infravermelho do ligante salicilaldeído na região de 4000 a 400 cm-1 é apresentado na Figura 6. Ao analisar o espectro vibracional do ligante salicilaldeído é possível observar pelo menos dois picos de intensa absorção em aproximadamente 1667 e 1273 cm-1 para as frequências de estiramento (C=O) e (C-C) , respectivamente. De acordo com Pavia et al., (2013) a ligação do tipo (C=O) é um forte absorvente ao mesmo tempo que a (C=C) absorve muito menos, aparecendo em aproximadamente 1643-1619 cm-1. Os picos de 2849 e 2752 se devem ao estiramento (C-H) do anel aromático. Segundo Pavia et al., (2013) o estiramento (O-H) aparece como uma banda larga que aparece entre 3400-3300 cm-1.

A fim de comparação e identificação de modificação foi realizado o estudo da Quitosana e da Base de Schiff, Figura 7. Para a quitosana foi possível identificar os seguintes grupos de acordo com a literatura, em 3297 cm-1 é o estiramento O-H e N-H, em 1409 cm-1 o estiramento C-N da amida, da parte não desacetilada da quitosana, em 1028 cm-1 visualiza-se o estiramento C-O-C do anel glicosídico, em 1153 identifica-se bandas específicas da ligação glicosídica entre o carbono 1 e 4 das unidades monossacarídicas (THANDAPANI, G et al2017), em 1.311 cm-1 se encontra o estiramento C-N de amina pertencente à fração da molécula que passou por desacetilação (PONTES., et al 2019).

Já Para a base de schiff observamos algumas bandas, que são o estiramento imina(C=N) em 1.635 cm-1 característica da formação da sua formação e o do anel do aldeído em 1.591cm-1 (PARAJÓN-COSTA, B.S., et al 2018). As bandas referentes ao salicilaldeído ligações C-H foram identificadas na região de 2.849 e 3.752 cm-1, além das bandas 1.667 e 1.273 cm-1 para as frequências de estiramento (C=O) e (C-O), respectivamente (Pavia et al., 2013).

O comparativo dos espectros de infravermelho da base de schiff e dos compostos de coordenação obtidos são mostrados na Figura 8. Observa-se uma banda intensa na região de 3.500 cm-1 referente ao estiramento O-H presente tanto na quitosana quanto no salicilaldeído.

É possível observar a presença de bandas do salicilaldeído e da quitosana tanto na base de Schiff quanto no composto formado, Tabela 4, bem como seus deslocamentos. Observa-se que esse efeito depende do metal, o que fornece indícios de que ocorreu a coordenação do metal, uma vez que há mudanças na vizinhança dos átomos provocando pequenas mudanças nas energias para suas vibrações. Exemplo dessa mudança é o deslocamento da banda que caracteriza a formação da base de Schiff, o estiramento imina(C=N), apresenta diferentes valores.

3.3- Caracterização por técnica termoanalítica (Análise termogravimétrica).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica quantitativa que monitora a variação de massa de uma amostra à medida que a temperatura de um forno aumenta, sob um fluxo de gás inerte ou oxigênio. Para as análises realizadas foi usado uma faixa variando da temperatura ambiente até 800°C. A Figura 10 mostra a análise térmica para a quitosana.

O termograma apresenta dois eventos, o primeiro ocorre abaixo de 100°C e está relacionado a perda de água presente no material. A degradação da quitosana ocorre a partir de 250°C, atribuído à despolimerização e decomposição das unidades de sacarídeos da cadeia polimérica da quitosana. Esse perfil é característico e relatado na literatura (Abou-Zied et al.,2011; Lima et al.,2026).

Os dados comparativos da análise térmica da BS e da BS-Ni são mostrados na Tabela 5. Os perfis dos gráficos são semelhantes, com dois eventos, indicando a presença de água em todas as amostras. A modificação provocou uma pequena diminuição na estabilidade térmica que permaneceu com a complexação do metal.

3.5 - Difração de Raio X em pó (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para determinar informações sobre a estrutura cristalina do material, uma vez que possibilita medir e estimar parâmetros como orientação preferencial de cristalização, tamanho médio de grãos e deformação da rede. O gráfico de DRX para a quitosana (QP) e a base de Schiff (BS) são mostrados na Figura 12, observa-se que a QT apresentou dois picos próximos de 20,5° e 40,2°. A posição do pico em 2θ = 20,5° indica uma distância interplanar associada a esse plano, correspondendo ao plano cristalino (110). A presença de um pico em torno de 40° sugere a existência de um segundo conjunto de planos cristalinos na estrutura da quitosana. Esse pico pode estar relacionado ao plano cristalino (020), indicando uma possível organização adicional dentro da estrutura cristalina do material. (SALAMA; SAAD; SABAA, 2015).

Ao comparar com os gráficos obtidos para BS observa-se um pico melhor definido em comparação ao complexo (BS-Ni) onde identifica-se que o pico em torno de 40° foi enfraquecido. Ademais, um novo pico foi visto na base de Schiff em torno de 14°, o que sugere mudanças na estrutura da QP devido a adição do aldeído e pela interação intermolecular. O complexo de níquel revelou o pico cristalino característico em 2θ = 20°.

As modificações, como a formação da coordenação do metal promoveu uma redução no número de ligações de hidrogênio, provocando, consequentemente, uma diminuição na cristalinidade. Isso pode ser percebido pela diminuição da intensidade dos picos e pelos valores do índice de cristalinidade que foram obtidos através do uso da equação abaixo. (ARAÚJO et al., 2017; MALEKSHAH et al., 2020)

índice de cristalinidade% = I110-IamI110

Onde:

I110é a intensidade do pico em 2θ = 20° .

Iamé a intensidade do fundo (ou baseline) na região amorfa em 2θ.

A ordem do índice cristalino (%) observado para as amostras é BS (74,3) > QP (58,3) > Ni-BS (52,4). Portanto é possível verificar que a complexação alterou de forma significativa a estrutura do polímero devido a alteração no valor do índice de cristalinidade.

3.6- Estudo eletroquímico

A fim de identificar o melhor pH para efetuar as análises de voltametria, foi realizado o estudo variando este parâmetro nos pHs de 5,5 e 7,4. Para o eletrodo preparado utilizando a proporção de 95% de grafite para 5% de quitosana, a Figura 13A mostra o perfil da voltametria cíclica em presença do hexacianoferrato(II) de potássio, utilizando como eletrólito uma solução tampão pH 5.5 em diferentes taxas de varredura. O uso do hexacianoferrato(II) de potássio é um composto de coordenação que possui os processos de oxidação e redução bem definidos pela literatura.

É possível observar nos gráficos que o pico catódico desloca-se para um potencial mais positivo, enquanto o pico anódico desloca-se para um potencial mais negativo. Além disso, as correntes de pico aumentam linearmente com a velocidade de varredura na faixa de 25 a 500 mV s^{-1} (Figura 13), sugerindo claramente um processo de oxidação/redução eletroquímica. Entretanto, não ocorre grande alteração no perfil dos voltamogramas com a variação da velocidade, apenas uma relação de proporcionalidade entre os aumentos da corrente com a velocidade de varredura. Sabe-se que, se escolhida uma velocidade muito alta, alguns processos podem ser perdidos. Para o pH 5,5 observou-se uma melhor definição dos picos anódicos e catódicos.

Foram construídos gráficos de regressão linear relacionando a corrente de pico anódica e catódica (Figura 14 e 15), onde é possível observar que com o aumento da taxa de varredura, o valor de Ep também aumentou gradualmente, indicando um processo quase reversível para os dois pHs estudados. Os coeficientes de correlação (R2) obtidos para as medidas em tampão pH 5,5 foi 0,96 (Figura 14) enquanto em pH 7,4 (Figura 15) os valores de R2 alcançaram foi 0,97 para o pico catódico, o que confirma que o processo redox apresenta forte influência de espécies eletroativas presentes na superfície do eletrodo.

Conclusão

Pode-se confirmar que ocorreu a formação da Base de Schiff (BS) e do composto de coordenação com níquel, uma vez que no UV-Vis foi possível identificar a banda característica de ligação C=N e de bandas do Infrevermelho. O DRX e a análise térmica demonstraram diferenças nos materiais também, confirmando a modificação. Com relação a eletroquímica, o estudo demonstrou que o material possui potencial para ser utilizado como eletrodo e que o pH melhor para identificação dos picos parece ser o 5,5. Estudos posteriores serão realizados para a determinação do ácido ascórbico.

Referências

ANTONY, R.; MANICKAM, T. D.; SARAVANAN, K.; KARUPPASAMY, K.; BALAKUMAR, S. Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu (II), Co (II) and Ni (II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan. Journal of Molecular Structure, v. 1050, p. 53-60, 2013.

ABOU-ZIED, N. Y.; WALY, A. I.; KANDILE, N. G.; RUSHDI, M. I.; EL-SHEIKH, M. A.; BOGHDADY, M. B. Thermal stability and degradation of chitosan modified by acetophenone. Journal of Applied Polymer Science, Hoboken, v. 122, n. 4, p. 2513-2519, 2011. DOI: 10.1002/app.34351.

ARAÚJO, E. L. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes of Biopolymeric Schiff Bases of Salicylaldehydes and Chitosan. International Journal of Biological Macromolecules, v. 95, p. 168–176, fev. 2017.

BARAN,T; MENTES, A; ARSLAN, H. Synthesis and characterization of water soluble O-Carboxymethyl chitosan Schiff bases and Cu(II) complexes. International Journal of Biological macromolecules, V. 72, p.94-103, 2015

CAVALCANTE, N. G. S. Estudo comparativo entre complexos de cobre com ligantes bases de Schiff sintetizados a partir da quitosana. 2016. 102 f. Monografia (Graduação em química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

DE ARAÚJO, E. R.; CARVALHEIRO, E. T. G. Synthesis and characterization of schiff base-metal complexes. J. Biol. Macromol, V. 99, P.168-178, 2017.

FERREIRA, A. P. G.; MOERSCHBACHER, B. M.; CARVALHEIRO, E. T. G Chitosan-based materials and their biomedical applications. Carbohydr. Polym, V. 220, P. 417-437, 2019.

GOMES, J. F. Síntese e caracterização de compostos de oxovanádio (IV) com bases de Schiff potencialmente pentadentadas. 2000.130f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

GUINESI, L. S.: CAVALHEIRO, É. T. G. Influence of degree of substitution in biopolymeric Schiff bases on the kinetic of thermal decomposition by non-isothermal procedure. Thermochimica Acta, v. 449, n. 1-2. p. 1-7. 2006a.

HASSAN, R.; ARIDA, H.; MONTASSER, M.; LATIF, M. A. Synthesis of new Schiff base from natural products for remediation of water pollution with heavy metals in industrial areas. Journal of Chemistry, v. 2013, p. 1-10, 2013.

JAGADISH, R. S.; DIVYASHREE, K. N.; VISWANATH, P.; RAJ, B.; Carbohydr. Polym. 2012, 87, 110.

KIANFAR, Ali Hossein et al. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni (II) and Cu (II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1 out. 2010.

LIMA, J. C. de; ALARCON, R. T.; BANNACH, G.; FERREIRA, A. P. G.; SCHMITT, C. C.; CAVALHEIRO, É. T. G.Schiff-base-modified chitosan-metal complexes as catalysts in CO2 cycloaddition reactions. ACS Omega, Washington, v. 11, n. 27, p. 39990-40004, 2026. DOI: 10.1021/acsomega.6c01736.

MALEKSHAH, R. E. Developing a biopolymeric chitosan supported Schiff-base and Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes and biological evaluation as pro-drug. International Journal of Biological Macromolecules, v. 152, p. 846–861, jun. 2020.

PONTES, A. C. F.; CARVALCANTE, N. G. S.; JUNIOR, F. L. D. S.; SILVA, F. O. N. da ; PONTES, T. P. de A. Schiff base complexes and their electrochemical applications. Quim. Nova, V. 26, n. 4, p. 336, 2023.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. Introdução à Espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

PARAJÓN-COSTA, B. S.; GONZÁLEZ-BARÓ, A. C. Structure, tautomerism, spectroscopic and DFT study of o-vanillin derived Schiff bases containing thiophene ring. Journal of Molecular Structure, v. 1165, p. 381-390, 2018.

SHI, B.; ZHANG, H.; SHEN, Z.; BI, J.; DAI, S. Developing a chitosan supported imidazole Schiff-base for high-efficiency gene delivery. Polymer Chemistry. v. 4, n. 3, p. 840-850, 2013.

SISOLÁKOVÁ, L.; HOVANCOVÁ, J.; OMINÁKOVÁ, R.; OMINÁK, A.; TINKOVÁ, L.; TRISÍKOVÁ, I.; FARKA, Z.; PASTRUCHA, M.; RADONÁK, J. Eletrochemical properties of Schiff base complexes. J. Electroanal. Chem, V. 860, p. 202. 2011.

SAGHAFAROUSH, L.; HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; KHALILZADEH, B. Schiff base modified electrodes for electrochemical sensing. Electrochim. Acta, V. 56, p. 1051-1057, 2011.

SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Caracterização de quitosanas obtidas por desacetilação de quitina sob diferentes condições. Polímeros, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 63-70, 1998

SALAMA, H. E.; SAAD, G. R.; SABAA, M. W. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases Based on Chitosan and Arylpyrazole Moiety. International Journal of Biological Macromolecules, v. 79, p. 996–1003, ago. 2015.

THANDAPANI, G.; PRASAD, P. S.; SUDHA, P, N.; SUKUMARAN, A.; Int. J. Biol.

Macromol. 2017, 104, 1794

WANG, J.; LIAN, Z.; WANG, H.; JIN, X.; LIU, Y. Synthesis and antimicrobial activity of Schiff base of chitosan and acylated chitosan. Journal of Applied Polymer Science, v. 123, n. 6. p. 3242-3247, 2012.

ZHAO, D.; YU, S.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. Polymers, 10(4), 462, 2018.

Anexos



Figura 1-Tabela 1 de reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais



Figura 2-Tabela 2 de relação entre massa de grafite/BS-Ni



Figura 3- Tabela 3 de solubilidade dos compostos em diferentes solventes



Figura 4- Espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO do ligante salicilaldeído (vermelho) e da base de Schiff (preto)



Figura 5 - Espectroscopia na região do UV-Visível em solução tampão fosfato pH 5,5 para a base de schiff coordenada ao níquel



Figura 6- Espectro vibracional do salicilaldeído na região de 4000 a 400 cm-1



Figura 7- Sobreposição da quitosana (Vermelho) e base de Schiff (preto)



Figura 8- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Ni(vermelho)



Figura 9- Tabela 4 de modos vibracionais fundamentais dos espectros vibracionais dos compostos de QP, BS e BS-Ni



Figura 10- Gráfico de análise termogravimétrica para a quitosana



Figura 11-Tabela 5 de dados de perda de massa para análise termogravimétrica



Figura 12- Espectros DRX de quitosana (QP), Base de Schiff (BS) e seu complexo (BS-Ni)



Figura 13- Gráfico da voltametria cíclica do hexacianoferrato(II) de potássio em solução tampão pHs 5.5 (A) e 7,4 (B) em diferentes taxas de varredura



Figura 14- Gráfico de regressão linear para os estudos de eletrodo modificado com BS-Ni e testado em solução tampão de fosfato pH 5,5 em K3[Fe(CN)6], oxidação (preto), redução (vermelho)



Figura 15- Gráfico de regressão linear para os estudos feitos em eletrodo modificado com solução tampão de fosfato pH 7,4 em K3[Fe(CN)6], oxidação (preto), redução (vermelho)

CÓDIGO: ET0460

AUTOR: PEDRO OLIVEIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: Análise de trajetórias de dinâmica molecular ab initio em zeólitas: extração de descritores dinâmicos e relação com propriedades estruturais-temporais

Resumo

O volume massivo de dados em simulações de ciência dos materiais torna o pós-processamento um desafio crítico. Este trabalho apresenta um software modular em Python (utilizando NumPy, SciPy e ASE) para extrair e analisar descritores estruturais e topológicos de trajetórias de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) geradas pelo Quantum ESPRESSO.

A arquitetura orientada a fluxo de dados divide-se em três módulos:

Barista: orquestração e interface de linha de comando.

Grinder: extração de trajetórias e parâmetros termodinâmicos dos logs.

Moka: cálculo de métricas geométricas sob Condições Periódicas de Contorno.

A ferramenta calcula propriedades dinâmicas como volume poliédrico, índice de distorção, alongamento quadrático e número de coordenação efetivo via Convenção da Menor Imagem (MIC). Validado no sistema zeolítico ABW (Si/Al=1), o software demonstrou alta precisão na extração de grandezas físicas (energia total e temperatura) e na análise da integridade topológica temporal de sítios tetraédricos (SiO_4). O sistema constitui uma solução exata, reprodutível e de baixo custo computacional, reduzindo significativamente o tempo de processamento dos dados.

Palavras-chave: descritores estruturais, estrutura eletrônica, DFT, sólidos porosos

TITLE: Analysis of ab initio molecular dynamics trajectories in zeolites: extraction of dynamic descriptors and relationship with structural-temporal properties

Abstract

The massive volume of data in materials science simulations makes post-processing a critical challenge. This paper presents modular software written in Python (using NumPy, SciPy, and ASE) to extract and analyze structural and topological descriptors from ab initio molecular dynamics (AIMD) trajectories generated by Quantum ESPRESSO.

The data-flow-oriented architecture is divided into three modules:

Barista: orchestration and command-line interface.

Grinder: extraction of trajectories and thermodynamic parameters from the logs.

Moka: calculation of geometric metrics under Periodic Boundary Conditions.

The tool calculates dynamic properties such as polyhedral volume, distortion index, quadratic elongation, and effective coordination number via the Minimum Image Convention (MIC). Validated on the ABW zeolite system (Si/Al=1), the software demonstrated high accuracy in extracting physical quantities (total energy and temperature) and in analyzing the temporal topological integrity of tetrahedral sites (SiO_4). The system provides an exact, reproducible, and computationally efficient solution, significantly reducing data processing time.

Keywords: structural descriptors, electronic structure, DFT, porous solids

Introdução

A era digital é definida pela presença constante da tecnologia e por uma crescente dependência técnica nas atividades cotidianas, originando um cenário de sobrecarga informacional sem precedentes. Nesse contexto, o Big Data surge como um conjunto massivo, diverso e complexo de dados que desafia os métodos tradicionais de armazenamento e análise. Estruturalmente, o Big Data apoia-se na tríade dos 3Vs: volume massivo de informações (em escalas de petabytes ou zettabytes), velocidade de processamento em tempo real e variedade de fontes e formatos de dados.

A produção de conhecimento científico contemporâneo apresenta um crescimento exponencial no volume de dados gerados, impulsionado por avanços tecnológicos que transformaram a pesquisa. Tradicionalmente, o conhecimento origina-se em experimentos físicos de laboratório sob condições controladas. Contudo, simulações computacionais e modelos matemáticos emergiram como fontes fundamentais, permitindo processar estruturas de dados complexas e grandes volumes de informação. Enquanto os dados experimentais derivam de ambientes laboratoriais e são teoricamente passíveis de reprodução exata, os dados simulacionais são extraídos de modelos digitais que facilitam a repetição do experimento. No entanto, a gestão desses recursos tornou-se um desafio crítico. A alta complexidade das análises e a heterogeneidade dos arquivos geram uma crise de reprodutibilidade na comunidade acadêmica: estimativas indicam que cerca de 70% dos pesquisadores já falharam ao tentar reproduzir experimentos alheios, sobretudo pela falta de metadados adequados e pela indisponibilidade de códigos.

O Quantum ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) é uma suíte integrada de código aberto voltada para a modelagem quântica de materiais em nanoescala. Fundamentada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a ferramenta utiliza bases de ondas planas e pseudopotenciais para representar interações elétron-íon. Desde o seu início, o projeto prioriza a eficiência computacional, permitindo a execução desde computadores pessoais até supercomputadores paralelos.

As aplicações do Quantum ESPRESSO abrangem uma vasta gama de propriedades físico-químicas. Seu núcleo (pacotes PWscf e CP) realiza cálculos de estado fundamental, otimizações estruturais e dinâmica molecular ab initio (AIMD). A suíte inclui recursos para a Teoria do Funcional da Densidade Perturbativa (DFPT), viabilizando o cálculo de fônons, propriedades dielétricas e espectros Raman e infravermelho. Expansões recentes incorporaram correções de Hubbard (DFT+U), funcionais de van der Waals e estudos de estados excitados via TDDFT e teoria de muitos corpos (GW e BSE).

A evolução do software passou de uma estrutura monolítica para uma distribuição modular e colaborativa. Criado em 2002, o projeto foca na refatoração do código em camadas fracamente acopladas e no uso de bibliotecas matemáticas especializadas (como LAXlib e FFTXlib). Esse esforço visa garantir alto desempenho em arquiteturas heterogêneas (GPUs), preparando o código para a computação em exaescala.

Para gerenciar e analisar dados, o ecossistema oferece o módulo PostProc, que extrai densidades para programas como XCrySDen e VMD via XML e HDF5. A integração com o AiiDA possibilita a automação de fluxos de trabalho e o rastreamento de dados, enquanto o AiiDAlab fornece uma interface web intuitiva para simulações reprodutíveis.

Apesar dessa estrutura, identificou-se uma lacuna na extração de descritores dinâmicos correlacionados a propriedades estruturais-temporais. Para suprir essa demanda, desenvolveu-se uma ferramenta voltada a medidas geométricas ao longo do tempo em dinâmica molecular ab initio (AIMD) — como distâncias, ângulos, diedros, volume

poliédrico, índice de distorção, alongamento quadrático, variância angular e número de coordenação efetivo. Essas métricas oferecem percepções essenciais sobre o comportamento físico-químico.

Metodologia

Metodologia

Visão Geral e Levantamento de Requisitos

O desenvolvimento da ferramenta adotou o modelo de prototipação iterativa para automatizar o pós-processamento de simulações de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) executadas no pacote Quantum ESPRESSO. A ferramenta reduz o tempo gasto na inspeção manual e elimina erros no parsing e conversão dos arquivos de saída (logs do executável pw.x).

Os requisitos do sistema dividem-se em:

Requisitos Funcionais (RF):

RF01 (Importação de Arquivos): Leitura e parsing estruturado dos arquivos de log da AIMD.

RF02 (Extração e Armazenamento): Captura automatizada de grandezas físicas (energia, volume, temperatura, pressão) e posições atômicas a cada passo de tempo.

RF03 (Processamento Analítico): Cálculo de estatísticas descritivas, médias temporais, flutuações e parâmetros geométricos sob Condições Periódicas de Contorno (PBC).

RF04 (Visualização e Exportação): Geração de gráficos de evolução temporal e exportação em formato tabular (CSV) e estrutural (CIF).

Requisitos Não-Funcionais (RNF):

RNF01 (Desempenho): Processamento eficiente de logs extensos (centenas de megabytes) com baixo consumo de memória RAM.

RNF02 (Compatibilidade): Execução multiplataforma (Linux, Windows, macOS e clusters HPC).

RNF03 (Usabilidade): Interface de linha de comando (CLI) intuitiva com mensagens de erro orientativas.

Arquitetura e Modelagem do Sistema

O software foi desenvolvido sob uma arquitetura orientada a fluxo de dados (Data Flow Architecture) e estrutura modular, dividida em três etapas:

Orquestração e Extração (Barista e Grinder): O executável Barista gerencia a CLI (via argparse) e aciona o orquestrador Grinder. Este segmenta a leitura em duas vertentes:

GrinderScalars: Varre o log buscando cadeias de texto padronizadas para extrair propriedades termodinâmicas e exportá-las para um arquivo CSV.

GrinderTrajectory: Extrai parâmetros de célula e coordenadas atômicas iterativamente, exportando para o formato XYZ.

Conversão de Formatos: O sistema converte automaticamente cada quadro da trajetória do formato XYZ para o formato cristalgrafico CIF (Crystallographic Information File).

Análise de Descritores Estruturais (Moka): O módulo Moka processa os arquivos CIF gerados. Apoiado pelos submódulos Moka_Math (geometria sob PBC) e CoordinationPolyhedron (topologia), calcula distâncias, ângulos e estatísticas estruturais.

Stack Tecnológica

A solução utiliza ferramentas consolidadas na comunidade de química computacional:

Linguagem Base: Python 3 (com suporte nativo a CLI via argparse, manipulação de arquivos via pathlib e tabelas via csv).

NumPy: Operações matriciais otimizadas para cálculo de vetores e métricas espaciais.

SciPy (ConvexHull): Algoritmo de fecho convexo para modelagem espacial de poliedros.

ASE (Atomic Simulation Environment): Leitura e conversão de formatos cristalográficos.

Algoritmos e Lógica Principal

Convenção da Menor Imagem (MIC) e Métricas Geométricas

Para respeitar a simetria de translação do cristal sob PBC:

O vetor deslocamento cartesiano entre dois pontos é convertido para coordenadas fracionárias multiplicando-o pela matriz inversa da célula unitária.

Aplica-se a correção periódica subtraindo o valor inteiro arredondado, restringindo as componentes ao intervalo de -0,5 a 0,5.

O vetor corrigido é multiplicado pela matriz direta da célula para retornar ao espaço cartesiano.

Com o vetor corrigido, calcula-se:

Distância Euclidiana: Norma do vetor de menor imagem.

Ângulo Interatômico: Ângulo entre vetores de menor imagem, com limitação do produto escalar no intervalo de -1,0 a 1,0 para evitar erros numéricos na função arco cosseno.

Ângulo Diedro: Torção entre quatro centros atômicos com correção por PBC.

Identificação de Poliedros e Descritores

A vizinhança atômica é identificada por um raio de corte padrão de 2,5 Å sob MIC. As coordenadas dos ligantes são submetidas ao algoritmo de Envoltória Convexa (Convex Hull) da biblioteca SciPy para calcular:

Volume Poliédrico: Volume tridimensional interno do poliedro de coordenação.

Índice de Distorção (DI): Variação relativa média dos comprimentos de ligação em relação à distância média.

Alongamento Quadrático: Distorção radial do poliedro comparada a um poliedro regular de mesmo volume.

Variância do Ângulo de Ligação: Desvio dos ângulos internos frente aos ângulos ideais de uma geometria perfeita.

Número de Coordenação Efetivo (ECoN): Métrica contínua e fracionária que pondera a contribuição de cada vizinho com base na distância da ligação mais curta, oferecendo alta estabilidade frente a flutuações térmicas.

Interface de Uso e Execução

A interação ocorre via Linha de Comando (CLI). O módulo Barista recebe como argumento obrigatório o caminho para o log do Quantum ESPRESSO (python barista.py caminho/para/espresso.log).

Opções adicionais:

É possível incluir a flag -c ou --commands acompanhada de um arquivo de configuração para direcionar o Moka na análise geométrica.

O módulo Moka também pode ser executado de forma isolada apontando diretamente para uma pasta contendo os arquivos CIF previamente extraídos (python3 moka.py pasta_cifs comandos.txt > saida.csv).

Resultados e Discussões

Resultados e Discussão

Para validar a precisão e a eficiência da ferramenta desenvolvida, realizou-se um estudo de caso utilizando a simulação de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) do sistema zeolítico ABW com razão Si/Al = 1. A preparação inicial do sistema, bem como a geração do arquivo de entrada (input) para o Quantum ESPRESSO, foram facilitadas pela interface gráfica BURAI, que também permitiu a renderização prévia da estrutura cristalográfica. Os parâmetros detalhados de execução da dinâmica molecular encontram-se no Apêndice A.

Evolução Temporal dos Descritores Geométricos

Para a execução da análise topológica, o módulo orquestrador Barista foi invocado utilizando um arquivo de comandos customizado, fornecido através do argumento -c. Esse arquivo teve o propósito de direcionar o cálculo para um sítio específico da zeólita ABW em vez de mapear a estrutura inteira indiscriminadamente.

A diretiva utilizada instruiu o sistema a rastrear a evolução de um poliedro de coordenação (POLYHEDRON) composto pelo átomo central de índice 8 (tetraedro de SiO_4) e seus respectivos ligantes na primeira esfera de coordenação (índices 12, 16, 18 e 22):

```
POLYHEDRON
1
8 12 16 18 22
```

O rastreamento focado nesse agrupamento atômico permitiu monitorar a integridade estrutural específica desse tetraedro ao longo da trajetória térmica. A partir das tarefas lidas da configuração, calcularam-se os descritores geométricos poliédricos a cada passo temporal utilizando os arquivos estruturais (.cif).

A Figura 3 exibe a evolução temporal do Volume Poliédrico e do Índice de Distorção (DI) para este sítio tetraédrico rastreado.

Validação da Célula Unitária e Estrutura Inicial

A estrutura da zeólita ABW foi processada com sucesso pelo módulo orquestrador. A Figura 1 ilustra a conformação da célula unitária utilizada, destacando os sítios tetraédricos formados por SiO_4 e AlO_4, que serviram como alvos para o algoritmo de busca de poliedros de coordenação.

Figura 1: Representação da célula unitária do sistema zeolítico ABW (Si/Al = 1) renderizada a partir dos dados estruturais iniciais.

Extração de Escalares Termodinâmicos

O arquivo de log gerado pelo Quantum ESPRESSO foi submetido ao módulo de extração. O parsing ocorreu sem erros, e os dados foram exportados para o formato tabular. Para atestar a correta captura das grandezas físicas, a Figura 2 apresenta a evolução temporal da Energia Total e da Temperatura do sistema durante a simulação.

Figura 2: Evolução temporal das propriedades termodinâmicas extraídas pelo software: (a) Energia Total e (b) Temperatura ao longo dos passos da dinâmica molecular.

A ausência de descontinuidades anômalas nos gráficos gerados a partir do arquivo extraído comprova a robustez das expressões regulares e dos laços de repetição implementados para a leitura do log.

Validação da Análise Topológica sob Condições Periódicas

A validação do módulo de análise topológica e da implementação das Condições Periódicas de Contorno (PBC) foi realizada monitorando a integridade dos poliedros de coordenação ao longo da trajetória térmica. Utilizando o arquivo de trajetórias convertido (.cif), calcularam-se os descritores geométricos poliédricos a cada passo temporal.

A Figura 3 exibe a evolução temporal do Volume Poliédrico e do Índice de Distorção (DI) para um átomo de Silício e um de Alumínio selecionados aleatoriamente.

Figura 3: Trajetória temporal dos descritores geométricos calculados para sítios tetraédricos: (a) Volume Poliédrico e (b) Índice de Distorção (DI).

Observa-se que, apesar das flutuações induzidas pela temperatura da simulação, o volume do poliedro manteve-se consistente, e o índice de distorção oscilou em torno de um valor médio de equilíbrio. Esses resultados validam matematicamente as funções de distância e ângulo interatômico implementadas no código sob a Convenção da Menor Imagem (MIC).

Conclusão

O presente trabalho cumpriu seu objetivo ao desenvolver e validar uma ferramenta computacional modular voltada ao pós-processamento automatizado de simulações de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) geradas pelo pacote Quantum ESPRESSO. A arquitetura implementada, dividida entre os módulos Barista, Grinder e Moka, eliminou o gargalo associado à extração manual de dados de arquivos de log extensos.

A validação executada com o sistema zeolítico ABW (Si/Al = 1) confirmou a exatidão e a robustez do software em suas diferentes etapas:

Extração Termodinâmica: O parsing automatizado capturou com precisão a evolução temporal da Energia Total e da Temperatura, gerando séries temporais contínuas e sem descontinuidades anômalas.

Processamento Estrutural sob PBC: A conversão sequencial da trajetória para o formato cristalográfico (.cif) e a aplicação da Convenção da Menor Imagem (MIC) garantiram que as métricas espaciais respeitassem as Condições Periódicas de Contorno do cristal.

Caracterização Poliédrica: O rastreamento direcionado do sítio tetraédrico de Silício (SiO_4) demonstrou a eficiência do algoritmo de envoltória convexa no cômputo do

Volume Poliédrico e do Índice de Distorção (DI), refletindo de maneira fiel as flutuações térmicas ao redor do estado de equilíbrio.

Em suma, a ferramenta consolida-se como uma solução precisa, reproduzível e de baixo custo computacional para a análise topológica de estruturas cristalinas complexas, reduzindo drasticamente o tempo de processamento e mitigando falhas humanas na etapa de pós-processamento científico.

Referências

[1] Andrea Martínez Devia. La inteligencia artificial, el big data y la era digital: ¿una amenaza para los datos personales? Revista La Propiedad Inmaterial, (27):5–23, 2019.
[2] Natasya Salsabila Nainggolan and Irwan Padli Nasution. Pentingnya keamanan big data dalam lembaga pemerintahan di era digital. Jurnal Sains Dan Teknologi (JSIT), 3(2):253–257, 2023.
[3] Ricardo M. Pimenta. Big data e controle da informação na era digital: Tecnogênese de uma memória a serviço do mercado e do estado. Tendências da Pesquisa Brasileira em Ciência da Informação, 6(2), 2013.
[4] Upik Sri Sulistyawati and Munawir. Decoding big data: Mengubah data menjadi keunggulan kompetitif dalam pengambilan keputusan bisnis. Jurnal Manajemen dan Teknologi (JMT), 1(2), 2024.
[5] Agnei de Carvalho Silva. Arquitetura computacional para a gestão de metadados de proveniência em experimentos científicos. Dissertação (mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2025.
[6] Ronaldo Ferreira da Silva, Edilson Ferneda, Fernando William Cruz, Ana Paula Bernardi da Silva, and Luiza Beth Nunes Alonso. Gestão de dados científicos: Necessidades e desafios de um programa científico para a amazônia. Perspectivas em Gestão & Conhecimento, 13(1):88–112, 2023.
13
[7] Luís Fernando Sayão and Luana Farias Sales. Dados abertos de pesquisa: ampliando o conceito de acesso livre. RECIIS – Rev. Eletron. de Comun. Inf. Inov. Saúde, 8(2):76–92, 2014.
[8] Marta Mattoso, Cláudia Werner, Guilherme Horta Travassos, Vanessa Braganholo, and Leonardo Murta. Gerenciando experimentos científicos em larga escala. In Anais do XXVIII Congresso da SBC - SEMISH, pages 12–18, Belém do Pará, PA, 2008.
[9] Thaylon Guedes, Vítor Silva, José Camata, Marta Mattoso, and Daniel de Oliveira. Análise de dados científicos: uma análise comparativa de dados de simulações computacionais. In 32nd SBBD - Short Papers, Uberlândia, MG, Brazil, 2017. ISSN 2316-5170.
[10] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L. Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software

project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39):395502, 2009.
[11] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Reviews of Modern Physics, 73(2):515–562, 2001.
[12] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, Nicola Colonna, I. Carnimeo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, Andrea Ferretti, A. Floris, Guido Fratesi, G. Fugallo, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Feliciano Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, Anton Kokalj, E. Küçükbenli, Michele Lazzeri, M. Marsili, Nicola Marzari, Francesco Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la Roza, Lorenzo Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, Paolo Umari, N. Vast, X. Wu, and Stefano Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(46):465901, 2017.
[13] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective hubbard u in density functional theory. Physical Review B, 71(3):035105, 2005.
[14] Paolo Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, Roberto Car, I. Carnimeo, Carlo Cavazzoni, Stefano de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, Andrea Ferretti, Nicola Marzari, I. Timrov, A. Urru, and Stefano Baroni. Quantum espresso toward the exascale. The Journal of Chemical Physics, 152(15):154105, 2020.
[15] Anton Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline and molecular structures. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 17(3–4):176–179, 1999.
14
[16] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. Vmd: visual molecular dynamics. Journal of Molecular Graphics, 14(1):33–38, 1996.
[17] Sebastiaan P. Huber, Spyros Zoupanos, Martin Uhrin, Leopold Talirz, Leonid Kahle, Luchesar Kondov, Stefano Sanvito, Giovanni Luisoni, Giovanni Pizzi, and Nicola Marzari. Aiida 1.0: a scalable computational infrastructure for automated reproducible property predictions and data provenance. Scientific Data, 7(1):300, 2020.
[18] Aliaksandr V. Yakutovich, Kristjan Eimre, Ole Schütt, Leopold Talirz, Carl S. Adorf, Casper W. Andersen, Edward Ditler, Dongyu Du, Daniele Passaro, Giovanni Pizzi, Elsa Passaro, Berend Smit, and Nicola Marzari. Aiidalab—an ecosystem for developing, executing and sharing scientific workflows. Computational Materials Science, 188:110165, 2021.
[19] Werner H. Baur. The geometry of polyhedra distorted by hydrogen bonding in crystalline hydrates. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 30(5):1195–1206, 1974.
[20] Keith Robinson, G. V. Gibbs, and Paul H. Ribbe. Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. Science, 172(3983):567–570, 1971.
[21] Rudolf Hoppe. Effective coordination numbers (econ) and mean fictitious ionic radii (mefir). Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 150(1–4):23–52, 1979

Anexos



página1



página2



página3



página4



página5



página6



página7



página8



página9



página10



página11



página12



página13



página14



página15



página16

CÓDIGO: ET0487

AUTOR: MONICA BEATRIZ RODRIGUES BRAGA

ORIENTADOR: BRUNO RICARDO DE CARVALHO

TÍTULO: Investigação de Acoplamento Elétron-Fônon em Ditelureto de Tungstênio (WTe2) de Poucas Camadas

Resumo

Neste trabalho, investigou-se o acoplamento elétron-fônon em amostras de ditelureto de tungstênio (WTe_2) de poucas camadas, obtidas via esfoliação mecânica e depositadas sobre substratos de SiO_2/Si. A caracterização vibracional foi realizada por espectroscopia Raman ressonante em temperatura ambiente, empregando cinco energias de excitação na faixa de 1,92 eV a 2,60 eV. Observou-se uma expressiva dependência da intensidade dos modos Raman com a energia do laser, com forte amplificação ressonante nas energias mais baixas (1,92 eV e 2,18 eV) e atenuação nas energias superiores. Os resultados evidenciam os efeitos de ressonância eletrônica e fornecem parâmetros experimentais essenciais sobre a interação elétron-fônon no WTe_2 bidimensional.

Palavras-chave: WTe_2; acoplamento elétron-fônon; Raman ressonante.

TITLE: Investigation of Electron-Phonon Coupling in Few-Layer Tungsten Ditelluride (WTe_2)

Abstract

In this work, the electron-phonon coupling in few-layer tungsten ditelluride (WTe_2) prepared by mechanical exfoliation on SiO_2/Si substrates was investigated. Vibrational characterization was performed using resonant Raman spectroscopy at room temperature across five laser excitation energies ranging from 1.92 eV to 2.60 eV. A pronounced dependence of Raman mode intensities on the excitation energy was observed, highlighted by significant resonant enhancement at lower photon energies (1.92 eV and 2.18 eV) and mode suppression at higher energies. These results demonstrate electronic resonance effects and provide valuable insights into electron-phonon interactions in lowdimensional WTe_2.

Keywords: WTe_2; electron-phonon coupling; resonant Raman.

Introdução

A partir da descoberta do grafeno, iniciou-se o estudo dos materiais bidimensionais [1]. Os materiais bidimensionais abrangem metais, semicondutores e isolantes, e possuem características atômicas que permitem diversas aplicações, desde optoeletrônica até detecção química [2]. Além disso, permitem o estudo de heteroestruturas [3].

Os materiais bidimensionais abrangem a família dos TMDs (*transition metal dichalcogenides*), que têm o formato estrutural MX_2, onde M é o metal de transição (comumente molibdênio (Mo), tungstênio (W) ou rênio (Re)) e X é o calcogênio, onde o elemento pode ser um metal, semicondutor ou supercondutor (comumente telúrio (Te), selênio (Se) ou enxofre (S)). Além disso, podem apresentar propriedades magnéticas, semicondutoras ou metálicas [4, 5].

O WTe_2 é um dicalcogeneto de metal de transição semimetal que exibe diferentes estruturas cristalinas nas 3 fases em que ele se apresenta. Na fase 2H, apresenta simetria hexagonal e estrutura prismática trigonal; na Td (fase estável), simetria ortorrômbica e estrutura octaédrica distorcida; e na 1T, simetria monoclínica e estrutura octaédrica.

O acoplamento elétron-fônon descreve a interação que ocorre entre os elétrons e as vibrações da rede cristalina do material [6]. A ferramenta experimental utilizada para estudar o acoplamento elétronfônon no WTe_2 neste trabalho é a Espectroscopia Raman Ressonante. O espalhamento Raman Ressonante ocorre quando a energia do laser coincide com a energia necessária para excitar o elétron. A ressonância amplifica os modos vibracionais do material, o que permite a identificação do local onde está ocorrendo o acoplamento elétron-fônon [7].

Neste trabalho, nosso objetivo é entender como o acoplamento elétron-fônon ocorre em poucas camadas de WTe_2.

Metodologia

ATIVIDADES REALIZADAS

Obtenção e caracterização das amostras de WTe_2

As amostras do ditelureto de tungstênio (WTe_2) foram obtidas a partir do processo de esfoliação mecânica. A esfoliação mecânica é o processo que consiste em usar uma fita para aderir uma parte do material, chamada de bulk, e em seguida sobrepor a fita sobre si mesma, realizando adesão e descolamento repetidas vezes com o objetivo de diminuir cada vez mais a espessura do material e, assim, obter poucas camadas [5].
Após a esfoliação mecânica, os flocos depositados na fita são transferidos para substratos de sílica (SiO_2) sobre silício (Si). Esses substratos são colocados em lâminas com o uso de fita dupla face e as lâminas são colocadas no microscópio óptico.

Investigação do acoplamento elétron-fônon

Para a investigação do acoplamento elétron-fônon, foram realizadas medidas usando Espectroscopia Raman Ressonante para linhas de laser na faixa de 1,9 eV a 2,6 eV, em temperatura ambiente. Durante a análise dos dados coletados, foi possível observar a

supressão e surgimento de picos conforme a energia da linha do laser variava, permitindo identificar os modos vibracionais que entraram em ressonância.

FUNCIONAMENTO DO ESPECTRÔMETRO RAMAN

Para realizar as medidas de espalhamento Raman, utiliza-se o espectrômetro Raman. O funcionamento do equipamento consiste em focalizar o laser na amostra com o auxílio de uma lente objetiva. Quando a luz incidente interage com o material, uma parte é absorvida, uma parte é refletida e outra parte é espalhada. A luz que foi espalhada é coletada por filtros e lentes com o intuito de melhorar a resolução da imagem da amostra, que é acessada por um software no setup do equipamento.

Após isso, a luz espalhada passa por uma grade de difração e pelo detector CCD (*charge-coupled device*), que registra a intensidade da radiação nos comprimentos de onda [8].

Resultados e Discussões

Os espectros Raman do WTe_2 foram obtidos por meio da análise de 5 linhas de laser (1,92 eV, 2,18 eV, 2,41 eV, 2,54 eV, 2,60 eV), utilizando espectroscopia Raman ressonante. Para energias mais baixas (1,9 eV e 2,18 eV), foi possível observar que a intensidade ressonante dos picos é acentuada. Com o aumento da energia do laser para 2,54 eV e 2,60 eV, ocorre uma supressão dos picos que eram mais intensos nas energias mais baixas e também um aumento na presença de ruídos. Com essas análises, observamos a presença de efeitos de ressonância e a confirmação de como o acoplamento elétronfônon ocorre neste material.

Conclusão

O estudo do WTe_2 de poucas camadas por espectroscopia Raman ressonante revelou uma marcante dependência espectral em função da energia de excitação (1,92 eV a 2,60 eV). A expressiva amplificação dos modos vibracionais nas energias de 1,92 eV e 2,18 eV comprova a ocorrência de ressonância eletrônica e evidencia o acoplamento elétron-fônon no material. Em contrapartida, as excitações em maiores energias (2,54 eV e 2,60 eV) apresentaram supressão de intensidade e menor razão sinal-ruído. O trabalho estabelece uma base sólida para a identificação dos modos ressonantes no WTe_2, abrindo caminho para futuras análises de dependência com a espessura e temperatura.

Referências

[1] Kostya S Novoselov et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. In: Science 306.5696 (2004), pp. 666–669.
[2] Cosimo Anichini et al. “Chemical sensing with 2D materials”. In: Chemical Society Reviews 47.13 (2018), pp. 4860–4908.
[3] K. S. Novoselov et al. “2D materials and van der Waals heterostructures”. In: Science 353.6298 (2016), aac9439.

[4] Marcus Vinicius Durans Pereira et al. “Efeitos Termo-Elétricos e Magnéticos das Monocamadas TMD 1T’-WTe_2 e 1T’-$RuWTe_2$ via Simulação Computacional”. In: Revista JRG de Estudos Acadêmicos 7.15 (2024), e151362–e151362.
[5] Felipe Menescal Pinto de Medeiros. “Espectroscopia Raman em poucas camadas de $MoTe_2$”. In: (2022).
[6] Cássio César Silva Soares. “Electron-phonon coupling in low-dimensional metal halide perovskites”. In: (2026).
[7] John R. Ferraro. Introductory Raman Spectroscopy. Elsevier, 2003.
[8] Rayssa Ribeiro Rodrigues. “Propriedades vibracionais e estruturais de fitas de zircônia por espectroscopia Raman”. In: (2022).

Anexos



Análise do laser 2.60 eV



Análise do laser 2.54 eV



Análise do laser 2.41 eV



Análise do laser 2.18 eV



Análise do laser 1.92 eV



Representação do Espectrômetro Raman

CÓDIGO: ET0511

AUTOR: JOSÉ KENIDY ANDERSON SILVA

ORIENTADOR: LUIZ ALBERTO DA SILVA JUNIOR

TÍTULO: A Lei 10.639/03 no Ensino de Química: uma revisão sistemática dos anais do ENEQ (2010-2024).

Resumo

Esta Revisão Sistemática da Literatura mapeia a produção científica sobre a Lei 10.639/03 e a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) nos anais do ENEQ (2010-2024). Metodologicamente, fundamenta-se em Sampaio e Mancini (2007), utilizando expansão semântica e análise do corpo estrutural dos textos. A amostra final de 50 trabalhos foi classificada em categorias a priori baseadas nas Diretrizes Curriculares Nacionais (DCN-ERER): (i) Consciência Política e Histórica; (ii) Fortalecimento de Identidades; e (iii) Ações Educativas. Os resultados indicam crescimento exponencial a partir de 2016, com ápice em 2024 (17 artigos), destacando-se o protagonismo da UFG. Conclui-se que a área apresenta maturidade ao articular conteúdos químicos com saberes tradicionais, culinária de terreiro e estética capilar, consolidando estratégias decoloniais no Ensino de Química que ultrapassam a mera citação legal para promover o enfrentamento efetivo ao racismo estrutural.

Palavras-chave: Relações Étnico-Raciais; Ensino de Química; Lei 10.639/03.

TITLE: Law 10.639/03 in Chemistry Education: A Systematic Review of ENEQ Proceedings (2010–2024).

Abstract

This systematic literature review maps scientific output regarding Law 10.639/03 and Ethnic-Racial Relations Education (ERER) within the ENEQ conference proceedings (2010–2024). Methodologically, it draws on Sampaio and Mancini (2007), employing semantic expansion and analysis of the texts' structural bodies. The final sample of 50 papers was classified into *a priori* categories based on the National Curriculum Guidelines (DCN-ERER): (i) Political and Historical Awareness; (ii) Strengthening of Identities; and (iii) Educational Actions. Results indicate exponential growth starting in 2016, peaking in 2024 (17 articles), with the Federal University of Goiás (UFG) playing a leading role. The study concludes that the field demonstrates maturity by integrating chemical content with traditional knowledge, *terreiro* cuisine, and hair aesthetics, thereby

consolidating decolonial strategies in chemistry education that go beyond mere legal citation to effectively confront structural racism.

Keywords: Ethnic-Racial Relations; Chemistry Education; Law 10.639/03.

Introdução

A promulgação da Lei nº 10.639/2003, que alterou a Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB), estabeleceu a obrigatoriedade do ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana nos estabelecimentos de ensino fundamental e médio. De acordo com as Diretrizes Curriculares Nacionais (BRASIL, 2004), esta legislação não representa apenas uma inclusão de tópicos, mas uma determinação para que as instituições reconheçam e valorizem o patrimônio cultural, histórico e científico de matriz africana. Essa fundamentação legal é o ponto de partida para uma reestruturação necessária em todas as áreas do conhecimento, exigindo que o currículo escolar deixe de ser um espaço de reprodução de silenciamentos históricos.

Nesse cenário, o Ensino de Ciências, e especificamente a Química, é convocado a superar a visão de uma ciência puramente universal e eurocêntrica. Diversos autores da área de Educação para as Relações Étnico-Raciais (ERER) defendem que a Química deve ser apresentada como uma construção humana, permitindo a visibilização de tecnologias e processos químicos desenvolvidos por povos africanos e seus descendentes. Tal perspectiva conecta-se diretamente à necessidade de uma alfabetização científica que seja, simultaneamente, crítica e antirracista, permitindo que o estudante se reconheça como sujeito produtor de conhecimento.

Contudo, observa-se um problema persistente: a Química ainda é frequentemente percebida por docentes e discentes como uma disciplina “neutra” e alheia às questões sociais ou raciais. Essa percepção dificulta a implementação efetiva da Lei 10.639/03, pois muitos profissionais enfrentam obstáculos epistemológicos para articular conceitos como termoquímica, estequiometria ou forças intermoleculares as temáticas da cultura afro-brasileira. Tal percepção reforça o que Pinheiro (2023) denomina como colonialidade do saber, na qual a ciência moderna é historicamente estruturada sob bases eurocêntricas. Essa lacuna entre a obrigatoriedade legal e a prática em sala de aula gera a necessidade urgente de investigar como as pesquisas acadêmicas têm enfrentado esse desafio e quais estratégias pedagógicas estão sendo propostas pela comunidade científica.

A justificativa para este estudo fundamenta-se na premência de mapear a produção intelectual da área para identificar avanços e fragilidades na efetivação de políticas antirracistas. Embora a literatura apresente outras revisões bibliográficas focadas nos anais do ENEQ, o ineditismo deste trabalho manifesta-se na adoção das Diretrizes Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais e para o Ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana (BRASIL, 2004) como matriz analítica. Essa opção permite qualificar como as orientações decoloniais são transpostas para objetos de estudo e práticas pedagógicas, gerando implicações diretas na formação de professores e na elaboração de materiais que assegurem a justiça curricular e social.

Diante desse panorama, o presente trabalho tem como objetivo investigar, por meio de uma Revisão Sistemática da Literatura, o estado da arte das publicações no ENEQ entre 2010 e 2024. Busca-se qualificar a presença da temática étnico-racial no evento, categorizando as abordagens entre explícitas e transversais, de modo a oferecer um diagnóstico preciso sobre o compromisso da área de Ensino de Química com a implementação da Lei 10.639/03 e o fortalecimento de identidades negras.

Metodologia

O presente estudo caracteriza-se como uma Revisão Sistemática da Literatura de abordagem qualitativa, fundamentada nas orientações propostas por Sampaio e Mancini (2007). O objetivo consistiu em mapear e analisar como a Lei 10.639/03 e a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) têm sido incorporadas nas práticas e pesquisas no Ensino de Química, utilizando como fonte primária os anais do Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ), no período de 2010 a 2024.

O processo de coleta de dados foi estruturado em duas etapas de busca documental nos arquivos em formato PDF do evento. Na primeira etapa, visando a ampliação do escopo e a minimização da perda de trabalhos relevantes, realizou-se uma expansão semântica dos termos a partir de uma sondagem exploratória preliminar. Dessa forma, aplicou-se uma string inicial abrangendo as palavras “África”, “Étnico”, “10.639”, “Raça” e “Colonialidade”. Na segunda etapa, para garantir o rigor metodológico e a aderência exata à questão de pesquisa, o acervo bruto passou por uma triagem que exigia a presença obrigatória dos seguintes descritores exatos: “10639”, “10.639”, “ERER”, “Relações Étnico-Raciais” ou “Questões Étnico-Raciais”.

Como diferencial metodológico, a verificação desses descritores não se restringiu aos títulos dos trabalhos, sendo estendida ao corpo estrutural dos textos (resumo, introdução, metodologia e palavras-chave). Essa estratégia permitiu identificar estudos que incorporam a legislação de forma estrutural e transversal, mesmo quando a temática não aparece explicitamente no título.

Foram estabelecidos critérios rigorosos de inclusão e exclusão para a consolidação da amostra. Como critério de inclusão, consideraram-se: (i) artigos que apresentam abordagem explícita da temática no título, evidenciando a Lei 10.639/03 ou a ERER como foco central e nominal da pesquisa; e (ii) artigos com abordagem transversal, cujos títulos se concentram em conteúdos científicos, mas que utilizam as diretrizes da referida lei como base teórico-metodológica no desenvolvimento da proposta.

Como critério de exclusão, foram desconsiderados estudos que, embora abordassem aspectos culturais, decoloniais ou regionais, não apresentavam os descritores exatos definidos na estratégia de busca no título ou no corpo estrutural do texto, ou que apenas mencionavam a legislação nas referências bibliográficas, sem discussão efetiva ao longo do trabalho.

A aplicação integral deste protocolo metodológico resultou em uma amostra final validada de 50 trabalhos, categorizados em dois grupos: 28 com abordagem explícita no título e 22 com abordagem transversal no corpo do texto. Para a etapa de tratamento e análise dos resultados, optou-se pela utilização de categorias a priori, fundamentadas no documento oficial das Diretrizes

Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais e para o Ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana (BRASIL, 2004). O corpus foi submetido a um processo de leitura analítica e classificado de acordo com três princípios orientadores:

1. Consciência Política e Histórica da Diversidade: estudos voltados para mapeamentos do estado da arte, epistemologia decolonial, análise de currículos e o resgate histórico da ciência de matriz africana; 2. Fortalecimento de Identidades e de Direitos: pesquisas focadas na representatividade, valorização da estética afro-brasileira e no protagonismo de cientistas negros e negras; 3. Ações Educativas de Combate ao Racismo e a Discriminações: trabalhos de natureza aplicada, como relatos de intervenção, desenvolvimento de sequências didáticas, oficinas formativas e o uso de saberes tradicionais e espaços não formais de ensino.

De acordo com as recentes orientações sobre ética na pesquisa científica, declaramos que a Inteligência Artificial Generativa ChatGPT (OpenAI) foi utilizada como ferramenta de apoio na segunda etapa da coleta de dados, auxiliando na identificação e expansão dos descritores empregados na triagem documental dos anais analisados. As decisões metodológicas relativas à definição dos critérios de inclusão e exclusão, à seleção dos trabalhos, à análise dos dados e à interpretação dos resultados permaneceram sob responsabilidade exclusiva dos autores.

Resultados e Discussões

A análise sistemática do corpus final revelou um total de 50 trabalhos aprovados no Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ) no recorte temporal de 2010 a 2024, evidenciando o esforço contínuo da comunidade acadêmica em articular o ensino de ciências exatas com a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER). Para garantir o rigor metodológico, otimizar a apresentação dos dados e facilitar a rastreabilidade das análises ao longo do estudo, todos os artigos selecionados foram categorizados por meio de um sistema de codificação alfanumérica.

Desse montante, 28 pesquisas adotaram uma abordagem explícita da temática logo em seus títulos e receberam os códigos de A1 a A28 (Tabela 1). Outros 22 trabalhos optaram por uma inserção transversal, integrando as discussões raciais ao longo do desenvolvimento de conteúdos químicos específicos, e foram identificados pelos códigos A29 a A50 (Tabela 2). Do ponto de vista temporal, nota-se que a produção científica sobre o tema permaneceu incipiente entre 2010 e 2014, sofrendo uma inflexão significativa a partir da edição de 2016, com 13 trabalhos, e alcançando seu ápice histórico na edição de 2024, que contabilizou 17 publicações.

A análise dos 28 trabalhos identificados com abordagem explícita evidencia um conjunto de pesquisas que tematizam diretamente a Lei nº 10.639/03 e a Educação das Relações Étnico-Raciais, priorizando discussões relacionadas à formação docente, às políticas curriculares e ao desenvolvimento de propostas didáticas. Trazer termos como “Lei 10.639/03”, “Relações Étnico-Raciais” ou “Teoria Crítica da Raça” para a vitrine da pesquisa (o título) não é um mero detalhe de formatação; trata-se de um posicionamento epistemológico e ideológico, que é fundamental para a consolidação da ERER no campo

educacional. Ao nomear a temática de forma direta, os autores recusam a marginalização do debate racial e enfrentam o mito da superação da neutralidade científica, em consonância com a crítica à colonialidade do saber proposta por Quijano (2005), uma barreira histórica que frequentemente afasta as ciências exatas das questões sociais.

Dentro desse estrato explícito, nota-se um movimento de autoavaliação da própria área, materializado em pesquisas de estado do conhecimento, mapeamentos e cienciometria (A2, A4, A7, A8, A10, A14). A existência desse volume de trabalhos dedicados a "pesquisar a própria pesquisa" sugere que o Ensino de Química atingiu um nível de maturidade em que necessita compreender suas próprias lacunas e avanços para traçar novos rumos acadêmicos. Tais revisões dialogam com a urgência apontada pelas Diretrizes Curriculares Nacionais (DCN-ERER) de avaliar como o patrimônio cultural e científico negro tem sido, de fato, tratado nas instituições (BRASIL, 2004).

Adicionalmente, outro eixo de discussão robusta que emerge da Tabela 1 é a formação de professores e as políticas curriculares. Trabalhos como A1, A6, A12, A23 e A28 escrutinaram os cursos de Licenciatura em Química, buscando compreender os “(não)ditos” das relações étnico-raciais e as concepções dos futuros docentes. O trabalho A6, por exemplo, eleva o rigor analítico ao utilizar a Teoria Crítica da Raça para analisar a BNC-Formação Inicial, evidenciando que a implementação da Lei 10.639/03 demanda uma reestruturação profunda nas matrizes curriculares universitárias, que ainda operam sob lógicas eurocêntricas de validação do saber.

Essas propostas procuram articular conhecimentos químicos escolares a saberes de matriz africana, atribuindo centralidade a contextos historicamente pouco representados no currículo. Longe de uma inserção superficial, estudos como A3, A9 e A13 promovem a articulação da temática racial com referenciais consagrados, como a Pedagogia Histórico-Crítica e a Psicologia Histórico-Cultural. Essas pesquisas demonstram que a ERER não compete com o ensino de conceitos químicos; pelo contrário, ela exige uma apropriação teórica densa. Ao propor o ensino de ligações químicas ou forças interpartículas a partir da culinária de terreiros de candomblé (A3, A19), ou ao resgatar a química do vinho em Kemet, antigo Egito (A11), esses autores articulam conhecimentos químicos e saberes de matriz africana. Eles retiram a matriz africana do lugar do “exótico” ou “folclórico” e a posicionam como um espaço legítimo e complexo de produção de conhecimento químico e tecnológico.

De modo semelhante, a análise dos 22 trabalhos que compõem a Tabela 2 (codificados de A29 a A50) revelou a potencialidade da inserção transversal da ERER no Ensino de Química. Nesses estudos, embora a Lei 10.639/03 não figure como o termo central dos títulos, ela atua de forma pervasiva como o fio condutor metodológico e epistemológico para o ensino de conceitos químicos. Essa categoria ilustra a faceta mais aplicada da pesquisa acadêmica mapeada, demonstrando como as teorias decoloniais podem se materializar na prática docente.

Um dos eixos recorrentes identificados nos trabalhos refere-se à utilização de conteúdos químicos para discutir identidade, estética negra e enfrentamento ao racismo. Alguns dos trabalhos utilizam a Química como uma ferramenta ativa para ressignificar o corpo negro e combater o racismo estético com fundamentação conceitual. Destacam-se, nesse cenário, as pesquisas que mobilizam a estrutura química dos cabelos crespos e cacheados para promover

sequências didáticas e argumentações antirracistas (A39, A41), bem como os estudos voltados à química por trás da pele negra, abordando a atuação e a proteção da melanina (A42, A45). Essas abordagens evidenciam que a sala de aula de ciências exatas é um espaço crucial para a reconstrução da autoestima e da subjetividade de estudantes negros.

Dessa forma, os pesquisadores se propõem a ensinar a química tradicional fundamentada na ancestralidade e nas tecnologias de matriz africana. Exemplos dessa articulação incluem o ensino de termoquímica a partir de uma perspectiva afrocêntrica desenvolvida na experiência de um quilombo educacional (A38) e a discussão sobre as propriedades dos metais ancorada na ciência e na metalurgia de matriz africana (A47). Somam-se a isso as contextualizações da disciplina através de práticas sociais e históricas, como a dendeicultura no estado do Pará (A35), a constituição da alimentação afro-brasileira (A30) e a química do café explorada a partir de sua intrínseca relação entre o Brasil e o continente africano (A46).

Embora o conjunto de trabalhos analisados evidencie o fortalecimento da temática da ERER no Ensino de Química ao longo do período investigado, a análise do corpus também permite identificar limitações metodológicas recorrentes. Observa-se a predominância de relatos de experiência, sequências didáticas e intervenções pedagógicas de curta duração, enquanto estudos com delineamentos longitudinais, grupos de comparação ou avaliações sistemáticas dos impactos sobre a aprendizagem e a formação docente ainda são pouco frequentes. Em diversos trabalhos, a descrição das atividades desenvolvidas recebe maior atenção do que a explicitação dos procedimentos de análise dos dados, dificultando a comparação entre resultados e a avaliação da efetividade das propostas.

Além disso, verifica-se concentração significativa das publicações em determinados grupos de pesquisa e instituições, especialmente nas regiões Centro-Oeste e Nordeste. Tal distribuição não deve ser interpretada, isoladamente, como maior comprometimento regional com a temática, podendo refletir diferenças na consolidação de grupos de pesquisa, no acesso ao financiamento e nas oportunidades de participação em eventos científicos. Esses aspectos evidenciam a necessidade de diversificação dos delineamentos metodológicos, ampliação da representatividade institucional e desenvolvimento de pesquisas capazes de acompanhar os efeitos das intervenções em médio e longo prazo.

A Figura 1 apresenta a distribuição geográfica e institucional dos 50 trabalhos analisados. Observa-se uma participação expressiva das regiões Nordeste e Centro-Oeste na produção científica relacionada à Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) no Ensino de Química, em contraste com a menor frequência de trabalhos provenientes das demais regiões. Esse cenário sugere uma distribuição regional diferenciada da produção acadêmica sobre a temática no âmbito do ENEQ.

Camargo, Faustino e Benite (2023) defendem que a formação de professores na perspetiva da ERER exige o engajamento coletivo e a consolidação de núcleos de investigação fortemente institucionalizados para tensionar a hegemonia epistêmica predominante nas ciências duras. Os dados demonstram um forte protagonismo partilhado entre as regiões Nordeste e Centro-Oeste, cada uma responsável por 36% da amostra, totalizando 18 trabalhos para cada território. Contudo, a discussão ganha muita robustez quando analisamos que a dinâmica

interna de produção nessas duas regiões é estruturalmente distinta. No Centro-Oeste, observa-se um cenário de altíssima centralização institucional, onde a Universidade Federal de Goiás (UFG) desponta como um núcleo de forte concentração produtiva, sendo responsável, sozinha, por 14 das publicações mapeadas. Esse fenômeno consolida o papel da UFG como a instituição com maior número de trabalhos no corpus analisado na área na pesquisa em Ensino de Química sob a ótica das Relações Etnico-Raciais Em contrapartida, o Nordeste apresenta uma produção diversificada em quase todos os seus estados componentes, com 18 publicações pulverizadas entre 10 instituições diferentes, com destaque para a liderança da UFBA (4 trabalhos) e da UFRPE (3 trabalhos).

Em comparação com as regiões Centro-Oeste e Nordeste, as demais regiões apresentaram menor número de trabalhos no período analisado. A região Sudeste, historicamente reconhecida por concentrar os cursos de graduação e pós-graduação mais bem avaliados e o maior volume de fomento à pesquisa no Brasil, responde por apenas 14% da amostra (7 trabalhos), distribuídos entre instituições como UFU, UFJF, UFRJ, UNIFESP e UNESP. Mais alarmante é a situação da região Sul, que registrou apenas 4% da produção, com somente 2 trabalhos oriundos da UFPel e da UEL.

Por fim, a região Norte, embora responda por 10% da amostra (5 trabalhos), demonstra um esforço de inserção muito relevante e focado na sua realidade regional, capitaneado por instituições como UFAM, UEPA e IFAP. Considerando a riqueza sociocultural da Amazônia, o desenvolvimento de pesquisas nessa região (a exemplo dos estudos sobre a dendeicultura no Pará como prática social, codificado como A35) é um indicativo promissor de que a decolonialidade na Química não possui uma fórmula única, mas busca dialogar intensamente com as especificidades e saberes do próprio território.

Para compreender de forma profunda como as pesquisas em Ensino de Química têm efetivamente transposto a legislação para a práxis pedagógica, é fundamental analisar a categorização dos 50 trabalhos aprovados no ENEQ à luz dos três princípios orientadores das Diretrizes Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais (DCN-ERER). Essa matriz analítica, apresentada na Tabela 3 do estudo, permite diagnosticar não apenas a quantidade da produção científica, mas, sobretudo, a qualidade e a intencionalidade política das propostas submetidas ao evento.

Pinheiro (2023) denomina como colonialidade do saber o processo no qual a ciência moderna é historicamente estruturada sob bases eurocêntricas, estabelecendo o conhecimento ocidental como o único válido e silenciando sistematicamente outras matrizes civilizatórias. Este referencial teórico fundamenta a base estruturante dos resultados encontrados na categoria “(i) Consciência Política e Histórica da Diversidade”, que agrupa 19 estudos (codificados como A1, A2, A4, A6, A7, A8, A10, A12, A13, A14, A17, A23, A26, A28, A29, A31, A34, A44 e A49) focados no tensionamento epistemológico e documental da área. Este primeiro eixo reúne pesquisas dedicadas a mapeamentos bibliográficos, revisões do estado da arte e análises críticas de currículos e livros didáticos. Assim, o mérito desses trabalhos é construir base teórica para romper com o eurocentrismo e evidenciar a ciência de matriz africana. Ao questionarem a suposta neutralidade da ciência e avaliarem criticamente os cursos de formação docente, esses 19 trabalhos garantem que

a inclusão da temática racial não seja apenas um adendo superficial, mas uma verdadeira fratura decolonial na forma como a Química é pensada e validada.

Gomes (2017) compreende que, numa sociedade estruturalmente racializada, o corpo negro transcende a biologia para se converter num território de disputa social e emancipação política. Esta perspetiva sociológica interliga-se de forma intrínseca aos resultados mapeados no segundo princípio das diretrizes, "(ii) Fortalecimento de Identidades e de Direitos", que contabilizou 9 trabalhos em nossa amostra (identificados pelos códigos A15, A36, A37, A39, A40, A41, A42, A43 e A45), avançando para a dimensão humana e subjetiva da educação. Esta categoria direciona o rigor científico das exatas em consonância com a perspectiva de Gomes (2017), que compreende o corpo negro como espaço de disputa e afirmação identitária, combatendo frontalmente o racismo estético. Os pesquisadores deste eixo utilizam conhecimentos específicos, como a atuação da melanina na química da pele negra (A42, A45) e as propriedades moleculares dos cabelos crespos e cacheados (A39, A41), como ferramentas diretas de valorização identitária. Além de focar na estética afro-brasileira, a categoria destaca-se por abordar o protagonismo de cientistas negros e negras (A36, A43) e por trazer à tona discussões interseccionais urgentes, abraçando as dissidências sexuais e de gênero (A37, A40) como fatores também inerentes às transformações da matéria e da sociedade.

Costa e Silva (2016) argumentam que a adoção de referenciais que considerem os elementos estruturantes da africanidade, pautados pela afetividade, colabora para a emergência de conceitos e valores fundamentais na constituição de estratégias pedagógicas adequadas à população brasileira. Essa premissa teórica culmina nas intervenções práticas materializadas na categoria "(iii) Ações Educativas de Combate ao Racismo e a Discriminações", que se revelou a mais expressiva do levantamento, congregando 22 trabalhos (A3, A5, A9, A11, A16, A18, A19, A20, A21, A22, A24, A25, A27, A30, A32, A33, A35, A38, A46, A47, A48 e A50). A predominância deste terceiro eixo comprova a vocação aplicada da comunidade de Ensino de Química, que não se restringe ao debate teórico, mas busca materializar o ensino antirracista no cotidiano escolar. Aqui estão alocadas as propostas de sequências didáticas, o uso de metodologias ativas e a exploração de espaços de educação não formal. Observa-se como esses estudos articulam conteúdos químicos rigorosos a saberes tradicionais, ensinando termoquímica, ligações ou forças interpartículas através da culinária de terreiros de candomblé (A3, A19), da dendeicultura (A35), do café (A20, A46) e das pimentas (A48).

Conforme evidenciado pelo crescimento significativo de publicações, que atingiu seu ápice em 2024, os resultados ratificam que a Educação das Relações Étnico-Raciais deixou de ser um apêndice curricular para se tornar um eixo estruturante da alfabetização científica. O protagonismo das regiões Nordeste e Centro-Oeste e a consolidação de ações educativas aplicadas (categoria iii) revelam que a implementação da Lei nº 10.639/2003 tem gerado metodologias inovadoras, capazes de unir o rigor dos conceitos químicos à valorização da ancestralidade e da identidade negra. Conclui-se, portanto, que os resultados apresentados não apenas cumprem uma exigência legal, mas atestam a maturidade de uma comunidade acadêmica empenhada em converter o ensino de ciências em um instrumento de justiça social e enfrentamento ao racismo estrutural.

Conclusão

O presente estudo objetivou mapear e analisar a produção científica sobre a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) no Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ) entre 2010 e 2024, revelando um corpus robusto de 50 trabalhos. A análise evidenciou que a implementação da temática racial na área de Química, alinhada com a Lei nº 10.639/2003, se tornou um movimento de resistência epistemológica, com destaque para o protagonismo das regiões Nordeste e Centro-Oeste na produção desse conhecimento. A categorização baseada nas Diretrizes Curriculares Nacionais permitiu observar que, embora as ações educativas aplicadas sejam predominantes, existe um alicerce teórico denso voltado à consciência política e ao fortalecimento das identidades negras através do saber científico.

O uso de conceitos como a química da pele, dos cabelos e de tecnologias ancestrais demonstra que é possível combater o racismo científico no cotidiano escolar. No entanto, a baixa representatividade das regiões Sul e Sudeste nos resultados indica que ainda persistem barreiras institucionais e silenciamentos que precisam ser enfrentados para que a decolonialidade não seja um esforço isolado, mas uma política educacional sistêmica.

A principal limitação encontrada nos estudos foi a predominância de aplicações de sequências didáticas e intervenções pontuais, evidenciando necessidade de pesquisas mais profundas, intervenções curriculares e longitudinais.

Em síntese, o presente mapeamento consolida a percepção de que a Química, longe de ser neutra, deve ser um território fértil para a afirmação de direitos e para a construção de uma sociedade antirracista. A construção de uma abordagem científica contextualizada à realidade brasileira constitui um caminho necessário para uma educação que valorize a diversidade. Sugere-se, para investigações futuras, a análise de como esses trabalhos apresentados no evento têm gerado impactos reais nas salas de aula da educação básica, garantindo a conversão da pesquisa acadêmica em transformação social. Dessa forma, reafirma-se que o Ensino de Química, ao incorporar as diretrizes da ERER, não apenas amplia seu escopo formativo, mas também se consolida como um campo estratégico para a promoção de justiça social, epistemológica e curricular no contexto educacional brasileiro.

Referências

CAMARGO, Marysson Jonas Rodrigues; FAUSTINO, Gustavo Augusto Assis; BENITE, Anna Maria Canavarro. DENEGRINDO O ENSINO DE CIÊNCIAS/QUÍMICA: UM PERCURSO PARA A FORMAÇÃO DOCENTE. Investigações em Ensino de Ciências, [S. l.], v. 28, n. 1, p. 01–22, 2023. DOI: 10.22600/1518-8795.ienci2023v28n1p01. Disponível em: https://ienci.if.ufrgs.br/index.php/ienci/article/view/2951. Acesso em: 7 maio. 2026.

BRASIL. Ministério da Educação. Conselho Nacional de Educação. Diretrizes Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais e para o

Ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana. Brasília, DF: MEC/SEPPIR, 2004.

BRASIL. Lei nº 10.639, de 9 de janeiro de 2003. Altera a Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996, que estabelece as diretrizes e bases da educação nacional, para incluir no currículo oficial da Rede de Ensino a obrigatoriedade da temática "História e Cultura Afro-Brasileira", e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2003.

COSTA, W. N. G.; SILVA, V. L. da. À Sombra do Baobá: A Cultura Negra na Educação Etnomatemática. Educação em Foco, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 685–708, 2016. DOI: 10.22195/2447-524620162119875. Disponível em: https://periodicos.ufjf.br/index.php/edufoco/article/view/19875. Acesso em: 7 maio. 2026.

GOMES, Nilma Lino. O movimento negro educador. Saberes construídos na luta por emancipação. Petrópolis, RJ: vozes, 2017.

BENITE, Anna M. Canavarro et al. Ensino de química e a ciência de matriz africana: uma discussão sobre as propriedades metálicas. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 131-141, maio 2017. DOI: 10.21577/0104-8899.20160069. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/edicao.php?idEdicao=70. Acesso em: 22 maio 2023.

PINHEIRO, Bárbara Carine Soares. Como ser um educador antirracista. São Paulo: Planeta do Brasil, 2023.

SAMPAIO, R. F.; MANCINI, M. C. Estudos de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. Revista Brasileira de Fisioterapia, São Carlos, v. 11, n. 1, p. 83-89, jan./fev. 2007.

QUIJANO, Aníbal. Colonialidade do poder, eurocentrismo e América Latina. In: LANDER, Edgardo (org.). A colonialidade do saber: eurocentrismo e ciências sociais: perspectivas latino-americanas. Buenos Aires: CLACSO, 2005. p. 117–142.

CÓDIGO: ET0527

AUTOR: AISHA VICTÓRIA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Remoção de tetraciclina em meio aquoso por processo combinado de adsorção e fotólise: avaliação da sustentabilidade por estrela verde

Resumo

A presença de fármacos em ambientes aquáticos constitui uma preocupação ambiental devido à persistência e aos potenciais efeitos sobre os ecossistemas. Este trabalho avaliou a remoção de tetraciclina em meio aquoso por processo combinado de adsorção e fotólise e sua sustentabilidade pela métrica da Estrela Verde. Foi utilizado o compósito formado pelas argilas naturais, haloisita (HAL), paligorsquita (PAL) e bentonita (BN). O material foi caracterizado e aplicado em estudos cinéticos e de equilíbrio. A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2=0,9999. O equilíbrio apresentou ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin, destacando-se o COM, com capacidade máxima de 423,71 $mg \cdot g^{-1}$ por Langmuir. Após a adsorção, a tetraciclina residual foi submetida à fotólise UV-C e solar, com e sem H_2O_2. A combinação de radiação solar e H_2O_2 promoveu rápida transformação do fármaco, cujo sinal espectrofotométrico deixou de ser detectado após cerca de 10 min. A Estrela Verde apresentou índice de 66,67%, indicando desempenho ambiental satisfatório. A integração entre adsorção e fotólise mostrou-se promissora para remoção de tetraciclina, associando eficiência, reutilização e princípios da Química Verde.

Palavras-chave: Tetraciclina; Argilominerais; Adsorção; Fotólise; Química Verde.

TITLE: Tetracycline removal from aqueous media by a combined adsorption and photolysis process: sustainability assessment using the green star

Abstract

The presence of pharmaceuticals in aquatic environments is an environmental concern due to their persistence and potential effects on ecosystems. This study evaluated tetracycline removal from aqueous media using a combined adsorption and photolysis process and assessed its sustainability using the Green Star metric. A composite (COM) formed from the natural clays halloysite (HAL), palygorskite (PAL), and bentonite (BN) was used. The material was characterized and applied in kinetic and equilibrium studies. The adsorption kinetics were best described by the pseudo-second-order model, with R^2 = 0.9999. Equilibrium data were fitted to the Langmuir, Freundlich, Sips, and

Temkin models, with COM showing a maximum adsorption capacity of 423.71 $mg \cdot g^{-1}$ according to the Langmuir model. After adsorption, residual tetracycline was subjected to UV-C and solar photolysis, with and without H_2O_2. The combination of solar radiation and H_2O_2 promoted rapid transformation of the pharmaceutical, whose characteristic spectrophotometric signal was no longer detected after approximately 10 min. The Green Star score was 66.67%, indicating satisfactory environmental performance. The integration of adsorption and photolysis proved to be a promising strategy for tetracycline removal, combining efficiency, reusability, and Green Chemistry principles.

Keywords: Tetracycline; Clay minerals; Adsorption; Photolysis; Green Chemistry

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades antrópicas, especialmente nos setores industrial, farmacêutico e agropecuário, tem contribuído para a degradação da qualidade dos recursos hídricos (Ministério do Meio Ambiente, 2024). Nesse contexto, compostos farmacêuticos são classificados como Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) e, mesmo em baixas concentrações, podem representar riscos ambientais devido à persistência, atividade biológica e exposição contínua dos organismos. No caso dos antibióticos, destaca-se ainda a seleção de microrganismos resistentes (Farto et al., 2021; Arumugam et al., 2026).

O consumo global de medicamentos tem aumentado nas últimas décadas, acompanhado por problemas relacionados ao descarte inadequado (OECD, 2020). No Brasil, mais de 26,9 milhões de pessoas foram beneficiadas por programas de acesso a medicamentos em 2025, enquanto estimativas indicam o descarte anual de até 14 mil toneladas desses produtos (Ministério da Saúde, 2025; Sabino, 2026; Tempo Saúde, 2025). Entre os fármacos de interesse ambiental, destaca-se o cloridrato de tetraciclina, antibiótico amplamente empregado na medicina humana, veterinária e aquicultura (Rosato et al., 2025). Suas propriedades físico-químicas podem dificultar sua degradação e favorecer sua permanência no ambiente aquático (Wang et al., 2024). Além disso, sua eliminação parcialmente metabolizada pode resultar em resíduos biologicamente ativos e contribuir para a resistência bacteriana (Kovalakova et al., 2020; Shi et al., 2024).

Diferentes tecnologias têm sido investigadas para a remoção de fármacos, incluindo processos por membranas, oxidação avançada, fotocatálise e métodos eletroquímicos, porém algumas apresentam limitações relacionadas a custos, consumo energético e formação de produtos secundários (Srivastava, 2024). A adsorção destaca-se pela eficiência, simplicidade operacional e possibilidade de emprego de materiais naturais de baixo custo (Pereira et al., 2025). Nesse sentido, argilominerais apresentam propriedades estruturais e superficiais favoráveis à interação com contaminantes (Silva et al., 2026). Bentonita, paligorsquita e haloisita possuem características distintas e são investigadas na remoção de compostos orgânicos em meio aquoso (Luo et al., 2011). Modificações físico-químicas e a formação de compósitos podem favorecer o desempenho adsortivo pela combinação de propriedades complementares (Han et al., 2019).

Entretanto, a adsorção promove principalmente a transferência do contaminante da fase líquida para a sólida, sem garantir sua degradação completa, podendo permanecer concentrações residuais em solução (Abdollahi et al., 2012). Assim, sua associação com uma etapa subsequente de fotólise pode contribuir para a degradação da tetraciclina remanescente (Khan et al., 2020). Após a adsorção e separação do sólido, o sobrenadante é submetido ao tratamento fotolítico, ampliando a eficiência do processo. Além da remoção, a sustentabilidade deve ser considerada no desenvolvimento de tecnologias de tratamento. Os princípios da Química Verde buscam reduzir resíduos, uso de substâncias perigosas e consumo de recursos e energia (Ahmad et al., 2025). A Estrela Verde permite avaliar procedimentos experimentais segundo esses princípios e identificar condições ambientalmente mais favoráveis (Constable, 2018; Rita et al., 2015; Tobiszewski et al., 2015).

Diante desse contexto, este trabalho objetiva avaliar a remoção de tetraciclina em meio aquoso por adsorção utilizando o compósito constituído das argilas haloisita, paligorsquita e bentonita. Adicionalmente, avalia-se a fotólise da fase líquida remanescente após a adsorção e a sustentabilidade das metodologias pela ferramenta Estrela Verde.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação das argilas e do compósito

As argilas paligorsquita, haloisita e bentonita, provenientes de Guadalupe (PI), Cantagalo (RJ) e João Pessoa (PB), respectivamente, foram cedidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ). Os materiais foram beneficiados individualmente pelo CETEM, envolvendo secagem a 60 °C por 24 h, moagem, classificação granulométrica por via úmida e sedimentação, visando à remoção de impurezas e obtenção da fração argila (< 2 μm). O compósito foi obtido por meio da mistura física, a seco, dos três argilominerais naturais (HAL, PAL e BN). Para isso, foram pesadas porções de aproximadamente 0,1 g de cada material, totalizando 0,3 g. Em seguida, os sólidos foram homogeneizados por mistura manual até a obtenção de um material uniforme, denominado COM.

2.2 Tratamento ácido

A modificação ácida dos argilominerais foi realizada utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 1,0 e 2,5 $mol \cdot L^{-1}$. As amostras de HAL, PAL e BN foram tratadas separadamente, mantendo-se os sistemas sob agitação contínua a 60 °C por 4 h. Após o tratamento, os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo e submetidos a sucessivas lavagens com água destilada, visando à remoção do ácido residual e à neutralização dos materiais. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 70 °C por 12 h. Ensaios preliminares realizados com as duas concentrações de HCl indicaram desempenho semelhante dos materiais obtidos. Dessa forma, considerando a menor concentração de ácido empregada, selecionou-se o tratamento

com HCl 1,0 mol·L⁻¹ para as etapas subsequentes do estudo. As amostras modificadas nessa condição foram identificadas como HAL1, PAL1 e BA1, correspondentes, respectivamente, à haloisita, paligorsquita e bentonita submetidas ao tratamento ácido.

2.3 Ensaios de adsorção

2.3.1 Quantificação da tetraciclina

A concentração de tetraciclina nas soluções foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, no comprimento de onda de 360 nm. A concentração remanescente foi determinada por meio de curva analítica previamente construída. Os tratamentos dos dados e os ajustes dos modelos foram realizados utilizando os softwares Microsoft Excel e OriginPro 2019b.

2.3.2 Estudo da cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada utilizando 0,3 g de adsorvente e 25 mL de solução de tetraciclina a 500 mg·L⁻¹, com pH ajustado para 6. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, sob agitação de 150 rpm, em tempos de contato entre 1 e 1440 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich.

2.3.3 Estudo do equilíbrio de adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados utilizando 0,3 g de adsorvente e 25 mL de soluções de tetraciclina com concentrações entre 25 e 500 mg·L⁻¹, totalizando 13 pontos experimentais. Os sistemas foram mantidos sob agitação de 150 rpm, utilizando tempos de contato de 30, 40 e 120 min para bentonita, haloisita e paligorsquita, respectivamente. Após a adsorção, as fases foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

2.3.5 Fotólise do resíduo do fármaco

A fotólise foi realizada utilizando o sobrenadante obtido após a adsorção, contendo a tetraciclina remanescente. Foram coletadas alíquotas de 1,5 mL nos tempos de 10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 120, 150 e 180 min. Os experimentos foram conduzidos sob quatro condições: (I) duas lâmpadas germicidas UV-C de 9 W (λ = 253,7 nm); (II) UV-C na presença de H_2O_2 (9,8 mmol); (III) radiação solar; e (IV) radiação solar na presença de H_2O_2 (9,8 mmol). A concentração remanescente de tetraciclina foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis.

2.4 Construção da Estrela Verde

A sustentabilidade do processo de remoção da tetraciclina foi avaliada por meio da Estrela Verde (EV), considerando os Doze Princípios da Química Verde. Para cada princípio, foi atribuída uma pontuação de 1 a 3, em que 1 representa menor atendimento ao princípio, 2 atendimento intermediário e 3 maior atendimento. A avaliação considerou as substâncias, os materiais e as condições experimentais envolvidos no

processo, incluindo a tetraciclina, água, adsorventes, peróxido de hidrogênio (quando empregado), fonte de irradiação (UV-C ou solar) e resíduos gerados. A atribuição das pontuações levou em consideração aspectos relacionados à toxicidade, geração de resíduos, consumo energético, uso de matérias-primas, segurança e possibilidade de reutilização dos adsorventes. As pontuações obtidas foram utilizadas para a construção gráfica da Estrela Verde, permitindo avaliar e comparar o desempenho ambiental das diferentes condições empregadas no processo de remoção da tetraciclina.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

3.1 Caracterização dos argilominerais

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma do compósito, está presente na Figura 1. A análise por DRX do compósito (COM) evidenciou reflexões associadas às diferentes fases minerais provenientes das argilas utilizadas em sua preparação. Foram identificadas contribuições características da haloisita, paligorsquita e montmorilonita, além de fases secundárias como caulinita, quartzo e feldspato. Essas atribuições são consistentes com os perfis cristalográficos observados para os materiais precursores, que apresentam reflexões características da haloisita em 2θ = 12,24°, 19,85° e 24,86° (Aljohani et al., 2023), da paligorsquita em aproximadamente 8,42°, 13,84° e 27,92° (Xavier et al., 2016) e da montmorilonita, principal constituinte da bentonita, em 6,96° e 19,79° (Pokharel, 2021).

Figura 1. Difratogramas de raios X do COM.

Reflexões adicionais estão relacionadas principalmente à presença de quartzo, caulinita e feldspato nos materiais de origem (Zhao et al., 2023). A coexistência dessas reflexões no difratograma do COM demonstra que a formação do compósito preservou as principais estruturas cristalinas dos argilominerais constituintes. Além disso, não foram observadas novas reflexões que indicassem a formação de uma nova fase cristalina, sugerindo que a obtenção do COM ocorreu predominantemente pela associação física entre HAL, PAL e BN, mantendo suas características mineralógicas individuais.

3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas TG/DTG do compósito (COM), apresentadas na Figura 2, exibem um perfil térmico resultante da combinação das três argilas que constituem o material (HAL, PAL e BN). O primeiro evento ocorre abaixo de aproximadamente 150 °C, com máximo da DTG próximo de 90 °C, sendo atribuído à eliminação de água fisicamente adsorvida e de espécies de água associadas às estruturas dos argilominerais. Esse comportamento é coerente com os eventos observados individualmente para HAL, PAL e BN, especialmente com a perda de água mais pronunciada apresentada pela paligorsquita.

Figura 2. Curvas de TG e DTG para o COM.

O evento de maior intensidade ocorre aproximadamente entre 400 e 550 °C, com máximo da DTG próximo de 500 °C, região na qual se sobrepõem processos de desidroxilação das fases argilominerais presentes no compósito. Um terceiro evento é observado entre aproximadamente 600 e 720 °C, com máximo próximo de 690 °C, indicando transformações térmicas adicionais associadas aos constituintes do material. Após aproximadamente 720 °C, observa-se tendência à estabilização da massa, que atinge cerca de 84% ao final da análise, correspondendo a uma perda total próxima de 16%.

3.1.3 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 do compósito (COM), apresentada na Figura 3, exibe loop de histerese compatível com o tipo H3, associado à presença de mesoporos e espaços interpartículas formados pela agregação das partículas. O material apresentou área superficial específica (SBET) de 69,18 $m^2 \cdot g^{-1}$, volume total de poros de 0,099 $cm^3 \cdot g^{-1}$ e diâmetro médio de poros de aproximadamente 5,75 nm, situando-se na faixa de mesoporos. A análise pelo método t-Plot indicou ainda área de microporos de 25,13 $m^2 \cdot g^{-1}$ e volume microporoso de 0,0117 $cm^3 \cdot g^{-1}$, evidenciando a coexistência de micro e mesoporos.

Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de N2 do COM.

O aumento acentuado da quantidade de N_2 adsorvida em altas pressões relativas ($P/P_0 > 0,8$) está relacionado à condensação capilar em poros de maiores dimensões. Essa heterogeneidade da estrutura porosa é coerente com a composição do COM, formado pela associação de HAL, PAL e BN, que apresentam diferentes características estruturais e texturais.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV/EDX

A micrografia de MEV do compósito (COM), apresentada na Figura 4, evidencia uma morfologia heterogênea, constituída por partículas de diferentes formas e dimensões organizadas em aglomerados. Esse aspecto é coerente com a natureza do material, obtido pela associação física de HAL, PAL e BN, cujas características morfológicas individuais contribuem para a formação de uma estrutura superficial irregular e heterogênea. A presença de partículas agregadas também é consistente com o comportamento observado individualmente para as argilas constituintes.

Figura 4. Micrografias de MEV do COM.

O mapeamento elementar por EDS evidencia a presença e a distribuição de Mg, Al, Si, K e Fe na região analisada. A sobreposição dos sinais demonstra que esses elementos se encontram distribuídos ao longo do aglomerado, refletindo a contribuição das diferentes fases minerais que constituem o compósito. Esses resultados complementam as demais técnicas de caracterização e corroboram a natureza multicomponente do COM.

3.1.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X (FRX) do compósito (COM) revelou predominância de SiO_2 (50,78%), seguida por Al_2O_3 (19,32%) e Fe_2O_3 (15,37%), além da presença de CaO, K_2O, MgO, TiO_2 e MnO em menores proporções. A elevada contribuição de SiO_2 e Al_2O_3 confirma o caráter predominantemente aluminossilicatado do material, em concordância com as fases minerais identificadas por DRX (Silva et al., 2026). A diversidade composicional observada é coerente com a obtenção do COM pela associação de haloisita, paligorsquita e bentonita, refletindo a contribuição conjunta dos constituintes das três argilas. Além disso, a presença de Si, Al, Fe e Mg está de acordo com os mapeamentos elementares obtidos por EDS e corrobora a coexistência das diferentes fases minerais identificadas no compósito.

Tabela 1. Composição química dos óxidos do COM.

3.1.6 Potencial Zeta (ζ)

O compósito (COM) apresentou potencial zeta de −23,59 mV, indicando predominância de cargas negativas em sua superfície, associadas à presença de grupos superficiais, como $Si–O^-$, Al–OH e Si–OH, e às cargas estruturais dos argilominerais que o constituem (Silva, 2024; Perelomov et al., 2025; Ma et al., 2024). Essa característica é relevante para a adsorção da tetraciclina, realizada em pH 6, condição na qual o fármaco apresenta predominantemente caráter zwitteriônico. Dessa forma, a superfície negativamente carregada do COM pode interagir com regiões protonadas da tetraciclina. Entretanto, o processo adsortivo não é governado exclusivamente por interações eletrostáticas, podendo envolver também ligações de hidrogênio, complexação superficial e outras interações intermoleculares (Wang et al., 2025).

3.2 Adsorção do fármaco

3.2.1 Estudo cinético do compósito

Os ajustes dos modelos cinéticos para a adsorção de tetraciclina pelo compósito (COM) são apresentados na Figura 5, enquanto os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 2. O material apresentou capacidade experimental de adsorção de 40,59 $mg \cdot g^{-1}$, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) aquele que melhor descreveu os dados experimentais, com R2=0,9994. O valor de qe calculado pelo modelo (40,78 $mg \cdot g^{-1}$) apresentou elevada concordância com o valor experimental, reforçando a adequação do PSO à cinética do sistema (Câmara et al., 2019; Sales, 2020; Silva M., 2024). O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou R2=0,8491 e qe calculado de apenas 1,0157 $mg \cdot g^{-1}$, bastante inferior ao valor experimental. Para o modelo de Elovich, foi obtido R2=0,8972, também inferior ao observado para o PSO. Assim, a combinação das três argilas no COM manteve o comportamento cinético observado para os materiais individuais, com melhor representação pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 5. Gráficos da cinética de adsorção das amostras COM, para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a o compósito COM para adsorção do fármaco TC.

3.2.2. Estudo de equilíbrio do compósito

As isotermas de equilíbrio para o compósito (COM) estão apresentadas na Figura 6, enquanto os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin encontram-se na Tabela 3. Entre os modelos avaliados, Langmuir apresentou o melhor ajuste, com R2=0,9799, seguido por Freundlich (R2=0,9774) e Sips (R2=0,9761), cujos valores próximos indicam que diferentes características do equilíbrio adsortivo são representadas satisfatoriamente por esses modelos (Pereira et al., 2025; Câmara et al., 2024).

Figura 6. Isotermas de adsorção da amostra COM.

Pelo modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção estimada foi de 423,7062 $mg \cdot g^{-1}$, enquanto Sips forneceu qm de 399,78 $mg \cdot g^{-1}$. O modelo de Freundlich apresentou n=1,0301, indicando adsorção favorável, enquanto o menor ajuste foi observado para Temkin (R2=0,9505). Os elevados valores de capacidade estimados para o COM evidenciam o potencial adsortivo do material frente à tetraciclina, embora devam ser interpretados como parâmetros previstos pelos respectivos modelos dentro das condições experimentais avaliadas.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção de TC para o compósito COM ajustadas aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

3.2.3 Fotólise

Após a etapa de adsorção, a tetraciclina remanescente na fase líquida foi submetida à fotólise sob diferentes condições de irradiação, avaliando-se o efeito da radiação UV-C e solar, na presença e ausência de H_2O_2, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Cinética de degradação da tetraciclina residual após adsorção sob diferentes condições: (A) UV-C sem H_2O_2; (B) UV-C/H_2O_2; (C) radiação solar sem H_2O_2; e (D) radiação solar/H_2O_2.

A comparação entre os sistemas permitiu verificar a influência tanto da fonte de radiação quanto da adição do agente oxidante sobre a degradação do fármaco. Para as condições apresentadas nas Figuras 7A–7C, os dados foram avaliados segundo a aproximação de pseudo-primeira ordem baseada no modelo de Langmuir–Hinshelwood, enquanto o sistema solar/H_2O_2 (Figura XD) foi representado pelo modelo de Avrami–Erofeev (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010; De Bruijn et al., 1981).

Sob irradiação UV-C sem H_2O_2 (Figura 7A), observou-se redução progressiva da concentração de tetraciclina, demonstrando que o fármaco é suscetível à transformação fotoquímica mesmo na ausência de um agente oxidante adicional. O sistema apresentou R2=0,9821 e constante cinética aparente de 0,1909 min^{-1}, evidenciando a contribuição da radiação UV-C para a fotólise direta da tetraciclina (Ollis, 2018; Zhang et al., 2018; Tran et al., 2023; Buth, 2009).

A adição de H_2O_2 modificou expressivamente o comportamento observado sob UV-C (Figura 7B), com aumento contínuo de ln(Ci/Cf) ao longo do período de irradiação e valores superiores aos obtidos na ausência do oxidante. Para essa condição, foi obtida constante cinética de 0,0142 min^{-1}. A intensificação da degradação na presença do peróxido pode estar associada à sua fotólise sob radiação UV-C, favorecendo a

formação de espécies oxidantes altamente reativas, principalmente radicais hidroxila (•OH), capazes de atacar diferentes grupos funcionais presentes na molécula de tetraciclina (Silério-Vázquez et al., 2024; Song et al., 2022; Jiang et al., 2022).

A influência da fonte de radiação também pode ser observada pela comparação dos sistemas conduzidos sem H_2O_2. Sob radiação solar (Figura 7C), a degradação ocorreu de maneira mais gradual ao longo dos 300 minutos avaliados, apresentando R2=0,9969 e constante cinética de 0,0039 min^{-1}. Em comparação com a condição UV-C sem oxidante (Figura 7A), o comportamento evidencia diferenças na velocidade e no perfil de degradação, relacionadas às características das fontes de radiação e à capacidade da tetraciclina de absorver os comprimentos de onda incidentes (Bautitz, 2006; Song et al., 2022; Silério-Vázquez et al., 2024).

O comportamento mais rápido foi observado para a associação entre radiação solar e H_2O_2 (Figura 7D). Nessa condição, foram obtidos apenas quatro pontos experimentais, uma vez que, após aproximadamente 10 minutos de exposição, o sinal espectrofotométrico característico da tetraciclina monitorado por UV-Vis não foi mais detectado nas condições analíticas empregadas. O resultado demonstra um efeito expressivo da associação entre a radiação solar e o agente oxidante quando comparada à radiação solar isolada. A presença de H_2O_2 fornece uma via adicional para a formação de espécies oxidantes, contribuindo para a rápida transformação do fármaco (Silério-Vázquez et al., 2024; Song et al., 2022).

Devido ao perfil cinético observado para o sistema solar/H_2O_2, os dados foram representados pelo modelo de Avrami–Erofeev, obtendo-se R2=0,9384 e expoente de Avrami n=1,2297. Esse comportamento difere daquele observado nas demais condições, indicando uma evolução não linear da fração degradada ao longo do processo. Entretanto, considerando o reduzido número de pontos experimentais decorrente da elevada velocidade de degradação, a interpretação mecanística do parâmetro n deve ser realizada com cautela (De Bruijn et al., 1981; Yang et al., 2019).

Os resultados demonstram que a tetraciclina residual apresentou suscetibilidade à degradação sob ambas as fontes de radiação, mesmo na ausência de H_2O_2. A comparação entre os sistemas evidencia, entretanto, que a presença do oxidante alterou substancialmente o comportamento do processo, destacando-se a condição solar/H_2O_2 pela rápida perda do sinal característico da tetraciclina em aproximadamente 15 minutos. Esses resultados demonstram o potencial da etapa fotoquímica como tratamento complementar à adsorção, permitindo atuar sobre a fração do fármaco que permanece em solução após a separação do adsorvente.

3.3 Avaliação da sustentabilidade do processo por Estrela Verde

A sustentabilidade do processo combinado de adsorção e fotólise foi avaliada por meio da Estrela Verde (EV), considerando os princípios aplicáveis da Química Verde. As pontuações estão apresentadas na Figura 8. O processo apresentou Índice de Preenchimento da Estrela (IPE) de 66,67%, indicando desempenho ambiental satisfatório e evidenciando simultaneamente os aspectos favoráveis e as limitações do sistema (Ribeiro, 2010; da Silva Júnior, 2026).

Figura 8. Estrela Verde do processo de adsorção e fotólise para remoção de tetraciclina.

Os melhores desempenhos foram observados nos princípios relacionados ao uso de solventes e auxiliares mais seguros (P5) e à redução de derivatizações (P8), ambos com pontuação máxima. Esses resultados estão associados principalmente ao emprego da água como meio do processo e à ausência de etapas adicionais de derivatização química. A utilização de argilas naturais como adsorventes e de radiação solar na etapa de fotólise também constitui aspecto favorável, reduzindo a necessidade de materiais sintéticos e, nessa condição, a demanda por fontes artificiais de radiação (Yunes, 2023).

Por outro lado, os menores desempenhos foram atribuídos à economia atômica (P2) e à catálise (P9). A baixa pontuação de P2 decorre da limitada aplicabilidade desse princípio a um processo de remoção e degradação de contaminantes, cujo objetivo não é incorporar os átomos dos reagentes em um produto final. Para P9, a pontuação está relacionada à ausência de um catalisador propriamente dito, uma vez que as argilas atuam como adsorventes e são posteriormente separadas da solução antes da etapa fotoquímica. Outros aspectos, como geração de resíduos, consumo energético da radiação UV-C e utilização de H_2O_2, resultaram em desempenhos intermediários.

A avaliação também deve considerar a possível formação de produtos de transformação durante a fotólise, cuja identidade e toxicidade não foram determinadas neste estudo. Dessa forma, o desaparecimento do sinal característico da tetraciclina não implica necessariamente mineralização completa do contaminante. Apesar dessas limitações, o de 66,67% demonstra um equilíbrio favorável entre desempenho técnico e aspectos ambientais, com possibilidade de aprimoramento por meio da maior utilização de radiação solar, otimização do consumo de reagentes e redução dos resíduos gerados (Maria et al., 2023).

Conclusão

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram o potencial do compósito constituído por haloisita, paligorsquita e bentonita (COM) como adsorvente para a remoção de tetraciclina em meio aquoso. As técnicas de caracterização evidenciaram que a associação física das três argilas preservou as principais fases cristalinas dos materiais precursores, sem formação de uma nova fase cristalina, resultando em um material de natureza multicomponente, com morfologia heterogênea e composição predominantemente aluminossilicatada. A caracterização textural revelou a coexistência de micro e mesoporos, área superficial específica de 69,18 $m^2 \cdot g^{-1}$ e diâmetro médio de poros de aproximadamente 5,75 nm. Além disso, o potencial zeta de −23,59 mV evidenciou o caráter predominantemente negativo da superfície do COM, característica relevante para sua interação com a tetraciclina nas condições avaliadas.

Nos ensaios de adsorção, o COM apresentou capacidade experimental de 40,59 $mg \cdot g^{-1}$, sendo a cinética melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 = 0,9994 e elevada concordância entre as capacidades experimental e calculada. No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, com R^2 =

0,9799 e capacidade máxima estimada de 423,71 $mg \cdot g^{-1}$, evidenciando o potencial do compósito para a adsorção do fármaco nas condições estudadas.

A aplicação da fotólise como etapa subsequente permitiu atuar sobre a tetraciclina remanescente na fase líquida após a separação do adsorvente. O fármaco apresentou suscetibilidade à transformação tanto sob radiação UV-C quanto solar, destacando-se a associação entre radiação solar e H_2O_2, na qual o sinal espectrofotométrico característico da tetraciclina deixou de ser detectado após aproximadamente 10 min. Entretanto, o desaparecimento desse sinal não permite afirmar a mineralização completa do contaminante, tornando necessária, em estudos futuros, a identificação dos produtos de transformação formados durante o processo.

A avaliação pela Estrela Verde resultou em Índice de Preenchimento da Estrela de 66,67%, indicando desempenho ambiental satisfatório e apontando possibilidades de aprimoramento do processo. Dessa forma, a integração entre adsorção utilizando o COM e fotólise mostrou-se uma estratégia promissora para o tratamento de águas contendo tetraciclina, conciliando capacidade adsortiva, tratamento complementar da fração residual e aspectos favoráveis aos princípios da Química Verde.

Referências

5 REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, Y. et al. Interactions between photodegradation components. Chemistry Central Journal, v. 6, n. 1, 11 set. 2012.

AHMAD et al. Green chemistry approaches for reducing industrial water pollution: eco-friendly treatment technologies and sustainable wastewater management. Zenodo, 13 nov. 2025.

ALJOHANI, N. S. et al. The effective adsorption of arsenic from polluted water using modified Halloysite nanoclay. Arabian Journal of Chemistry, v. 16, p. 104652, 2023.

ARUMUGAM, A. et al. Pharmaceuticals in Water: Fate, Health Risks, Treatment and Governance for Sustainable Management. Water Air Soil Pollut, v. 237, p. 828, 2026.

BAUTITZ, Ivonete Rossi. Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton. 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2006.

CÂMARA, Anne Beatriz Figueira. Remoção de contaminantes da indústria do petróleo por adsorção com paligorsquita – uma avaliação cinética e termodinâmica. 2019. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CÂMARA, A. B. F.; SILVA, M. R. L.; DE LONGE, C. et al. Computational and experimental assessment of efficient dye adsorption method from aqueous effluents by halloysite and palygorskite clay minerals. Environmental Science and Pollution Research, v. 31, p. 53671–53690, 2024.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

CONSTABLE, D. Green Chemistry Metrics. 2018.

DA SILVA JÚNIOR, C. A. et al. Integrating green and sustainable chemistry into high school: contributions of instructional model-based teaching to enhance students' critical reflective thinking. RSC Sustainability, 2026.

DE BRUIJN, T. J. W.; DE JONG, W. A.; VAN DEN BERG, P. J. Kinetic parameters in Avrami–Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments.

FARTO, C. D. et al. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010–2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. Revista de Gestão de Água da América Latina, v. 18, p. 1–19, 2021.

HAN, H. et al. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. Journal of Hazardous Materials, v. 369, p. 780–796, 2019.

HINSHELWOOD, C. N. The Kinetics of Chemical Change. Oxford: Clarendon Press, 1940.

JIANG, Y. et al. Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 236, p. 113464, 2022.

KHAN, I. et al. Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 5, p. 104364, 2020.

KOVALAKOVA, P. et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. Chemosphere, v. 251, p. 126351, 2020.

LUO, P. et al. Preparation and Characterization of Silane Coupling Agent Modified Halloysite for Cr(VI) Removal. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 17, p. 10246–10252, 2011.

MA, Q.; ZHAO, N.; WANG, S. et al. Comparative study of the adsorption of tetracycline on clay minerals with various nanostructures: allophane, halloysite, and montmorillonite. Clays and Clay Minerals, v. 72, e27, 2024.

MARIA et al. Comparações entre as análises pela Matriz Verde e a Estrela Verde de técnicas de extração e purificação da cafeína como forma de refletir sobre a verdura de processos químicos estudados no ensino superior. Scientia Naturalis, v. 5, n. 2, 2023.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE E MUDANÇA DO CLIMA. Qualidade da Água. 2024.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Balanço 2025. 2025.

OLLIS, D. F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. Frontiers in Chemistry, v. 6, 2018.

PEREIRA, A. et al. Efficient Removal of Tetracycline Hydrochloride via Adsorption onto Modified Bentonite: Kinetics and Equilibrium Studies. Applied Sciences, v. 15, n. 6, p. 3372, 2025.

PERELOMOV, L. et al. Adsorção de antibióticos por minerais naturais de argila. Minerais, v. 15, n. 7, p. 733, 2025.

POKHAREL, B.; SIDDIQUA, S. Effect of calcium bentonite clay and fly ash on the stabilization of organic soil from Alberta, Canada. Engineering Geology, v. 293, p. 106291, 2021.

RIBEIRO, M. et al. Uma métrica gráfica para avaliação holística da verdura de reacções laboratoriais – "Estrela Verde". Química Nova, v. 33, n. 3, p. 759–764, 2010.

RITA, GABRIELA et al. Using Green Star Metrics To Optimize the Greenness of Literature Protocols for Syntheses. Journal of Chemical Education, v. 92, n. 6, p. 1024–1034, 2015.

ROSATO, R. et al. Antibiotics in the aquatic environment. A deep voyage across chemical occurrence data, socio-economic relationships and international policies on antimicrobial consumption and resistance within 2014–2024. Science of the Total Environment, v. 1002, p. 180543, 2025.

SABINO, A. Descarte correto de medicamentos ultrapassa 1.000 toneladas em 2025, diz associação. 2026.

SAÚDE, T. Descarte incorreto de medicamentos ameaça o meio ambiente e a saúde pública, alerta especialista. 2025.

SALES, Rafael Viana. Estudo experimental e teórico da dessulfurização adsortiva de diesel real usando materiais mesoporosos de alta eficiência. 2020. 149 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

SILÉRIO-VÁZQUEZ, F. de J. et al. Photocatalytic degradation of antibiotics in water via TiO_{2}-x: Research needs for technological advancements. Journal of Hazardous Materials Advances, v. 16, p. 100506, 2024.

SILVA, M. R. L. Estudo da adsorção dos corantes sintéticos azul de metileno e vermelho do congo e do antibiótico tetraciclina utilizando o argilomineral haloisita. 2024. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.

SILVA, M. R. L. et al. Assessment of halloysite clay nanotubes as adsorbents for removing tetracycline hydrochloride from contaminated aqueous systems via experimental study and SQM calculations. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 28, n. 10, p. 6590–6606, 2026.

SHI, Y. et al. Nano-clay montmorillonite removes tetracycline in water: Factors and adsorption mechanism in aquatic environments. iScience, v. 27, n. 2, p. 108952, 2024.

SONG, J. et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with g-C3N4/Ag/AgBr composites. Frontiers in Chemistry, v. 10, 2022.

SRIVASTAVA, S. K. Recent advances in removal of pharmaceutical pollutants in wastewater using metal oxides and carbonaceous materials as photocatalysts: a review. RSC Applied Interfaces, v. 1, n. 3, p. 340–429, 2024.

TOBISZEWSKI, M. et al. Green Chemistry Metrics with Special Reference to Green Analytical Chemistry. Molecules, v. 20, n. 6, p. 10928–10946, 2015.

TRAN, H. D. et al. Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. RSC Advances, v. 13, n. 25, p. 16915–16925, 2023.

WANG, Y. et al. Removal of tetracycline by different clay minerals and its site energy analysis. Chemical Engineering Science, v. 307, p. 121332, 2025.

XAVIER, K. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. Applied Clay Science, v. 119, parte 2, p. 338–347, 2016.

YANG, J.; ZHANG, L. Yields and efficiency of TiO_2 photocatalysts under different light sources for water decontamination. Journal of Environmental Management, v. 246, p. 843–854, 2019.

YUNES, Santiago Francisco; MARQUES, Carlos Alberto (org.). A métrica holística estrela verde: análise de atividades experimentais no ensino de química. Ponta Grossa: Atena, 2023.

ZHANG, G. et al. Nonnegligible Generation of Hydroxyl Radicals from UVC Photolysis of Aqueous Nitrous Oxide. Environmental Science & Technology, v. 52, n. 17, p. 9785–9792, 2018.

Anexos



Fig 1



Fig 2



Fig 3



Fig 4



Fig 5



Fig 6



Fig 7



Fig 8



Tabela 1



Tabela 2



Tabela 3

CÓDIGO: ET0555

AUTOR: LETICIA HORIE FERNANDES PEDROSA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Prospecção de Novos Agentes Bioativos a partir de Brevibacillus brevis Isolados de Ambientes Marinhos: Influência do Meio de Cultivo na Modulação do Metaboloma via Molecular Networking

Resumo

A busca por novos produtos naturais microbianos é impulsionada pela necessidade urgente de novos agentes terapêuticos contra patógenos resistentes. O estudo investigou a influência do meio de cultivo no perfil químico de Brevibacillus brevis. A linhagem foi cultivada nos meios LB e MAK, seguida de extração com acetato de etila. Os extratos foram analisados por HPLC-HRMS e os dados processados via MZmine e plataforma GNPS no modo Feature Based Molecular Networking. Foram detectadas aproximadamente 18.429 features, das quais 57 apresentaram correspondência (matches) com bibliotecas públicas. A análise das redes moleculares demonstrou que a alteração do meio de cultura induz a produção de metabólitos exclusivos, evidenciando que a composição nutricional é um fator determinante na expressão do potencial biossintético desta bactéria. A desreplicação evidenciou o depsipeptídeo cíclico SCH-378199, inserido em uma família molecular contendo sinais não atribuídos a compostos conhecidos, sugerindo ocorrência de potenciais congêneres. Além da contribuição científica e potencial biotecnológico da abordagem, o trabalho proporcionou formação interdisciplinar, integrando microbiologia, obtenção e preparo de extratos, e ferramentas de bioinformática aplicadas à pesquisa em produtos naturais. Espera-se que os resultados contribuam fornecendo subsídio para o desenvolvimento de futuras terapias capazes de combater o avanço da resistência bacteriana.

Palavras-chave: Brevibacillus brevis. Rede molecular. Meios de cultura. Metabólitos.

TITLE: Prospecting for New Bioactive Agents from Marine-Derived Brevibacillus brevis: Influence of Culture Medium on Metabolome Modulation via Molecular Networking

Abstract

The search for new microbial natural products is driven by the urgent need for new therapeutic agents against resistant pathogens. This study investigated the influence of the culture medium on the chemical profile of Brevibacillus brevis. The strain was cultivated in LB and MAK media, followed by ethyl acetate extraction. The extracts were analyzed by HPLC-HRMS, and the data was processed using MZmine and the GNPS platform via Feature-Based Molecular Networking. Approximately 18,429 features were detected, 57 of which showed matches with public libraries. Molecular network analysis demonstrated that altering the culture medium induces the production of exclusive metabolites, evidencing that nutritional composition is a decisive factor in the expression of this bacterium's biosynthetic potential. Dereplication revealed the cyclic depsipeptide SCH-378199, embedded within a molecular family containing signals unassigned to known compounds, suggesting the occurrence of potential congeners. In addition to the scientific contribution and biotechnological potential of this approach, the work fostered interdisciplinary training by integrating microbiology, extract preparation, and bioinformatics tools applied to natural products research. The results are expected to contribute by providing foundational support for the development of future therapies capable of combating the advancement of bacterial resistance.

Keywords: Brevibacillus brevis. Molecular networking. Culture media. Metabolites

Introdução

A resistência antimicrobiana (RAM) é um problema de grande importância para a saúde pública, pois reduz a eficácia dos tratamentos disponíveis e está associada ao aumento da morbidade e da mortalidade por infecções. Segundo estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS), caso a tendência atual se mantenha, a RAM poderá estar relacionada a aproximadamente 10 milhões de mortes por ano até 2050 (OMS, 2021). Entre os microrganismos de maior relevância nesse contexto estão os patógenos do grupo ESKAPE (Enterococcus faecium, Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa e Enterobacter spp.), que apresentam elevada capacidade de desenvolver resistência a diferentes antimicrobianos. Assim, a descoberta de novos compostos com atividade antibacteriana é necessária, principalmente frente à redução das opções terapêuticas disponíveis. Nesse contexto, os ambientes marinhos têm recebido atenção como fontes de microrganismos capazes de produzir metabólitos secundários com potencial biotecnológico. Apesar de os oceanos cobrirem cerca de 70% da superfície terrestre, grande parte de sua diversidade microbiana ainda permanece pouco explorada quanto à produção de moléculas bioativas (MAYER et al., 2023; STINCONE; BRANDELLI, 2020; NWEZE, 2020). Os microrganismos presentes nesses ambientes produzem diferentes compostos que podem participar de processos como competição por nutrientes e espaço e defesa contra outros

organismos. Entre essas bactérias, destaca-se Brevibacillus brevis, pertencente ao filo Firmicutes, que apresenta capacidade de produzir substâncias com atividade antimicrobiana, incluindo gramicidinas e outros peptídeos não ribossomais (CHAGAS et al., 2024). Aliado a isso, ferramentas modernas de desreplicação e bioinformática, como a Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS) e o Molecular Networking, permitem a identificação rápida de compostos conhecidos e a descoberta de análogos estruturais. Dessa forma, este estudo teve como objetivo investigar a influência de diferentes meios de cultivo sobre o perfil metabólico de B. brevis isolado de ambiente marinho, utilizando LC-HRMS/MS e Feature Based Molecular Networking como ferramentas para avaliar sua diversidade química e identificar famílias moleculares prioritárias para futuras etapas de isolamento e avaliação biológica.

Metodologia

I. Cultivo e Obtenção dos Extratos: A cepa de Brevibacillus brevis, cedida pelo Laboratório de Laboratório de Biologia Molecular e Genômica (LBMG-UFRN), foi cultivada nos meios líquidos LB e MAK. O sobrenadante foi separado das células e submetido à extração líquido-líquido com acetato de etila. Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório a 40 °C e depois submetidos a secura.

II. Análise por HPLC-HRMS: O extrato bruto foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) utilizando um espectrômetro Orbitrap Exploris 240 (Thermo Fisher Scientific), equipado com fonte de ionização por electrospray (ESI) e operando no modo de ionização positivo. A aquisição dos dados foi realizada no modo dependente de dados (data-dependent acquisition, DDA). Os espectros de MS1 foram adquiridos na faixa de m/z 100–1200, com poder de resolução de 120.000 a m/z 200, seguido da seleção automática dos íons precursores de maior intensidade para fragmentação por dissociação induzida por colisão de alta energia (higher-energy collisional dissociation, HCD), utilizando energia de colisão normalizada de 60%, janela de isolamento de 1,5 Da e poder de resolução de 15.000 para os espectros de MS2. A aquisição cromatográfica foi realizada durante 15 min, resultando em 1.977 espectros MS1 e 9.758 espectros MS2. Os arquivos de dados brutos (.raw) foram posteriormente convertidos para o formato mzML utilizando o software MSConvert, para posterior processamento e análise dos dados.

III. Processamento de Dados e Bioinformática: Os arquivos brutos (.mzML) foram processados no software MZmine para filtragem inicial e detecção de picos. Para a geração da rede molecular, utilizou-se o fluxo de trabalho Feature-BasedMolecular Networking na plataforma GNPS. A tolerância de massa foi de 0,02 Da e a similaridade de cosseno mínima de 0,7. Brancos de solvente foram utilizados como controle para a exclusão de ruídos e artefatos analíticos.

Resultados e Discussões

O processamento dos dados brutos no software MZmine, utilizando os parâmetros padrão do módulo Wizard para HPLC-Orbitrap, resultou inicialmente em 18.429 features químicas. Após a etapa de filtragem de ruídos e remoção de sinais detectados nos brancos, restaram aproximadamente 16.683 sinais associados ao metabolismo bacteriano. A análise via rede molecular no modo FBMN consolidou esses dados em um total de 1.205 nódulos, organizados em 305 redes moleculares (famílias químicas). A desreplicação automatizada através da biblioteca do GNPS permitiu a anotação de 57 compostos com alto índice de confiança, apresentando valores de similaridade de cosseno superiores a 0,7.

A comparação quantitativa entre os meios de cultivo comprovou a diversidade molecular dependente do meio de cultura de Brevibacillus brevis. Foram identificados 357 nódulos exclusivos do extrato obtido em meio MAK (azul-escuro) e 238 nódulos exclusivos do meio LB (verde). Outros 321 nódulos foram produzidos de forma constitutiva, estando presentes nos dois meios de cultura. Além disso, a metodologia permitiu o rigoroso controle de qualidade do experimento, identificando 289 nódulos associados a contaminantes ou componentes dos meios de cultura, identificados através de brancos (marcados em vermelho e azul-claro), que foram excluídos da análise biológica. Essa distinção clara entre os perfis químicos confirma que a variação nutricional induz o silenciamento ou ativação de vias biossintéticas específicas, sendo o meio MAK o que apresentou maior indução de metabólitos exclusivos nas condições testadas.

Um achado de particular interesse foi a anotação espectral do nó pertencente ao nó do cluster 10024 (m/z 562,821, $[M+2H]^{2+}$; RT = 7,7 min), que apresentou anotação espectral pelo DEREPLICATOR (e-value = $6{,}2 \times 10^{-13}$), compatível com o depsipeptídeo cíclico SCH-378199 ($C_{56}H_{85}N_9O_{15}$), com desvio de massa inferior a 0,01 Da em relação ao valor teórico. Os demais nós do cluster (Figura 1) apresentaram similaridade espectral, mas não foram atribuídos a membros conhecidos da família SCH, sugerindo a presença de possíveis congêneres ainda não descritos (Figura 2). A anotação foi considerada de nível 2 (SUMNER, et al. 2007; SCHYMANSKI, et al. 2014) de confiança (MSI), indicando identificação putativa baseada na correspondência de massa e espectro MS/MS. Embora os demais nós desse cluster apresentem similaridade espectral, eles não foram atribuídos a membros conhecidos da família SCH, o que sugere a presença de potenciais congêneres ainda não descritos. Embora existam relatos de atividade antimicrobiana para alguns membros desta família (YEVERINO et al, 2025), o SCH-378199 é associado a propriedades anti-inflamatórias. Além disso, a detecção desta molécula em uma linhagem bacteriana representa um ponto de investigação científica, dado que sua produção é tradicionalmente relatada em fungos, tornando sua origem em B. brevis uma incógnita com extremo potencial para estudos futuros.

Conclusão

O estudo responde à questão central da investigação, confirmando que o meio de cultivo exerce influência significativa no perfil químico e na diversidade molecular de Brevibacillus brevis isolado de ambiente marinho. A integração entre LC-HRMS/MS, processamento de dados no MZmine e Feature-Based Molecular Networking no GNPS permitiu organizar uma elevada quantidade de informações químicas, realizar a

desreplicação de 57 compostos e identificar famílias moleculares prioritárias para investigação.

Os resultados demonstram que a comparação de cultivos em diferentes meios de cultura é uma estratégia importante para a prospecção de novos agentes antimicrobianos, pois o potencial biotecnológico total da linhagem não é expresso em uma única condição de cultivo. A identificação de centenas de metabólitos exclusivos induzidos pelos meios MAK e LB valida a importância da variação nutricional na descoberta de novas moléculas bioativas. A identificação putativa do depsipeptídeo SCH-378199 reforça o potencial biotecnológico da linhagem, extrapolando o campo da atividade antimicrobiana para outras bioatividades de interesse farmacológico, como a anti-inflamatória. Como perspectiva futura, torna-se essencial investigar a rede molecular gerada, dado o elevado volume de metabólitos detectados que ainda não possuem anotação em bibliotecas públicas. Os próximos passos do projeto deverão focar na modificação dos métodos de cultivo para otimizar e aumentar a produção desses compostos, permitindo uma caracterização química e a realização de ensaios biológicos direcionados para as substâncias exclusivas identificadas na rede. A exploração dos clusters sem correspondência abre uma janela de oportunidade para a descoberta de novas classes de moléculas bioativas marinhas. A anotação do peptídeo cíclico servirá como embasamento fundamental durante a caracterização futura deste extrato.

Sob a perspectiva da medicina e da busca urgente por novas terapias na saúde pública, a prospecção de Brevibacillus brevis revela-se altamente promissora. A presença de uma rede molecular robusta, em sua maioria ainda sem anotação estrutural, representa um vasto território inexplorado de elevado interesse farmacológico. Assim, os próximos passos caminham para traduzir o potencial biotecnológico dessa linhagem marinha em soluções clínicas reais, e alavancar o tratamento de pacientes com infecções multirresistentes.

Referências

WANG, M. et al. Sharing and community curation of mass spectrometry data with Global Natural Products Social Molecular Networking. Nature Biotechnology, v. 34, n. 8, p. 828-837, 2016.

NEWMAN, D. J.; CRAGG, G. M. Natural Products as Sources of New Drugs over the Nearly Four Decades from 01/1981 to 09/2019. Journal of Natural Products, v. 83, n. 3, p. 770-803, 2020.

BLIN, K. et al. AntiSMASH 5.0: updates to the secondary metabolite genome mining pipeline. Nucleic Acids Research, 2019.

CHAGAS, L. d. M. Brevibacillus brevis LABIM 17: Potencial fonte de novos antimicrobianos. Tese (Doutorado), CAPES, 2024.

LIU, Qingshu et al. Enhancement of edeine production in Brevibacillus brevis X23 via in situ promoter engineering. Microbial Biotechnology, v. 15, p. 577-589, 2022.

MAYER, A. M. et al. Marine pharmacology in 2021–2022: Marine Natural Products, a rapidly evolving and expanding research field. Marine Drugs, v. 21, n. 1, p. 27, 2023.

NWEZE, J. A. et al. Antibiotics Development and the Potentials of Marine-Derived Compounds to Stem the Tide of Multidrug-Resistant Pathogenic Bacteria, Fungi, and Protozoa. Marine Drugs, v. 18, p. 145, 2020.

PÉREZ, B. L. F.; FENICAL, W. Accessing marine microbial diversity for drug discovery. Microbial Resources, 2017.

STINCONE, P.; BRANDELLI, A. Marine bacteria as source of antimicrobial compounds. Critical Reviews in Biotechnology, 2020.

WHO. Antimicrobial resistance: Global report on surveillance. World Health Organization, 2021.

CLSI. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing. 28th ed. Wayne, PA: Clinical Laboratory Standards Institute, 2018.

YEVERINO, Itzel Rubí et al. New Antimicrobial Cyclodepsipeptides from a Freshwater Fungus from the Sierra Madre Oriental in Mexico. ACS Omega, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 5087-5096, 11 fev. 2025.

SUMNER, L. W. et al. Proposed minimum reporting standards for chemical analysis Chemical Analysis Working Group (CAWG) Metabolomics Standards Initiative (MSI). Metabolomics, v. 3, n. 3, p. 211-221, 2007.

SCHYMANSKI, E. L. et al. Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry: communicating confidence. Environmental Science & Technology, v. 48, n. 4, p. 2097-2098, 2014.

YEVERINO, Itzel Rubí et al. “New Antimicrobial Cyclodepsipeptides from a Freshwater Fungus from the Sierra Madre Oriental in Mexico.” ACS omega vol. 10,5 5087-5096. 29 Jan. 2025.

Anexos



Figura 1: Depsipeptídeo cíclico SCH-378199 - m/z 562.82. Fonte: GNPS



Figura 2: Rede molecular do Depsipeptídeo cíclico SCH-378199 - m/z 562.88 (2M+H)



Figura 3: Redes moleculares obtidas no GNPS via Feature Based Molecular Networking

CÓDIGO: ET0570

AUTOR: LUISA BENTO DA NOBREGA

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Molibdatos com estrutura geral AMoO4 (A=Cu, Fe e Co) suportados em sílica para desidrogenação oxidativa do etilbenzeno

Resumo

O estireno é um precursor petroquímico essencial cuja obtenção industrial tradicional consome muita energia. Como alternativa sustentável, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno assistida por CO2 utiliza um gás de efeito estufa como agente oxidante brando. Neste estudo, catalisadores de molibdatos metálicos com estrutura geral AMoO4 (A = Fe, Co, Ni) suportados em sílica foram sintetizados pelo método de Pechini adaptado, visando avaliar o impacto da natureza do metal e do suporte na conversão. As análises de DRX e FTIR confirmaram a formação das fases ativas e a integridade estrutural das matrizes. Nos testes catalíticos a 550°C, o sistema contido com ferro mostrou-se inerte, enquanto os catalisadores de níquel e cobalto destacaram-se positivamente. O sistema CoMoO4/SiO2 atingiu o maior rendimento em estireno (66,68%), motivando uma etapa adicional de impregnação sobre a sílica mesoporosa SBA-15. Os resultados demonstram o elevado potencial tecnológico desses materiais, promovendo uma rota verde e eficiente para a valorização de hidrocarbonetos e mitigação climática.

Palavras-chave: Molibdatos. Etilbenzeno. Catálise Heterogênea.

TITLE: Molybdates with general structure AMoO4 (A=Cu, Fe e Co) supported on silica for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene

Abstract

Styrene is an essential petrochemical precursor whose traditional industrial production demands high energy consumption. As a sustainable alternative, the CO assisted oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizes a greenhouse gas as a mild oxidizing agent. In this study, metal molybdate catalysts with the general structure AMoO4 (A = Fe, Co, Ni) supported on silica were synthesized via an adapted Pechini method to evaluate the impact of metal nature and support on conversion. XRD and FTIR analyses confirmed the formation of active phases and the structural integrity of the matrices. Catalytic tests at 550°C revealed that the iron-based system was inactive, whereas nickel and cobalt catalysts performed remarkably well. The CoMoO4/SiO2 system achieved the highest styrene yield (66.68%), motivating an additional impregnation step

on mesoporous SBA-15 silica. The results demonstrate the high technological potential of these materials, promoting a green and efficient route for hydrocarbon valorization and climate mitigation.

Keywords: Molybdates. Ethylbenzene. Heterogeneous Catalysis.

Introdução

O estireno é um precursor fundamental para a síntese de petroquímicos indispensáveis à sociedade moderna, como plástico e poliestireno, atingindo em 2021 uma produção global de cerca de 39,8 milhões de toneladas. Majoritariamente, sua obtenção industrial ocorre por meio da reação de desidrogenação direta do etilbenzeno, um processo endotérmico que demanda elevado consumo energético, além de favorecer a desativação do catalisador por formação de coque.

Para tornar o processo mais sustentável e eficiente, destacam-se estudos acerca de rotas alternativas, como a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando CO2. Trata-se de um processo energeticamente favorável, que permite operar em temperaturas reacionais moderadas. Além disso, apresenta a vantagem ambiental de consumir um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, convertendo-o em insumo reacional que atua de forma branda no consumo de depósitos de carbono depositados na superfície do catalisador, evitando sua rápida desativação.

Entretanto, a principal limitação dessa rota é a baixa seletividade ao estireno devido a reações paralelas indesejadas, como o craqueamento do etilbenzeno. Para superar essa barreira, torna-se necessário desenvolver sistemas catalíticos altamente eficientes e seletivos, cenário em que molibdatos metálicos ganham destaque devido à sua alta estabilidade, flexibilidade estrutural, facilidade de síntese e conhecida seletividade.

Nesse contexto, esta pesquisa propõe o estudo de catalisadores com estrutura geral AMoO4 (onde A= Fe, Co e Ni) suportados em sílica (SiO2), preparados pelo método de Pechini adaptado (formação dos metais in situ com o suporte). Adicionalmente, avaliou-se a substituição do suporte por SBA-15 na amostra de cobalto (CoMoO4/SBA-15) via impregnação incipiente, visando investigar a influência das propriedades texturais no desempenho reacional. O objetivo central constitui-se em compreender as relações entre a estrutura cristalina, as interações metal-suporte e a atividade catalítica, contribuindo para a literatura e o avanço de rotas sustentáveis.

Metodologia

Para a primeira fase, os catalisadores AMoO4 suportados em SiO2 foram preparados pelo método de Pechini adaptado. A síntese ocorreu via formação da resina precursora orgânica contendo os metais e o molibdato in situ com o precursor do suporte, utilizando ortosilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica. Como fonte dos cátions metálicos, ferro, cobalto e níquel, utilizaram-se, respectivamente, os nitratos: Fe(NO3)3.9H2O, Co(NO3)2.6H2O e Ni(NO3)2.6H2O. O material obtido passou por

tratamento térmico de pré-calcinação a 250°C por 2 horas e taxa de 10°C/min, seguido de calcinação final a 500°C por 2 horas e taxa de 5°C/min, O catalisador de cobalto, por apresentar melhor rendimento reacional, foi selecionado para a segunda fase da pesquisa, que se atenta a estudar a influência do suporte na atividade catalítica. Assim, sintetizou-se a amostra CoMoO4/SBA-15 por impregnação incipiente da fase ativa na sílica mesoporosa SBA-15, previamente sintetizada, submetendo a calcinação de mesma temperatura, taxa e duração que as demais, sem a etapa de pré-calcinação.

A confirmação das fases cristalinas e a integridade da estrutura dos sólidos foram avaliadas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em que as análises de DRX permitiram identificar as fases cristalinas formadas e a presença da matriz amorfa de sílica. Já os espectros de FTIR permitiram identificar os modos vibracionais e as ligações químicas características das pontes Mo-O-Mo, estiramentos Mo=O e ligações metal-oxigênio (Me-O), possibilitando investigar o comportamento dos sítios ativos e as interações entre a fase ativa e os diferentes suportes de sílica (SiO2 e SBA-15).

Os ensaios reacionais foram conduzidos em um microrreator tubular de quartzo, operando em leito fixo à pressão atmosférica. Para cada ensaio, utilizou-se 0,8g de catalisador, com uma etapa de pré-tratamento a 200°C sob fluxo de N2 (30mL/min) para a remoção de umidade e espécies adsorvidas.

A reação ocorreu a 550°C e o reagente, etilbenzeno líquido, foi alimentado por um vaso saturador mantido a 30°C, sendo arrastado por um fluxo de CO2 de 30mL/min até o leito catalítico. A mistura reacional de saída foi quantificada em linha, utilizando um cromatógrafo a gás (Perkin Elmer, modelo Clarus 680) equipado com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FS CAP Equity-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm). Para a determinação precisa dos parâmetros de conversão de etilbenzeno, seletividade e rendimento em estireno, utilizou-se n-heptano como padrão interno.

Resultados e Discussões

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras suportadas em SiO2 e SBA-15 confirmaram a formação das fases ativas. Em todos os padrões de DRX, observa-se um halo amorfo centrado em 2θ entre 20° e 25°, característico da matriz de sílica SiO2. Para as amostras contendo cobalto e níquel, identificaram-se os picos de difração associado às fases cristalinas monocíclicas do CoMoO4 (ICSD 00-021-0868) e NiMoO4 (ICSD 00-033-0142). Por outro lado, o sistema sintetizado com ferro resultou predominantemente na fase ortorrômbica Fe2(MoO4)3 (ICSD 00-033-0661) com traços minoritários de MoO3 livre, conforme mostrado na Figura 1.

A caracterização por FTIR corroborou a formação dos molibdatos e detalhou as interações vibracionais dos sítios ativos, conforme ilustrado nos espectros da Figura 2 (e sumarizado na Tabela 1). A banda situada na região de 1053-1063 cm-1 foi atribuída ao MoO3 em fase bulk, enquanto os estiramentos Mo=O na superfície metálica e em molibdatos poliméricos foram identificados entre 926 e 997 cm-1. O sinal em 926-935 cm-1 associa-se à distorção local dos grupos tetraédricos MoO4 e octaédricos Mo2O84-

. As vibrações das pontes Mo-O-Mo e as ligações Mo-O simples apareceram na faixa de 779-875 cm-1.

A presença e coordenação dos metais de transição foram atestadas na região de menor número de onda (444-695 cm-1). Para o sistema contendo ferro, observou-se uma banda em 564 cm-1 referente aos estiramentos [Mo/Fe]-O-Mo. No caso dos catalisadores de cobalto (CoMoO4/SiO2 e CoMoO4/SBA-15), registrou-se a presença expressiva da banda em 695 cm-1atrelada às vibrações Co-Mo. Para a amostra contendo níquel (NiMoO4/SiO2), o sinal em 444 cm-1 confirmou a sobreposição vibracional dos grupos octaédricos MoO6 e NiO6 na fase α-NiMoO4.

A avaliação reacional a 550°C demonstrou que a eficiência da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno com CO2 é sensível à natureza química do metal do molibdato e pela estrutura cristalina formada, conforme resumido na Tabela 2 e ilustrado pelo perfil cinético da Figura 3. O sistema de ferro, Fe2(MoO4), revelou-se inativo sob as condições testadas, comportamento que pode ser correlacionado à sua estrutura ortorrômbica e à presença de MoO3 segregado, fases que aparentam não favorecer a ativação simultânea do etilbenzeno e do CO2 na mesma extensão. Em contrapartida, os sistemas reacionais contendo os metais de cobalto e níquel apresentaram resultados satisfatórios, em que NiMoO4/SiO2 alcançou conversão média de 65,14% e CoMoO4/SiO2 atingiu o topo do desempenho com 66,68%.

A superioridade catalítica observada decorre da formação das fases monocíclicas e das fortes interações metal-suporte observadas no FTIR, em que tais propriedades estruturais facilitam a mobilidade de oxigênio e a promoção de ciclos redox eficientes, cruciais para reativar a superfície do catalisador via conversão branda de depósitos carbonáceos, maximizando a atividade sem rápida desativação.

Conclusão

O método de Pechini adaptado revelou-se uma rota sintética eficiente, reprodutível e versátil para a obtenção de molibdatos metálicos AMoO4 (A= Fe, Co, Ni) dispersos em matrizes de sílica, cuja formação estrutural e pureza de fase foram atestadas pelas análises de DRX e FTIR. A investigação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno via CO2 demonstrou que a atividade do sistema é muito dependente da natureza do cátion metálico, evidenciando seu papel modulador na ativação dos reagentes.

Embora a rota voltada ao sistema de ferro tenha culminado na formação termodinamicamente favorecida de Fe2(MoO4)3/SiO2, fase que se mostrou cataliticamente inerte sob as condições operacionais avaliadas, os sistemas contendo cobalto e níquel exibiram excelente capacidade reacional. Dentre eles, o catalisador CoMoO4/SiO2 destacou-se em relação aos demais, alcançando o maior rendimento médio em estireno (66,68%). Esse desempenho notável não apenas validou a escolha da fase ativa, como também justificou o direcionamento estratégico da pesquisa para o estudo de suportes estruturados de maior complexidade, motivando a etapa subsequente de impregnação sobre a sílica mesoporosa SBA-15.

Em suma, os resultados consolidados neste estudo comprovam o potencial tecnológico dos molibdatos metálicos como catalisadores heterogêneos viáveis e promissores. A utilização bem-sucedida do dióxido de carbono como agente oxidante fraco agrega um forte apelo ambiental ao processo, alinhando-se aos princípios da química verde ao transformar um gás de efeito estufa em insumo útil para a valorização de hidrocarbonetos e a produção sustentável de estireno.

Referências

AL-WADAANI, Fahd et al. High Catalytic Efficiency of Nanostructured CoMoO4 in the Reduction of the Ortho-, Meta- and Para-Nitrophenol Isomers. Molecules, v. 23, n. 2, p. 364, 2018.

GUO, Miao et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on mesoporous carbon catalysts: effect of the active site number on the apparent catalytic activity. Catalysis Science & Technology, v. 14, p. 1550, 2024.

LATYPOVA, S. Sh. et al. Catalytic performance of transition metal molybdates in accelerated oxidative desulfurization. Fuel, v. 403, art. 136114, 2026.

LIMA, José Gerlande Silva. Efeito do óxido de molibdênio sobre as propriedades catalíticas do sistema frente a reação de desidrogenação do etilbenzeno. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SOARES, Johnatan de Oliveira; BARBOSA, Felipe Fernandes; BRAGA, Tiago Pinheiro. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over Iron-Based Catalysts: Challenges, Prospects, and Future Trends. ChemCatChem, v. 17, n. 13, e202500224, 2025.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Tabela 1



Tabela 2



Figura 3

CÓDIGO: ET0580

AUTOR: ANA BEATRIZ ALBUQUERQUE SILVA

COAUTOR: ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO

COAUTOR: PEDRO FILIPE ALVES CHAVES DE QUEIROZ

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Síntese, caracterização e avaliação cinética de compósito core@shell HY@Zn-SBA-15 na pirólise catalítica do óleo de algodão residual visando biocombustível marítimo

Resumo

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar cineticamente um catalisador core@shell composto por núcleo cristalino de zeólita HY revestido por shell mesoporoso de SBA-15 dopado com zinco, aplicado à pirólise catalítica do óleo de algodão residual para produção de biocombustível marítimo. A síntese baseou-se no protocolo de Cheng et al. (2023) para Zn-KIT-6, substituindo o núcleo original (CaO@SiO2) por zeólita HY, mantendo o Zn no meio reacional. A caracterização por DRX (baixo/alto ângulo), MEV e FTIR confirmou a formação do compósito: o shell apresentou simetria hexagonal, característica do SBA-15, e não a cúbica do KIT-6 planejado, enquanto a cristalinidade FAU da zeólita foi preservada após o recobrimento. O estudo cinético, por TGA em múltiplas taxas de aquecimento e analisado por OFW e KAS, mostrou que a HY pura apresentou a menor energia de ativação (Ea) nos estágios iniciais da conversão, porém com aumento acentuado em conversões avançadas, atribuído à limitação difusional de sua estrutura microporosa. Já o HY@Zn-SBA-15 apresentou perfil de Ea mais estável ao longo da conversão, resultando na menor Ea entre as amostras em altos graus de conversão, evidenciando a acessibilidade contínua aos sítios ativos proporcionada pelo shell mesoporoso. Os resultados demonstram que o HY@Zn-SBA-15 representa alternativa promissora para a valorização catalítica de óleos residuais de alta acidez na produção de biocombustíveis para o setor marítimo

Palavras-chave: Óleo residual; core@shell; Cinética química; Pirólise catalítica.

TITLE: Synthesis, characterization, and kinetic evaluation of HY@Zn-SBA-15 core@shell composite in the catalytic pyrolysis of waste cotton oil for marine biofuel

Abstract

This work aimed to synthesize, characterize, and kinetically evaluate a core@shell catalyst composed of a crystalline HY zeolite core coated with a zinc-doped SBA-15 mesoporous shell, applied to the catalytic pyrolysis of waste cottonseed oil for marine biofuel production. The synthesis was based on the protocol of Cheng et al. (2023) for Zn-KIT-6, replacing the original core (CaO@SiO2) with HY zeolite while keeping Zn in the reaction medium. Characterization by XRD (low/high angle), SEM, and FTIR confirmed composite formation: the shell exhibited hexagonal symmetry, characteristic of SBA-15, rather than the planned cubic KIT-6 phase, while the FAU crystallinity of the zeolite was preserved after coating. The kinetic study, performed by TGA at multiple heating rates and analyzed using OFW and KAS methods, showed that pure HY exhibited the lowest activation energy (Ea) at early conversion stages, but with a sharp increase at higher conversions, attributed to the diffusional limitation of its microporous structure. HY@Zn-SBA-15, in turn, showed a more stable Ea profile throughout conversion, resulting in the lowest Ea among the samples at high conversion degrees, evidencing the continuous accessibility to active sites provided by the mesoporous shell. The results demonstrate that the developed HY@Zn-SBA-15 represents a promising alternative for the catalytic valorization of high-acidity waste oils in biofuel production for the marine sector.

Keywords: Waste oil; core@shell; Chemical kinetics; Catalytic pyrolysis.

Introdução

A dependência do uso de combustíveis fósseis e os severos impactos ambientais decorrentes de sua combustão têm impulsionado a transição para energias sustentáveis. Nesse cenário, o setor de transporte marítimo enfrenta uma pressão para a redução das emissões de carbono. Regulamentações rigorosas estabelecidas pela Organização Marítima Internacional (IMO), especialmente por meio da Estratégia IMO 2023 para Redução de Gases de Efeito Estufa (GEE), estipulam o alcance de emissões líquidas zero (net-zero) até meados deste século (IMO, 2023). O cumprimento dessas metas exige o desenvolvimento de combustíveis marítimos de baixo carbono com capacidade de substituir o diesel fóssil em motores de grande porte sem a necessidade de modificações na infraestrutura de embarcações (LOBATO. et al., 2025).

Um dos principais requisitos para a produção de biodiesel depende se sua matéria-prima tem viabilidade econômica e sustentável e se compete com o setor alimentício. Diante disso, o óleo de algodão residual (OAG) destaca-se como uma alternativa promissora, promovendo a economia circular pela revalorização de um resíduo agroindustrial e reduzindo custos de produção. (MUHBAT, et al., 2025) Contudo, resíduos lipídicos como o OAG apresentam elevada acidez, alto teor de de ácidos graxos livres e alta viscosidade, características que inviabilizam os processos tradicionais de transesterificação alcalina devido à formação paralela de sabões e queda drástica de rendimento (ZHANG et al., 2024).

Para superar tais limitações, as rotas de conversão termoquímica, a pirólise catalítica, destaca-se como uma das mais promissoras para produção de biocombustíveis. Diferente da transesterificação, a pirólise catalítica permite quebrar e desoxigenar diretamente as macromoléculas de triglicerídeos no óleo residual e converte em uma mistura de hidrocarbonetos com características semelhantes aos do diesel marítimo (RAJA SHAHRUZZAMAN, et al., 2018).

Zeólitas microporosas como a HY têm sido amplamente empregadas como catalisadores em processo de pirólise devido à sua elevada acidez de Brønsted e forte capacidade de craqueamento. Entretanto, a rede de microporos impõem limitações difusionais para o transporte de moléculas volumosas de triglicerídeos, causando um bloqueio dos canais e a desativação precoce do catalisador devido a formação de coque (LI, et al., 2020). Entretanto, a combinação de compósitos microporosos-mesoporosos é uma alternativa promissora, A combinação de porosidade permite superar os efeitos de coqueamento melhorando a difusão enquanto mantém as propriedades ácidas e seletividade de forma das zeólitas (ZHU et al., 2025).

Uma abordagem para integrar as propriedades texturais e ácidas ideais é a arquitetura core@shell (núcleo@casca). O encapsulamento de um núcleo zeolítico (HY) por uma casca mesoporosa (SBA-15) cria um efeito cascata onde: moléculas volumosas de óleo sofrem um pré-craqueamento nos poros largos do SBA-15 e os intermediários menores acessem os sítios superácidos da zeólita HY no núcleo, maximizando a conversão em produtos e retardando a desativação catalítica. (ZHU et al., 2025). Adicionalmente utiliza-se metais de transição para introduzir sítios ácidos de Lewis vitais. Como por exemplo, o Zinco (Zn) é altamente ativo para promover reações de desoxigenação que removem o oxigênio na forma de CO2 e CO, melhorando a qualidade energética do bio-óleo final sem consumir hidrogênio externo (SANKARANARAYANAN; Won, 2024).

Diante do exposto, o presente estudo tem como objetivo a síntese, a caracterização e a avaliação cinética do compósito estruturado core@shell HY@Zn-SBA-15 aplicado na pirólise catalítica do óleo de algodão residual, visando a obtenção de um biocombustível marítimo sustentável, eficiente e de alto valor agregado.

Metodologia

Caracterização Físico-Química do Óleo de Algodão Residual (OAG)

O OAG foi obtido de uma indústria de ração animal. A densidade a 20 °C e a viscosidade cinemática a 40 °C foram determinadas em um viscosímetro Anton Paar (SVM 3000), seguindo os métodos ASTM D4052 e ASTM D445, respectivamente. O índice de acidez, o teor de ácidos graxos livres (AGL) e o índice de saponificação foram determinados segundo os métodos AOCS Cd 3d-63, AOCS Ca 5a-40 e AOCS Cd 325, respectivamente.

Síntese do Catalisador Core@Shell (HY@Zn-SBA-15)

A síntese foi baseada em Cheng et al. (2023). O surfactante P123 foi dissolvido em solução aquosa de HCl (37%). Em seguida, adicionaram-se n-butanol (agitação por 1 h) e TEOS gota a gota (agitação por 30 min). Adicionaram-se cloreto de zinco e a zeólita HY comercial, mantendo a mistura sob agitação por 24 h. A suspensão foi transferida para autoclave de Teflon e submetida a tratamento hidrotermal a 100 °C por 24 h. O produto foi lavado, seco e calcinado a 550 °C por 6 h.

Pirólise Termocatalítica

Utilizou-se a proporção de 10% (m/m) de catalisador em relação ao OAG. A mistura foi colocada em barqueta de vidro borossilicato inserida em reator cilíndrico, acoplado a um sistema de condensação (banho ultratermostático a 2 °C) sob fluxo de N_2 (300 $mL \cdot min^{-1}$). Os ensaios foram conduzidos sob taxa de aquecimento de 30 °C/min até os patamares de 320 °C (3 min), 420 °C (7 min) e 500 °C (2 min). Ao final, recolheram-se os produtos líquidos e sólidos para determinação de rendimento.

Caracterizações do Catalisador e Produtos

FTIR: As análises do catalisador e dos produtos de pirólise foram realizadas em espectrômetro Thermo Scientific (Nicolet Summit) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32–64 varreduras (módulos ATR e Transmissão).

DRX: O catalisador foi caracterizado em difratômetro Bruker D2 Phaser (radiação CuKα, $\lambda = 1,54\text{ \AA}$, filtro de Ni, 30 kV e 10 mA) na faixa de 2θ entre 3° e 50°.

MEV: A morfologia foi avaliada em microscópio Tescan Mira 4 (5 kV, detector SE). As amostras foram fixadas em fita de carbono e recobertas com camada de ouro em metalizador Denton Vacuum Desk V por 60 s.

Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Modelagem Cinética

A estabilidade térmica do produto final foi avaliada em termobalança Shimadzu TGA-60 (~10 mg de amostra em cadinho de alumina) de 30 a 900 °C (10 °C/min, fluxo de N_2 a 100 mL/min).

Para o estudo cinético da pirólise, misturas de OAG e catalisador (10% m/m) foram analisadas por TGA da temperatura ambiente até 600 °C sob atmosfera de N_2 nas taxas de aquecimento (β) de 10, 20, 30 e 40 °C/min. O grau de conversão (α) foi determinado pela variação de massa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

onde m_0, m_t e m_f são as massas inicial, no tempo t e final, respectivamente. A taxa de degradação é descrita por $d\alpha/dt = k(T)f(\alpha)$, com $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$.

As energias de ativação aparente (E_a) foram calculadas para conversões (α) entre 5% e 90% pelos métodos isoanalíticos não-isotérmicos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW), segundo as equações:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R T} \quad \text{(KAS)}$$

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{(OFW)}$$

Os valores de E_a foram obtidos a partir das inclinações dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ (KAS) e $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ (OFW).

Resultados e Discussões

Caracterização Físico-Química do Óleo de Algodão Residual

Os resultados da caracterização físico-química do óleo de algodão residual (OAG) estão apresentados na Tabela 1.

Os valores de viscosidade cinemática obtidos (85,665 mm²/s a 20 °C e 38,148 mm²/s a 40 °C) são muito superiores à faixa exigida pela ANP para o biodiesel (3,0 a 6,0 mm²/s a 40 °C), evidenciando a necessidade de transformação química do óleo por esterificação e/ou transesterificação, para sua aplicação como combustível em motores do ciclo Diesel. O baixo teor de AGL (0,40%) e o índice de acidez de 5,07 mg KOH/g óleo indicam grau de degradação reduzido para um óleo residual, favorecendo a conversão por transesterificação alcalina direta, já que teores elevados de AGL favorecem a formação de sabões e reduzem o rendimento do processo (DI PIETRO; MANNU; MELE, 2020). O índice de saponificação obtido (210 mg KOH/g óleo) é compatível com óleos vegetais ricos em triacilgliceróis de cadeia média a longa, ficando acima da faixa típica de óleos C18 como canola, oliva, soja e girassol (182-197 mg KOH/g) (MOSTAFABR; MOHARRAMBR; ELSHARNOUBY, 2013) e bem abaixo de óleos láuricos como coco e palmiste (258-292 mg KOH/g) (OWIAH SAMPSON, 2020). Esse valor intermediário é compatível com um óleo misto, contendo triglicerídeos de cadeia média a longa ou uma mistura entre frações mais curtas e mais longas, e não com um óleo composto quase exclusivamente por cadeias longas C18 (IVANOVA, 2022).

Caracterização do core@shell

Na Figura 1, podemos observar os difratogramas de raios X em baixo ângulo e em alto ângulo. No difratograma de baixo Ângulo (0,5-3°), a amostra de HY não apresenta nenhuma reflexão pois é um material microporoso e não possui nenhuma organização periódica na faixa de mesoporos. Já o core@shell, exibe no difratograma três reflexões bem definidas, nos planos (100), (110) e (200), referente à simetria hexagonal bidimensional p6mm que são características clássicas da mesoestrutura do SBA-15 (KHANH NGUYEN et al., 2020), confirmando assim, a formação da parte mesoporosa do core@shell. No difratograma de alto ângulo, a amostra de HY exibe as reflexões características da estrutura FAU, indexadas como (111), (220), (311), (331), (333), (440), (533), (642) e (555). O HY@Zn-SBA-15 preserva todo o conjunto de reflexões

da HY, o que evidencia que a estrutura cristalina da zeólita Y não foi degradada durante o processo de formação do core@shell. A menor intensidade apresentada do core@shell em relação ao HY puro, é consistente com o efeito da diluição da fração cristalina pela massa adicional de sílica amorfa do shell e não indica perda de cristalinidade (DU et al., 2017). Por fim, a ausência de reflexões adicionais atribuíveis a fases cristalinas de óxido de zinco (ZnO), cujos picos característicos apareceriam em torno de 31,8°, 34,4° e 36,3°, é um forte indício de que o Zn incorporado está bem disperso na matriz de sílica, na forma de espécies amorfas ou de nanocristais abaixo do limite de detecção do DRX, comportamento amplamente documentado para compósitos Zn/SBA-15 (MUREDDU et al., 2014), e que reforça a atribuição da banda em 964 cm^{-1} do FTIR a espécies Si–O–Zn dispersas na rede silícica, e não a uma fase segregada de ZnO.

No espectro de infravermelho na Figura 2, temos a comparação entre a zeólita HY e o core@shell (HY@Zn-SBA-15). Seus comprimentos de onda e atribuição estão apresentados na Tabela 2. Na região de “Fingerprint” das duas amostras, entre os comprimentos de onda 1250–950 cm^{-1}, no core@shell a banda mais intensa é bem mais larga que a da HY, isso acontece devido ao recobrimento por sílica mesoporosa amorfa, pois acontece uma sobreposição do Si–O–Si assimétrico da zeólita com o da sílica amorfa da casca (SBA-15). No HY, visualizamos dois picos bem definidos que remetem a características típicas da estrutura FAU cristalina. (ALHASSAWI et al., 2024) A banda em 605 cm-1 presente apenas no HY é uma vibração do “anel duplo” referente a abertura de anel e de poro de unidades D6R, uma assinatura estrutural da zeólita HY em sua estrutura do tipo FAU (MIKOSCH; UZUNOVA; ST. NIKOLOV, 2004). O fato de aparecer apenas na HY e ter desaparecido no core@shell sugere que o recobrimento com a sílica mesoporosa está mascarando o arranjo estrutural característico da FAU, mesmo que o núcleo zeolítico permanece presente como podemos confirmar no DRX onde a cristalinidade da zeólita foi preservada.

Na Figura 3, podemos analisar a microscopia eletrônica de varredura da amostra de HY e da HY@Zn-SBA-15. A amostra de HY exibe uma morfologia de aglomerados de cristais octaédricos bem facetados, com arestas e faces lisas que corrobora com as características da estrutura FAU e com a alta cristalinidade observada no difratograma de alto ângulo. Já o core@shell HY@Zn-SBA-15, apresenta morfologia com textura estriada e arranjo vermicular, em que feixes alongados exibem sulcos paralelos regulares. Essa morfologia é conhecida na literatura como assinatura característica do SBA-15, associado ao empacotamento de feixes de canais mesoporosos cilíndricos hexagonais (QUIAN et al., 2011).

Pelas as imagens de MEV obtidas, não conseguimos visualizar o núcleo cristalino da zeólita HY encapsulado pelo shell mesoporoso, uma vez que o MEV nos fornece a informação apenas da topografia superficial da amostra. Entretanto, possuímos a evidência do DRX em que houve a preservação das reflexões da fase FAU e o FTIR que nos fornece a informação da banda em 964 cm^{-1} atribuída a espécies Si-O-Zn, e alargamento/deslocamento da banda Si-O-Si. Essas informações demonstram que há as duas fases estruturais na mesma amostra e sustentam a formação do core@shell HY@Zn-SBA-15.

Na Figura 4, podemos observar as curvas de TG/DTG obtidas para as três amostras (OAG, OAG+HY e OAG+HY@Zn-SBA-15), nas taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C/min, que apresentam um perfil de decomposição térmica concentrado em uma única

etapa principal, situada aproximadamente entre 340 e 500 °C, precedida por uma pequena perda de massa gradual atribuída à volatilização de umidade residual e frações mais leves. Em todas as amostras, o aumento da taxa de aquecimento deslocou sistematicamente as curvas para temperaturas mais elevadas devido ao menor tempo de residência da amostra em cada patamar de temperatura conforme a taxa de aquecimento aumenta, exigindo maior energia térmica para que o mesmo grau de conversão seja atingido. Esse deslocamento sistemático e dependente da taxa de aquecimento constitui o fundamento físico da aplicação dos métodos cinéticos isoconversionais (OFW e KAS), que exploram justamente essa dependência entre temperatura, taxa de aquecimento e grau de conversão para a determinação da energia de ativação (VYAZOVKIN et al., 2011).

A análise das curvas de TGA/DTG representadas na Tabela 3, reforça a interpretação obtida pelos métodos isoconversionais. A amostra OAG+HY apresentou a menor temperatura de início de decomposição entre as três amostras, evidenciando uma forte atividade catalítica nos estágios iniciais da reação, atribuídos aos sítios ácidos prontamente acessíveis na superfície do cristal de zeólita Y comportamento consistente com a redução da temperatura de início de degradação relatada para outros sistemas catalisados por zeólitas em TGA (REJMAN et al., 2025). Entretanto, essa mesma amostra apresentou a maior amplitude de temperatura ao longo da etapa principal de decomposição, evidenciando perda progressiva de eficiência catalítica à medida que a reação avança devido a limitação difusional discutida anteriormente para a estrutura exclusivamente microporosa da HY. Em contraste, o compósito core-shell OAG+HY@Zn-SBA-15 apresentou a menor amplitude de decomposição entre as três amostras, indicando um processo de decomposição catalítica mais concentrado e consistente, sustentado pela acessibilidade contínua proporcionada pelo shell mesoporoso aos sítios ativos ao longo de toda a etapa reacional (MA et al., 2026). Adicionalmente, o menor resíduo final observado para o core-shell em comparação com a HY pura sugere menor formação de coque, reforçando a maior eficiência catalítica global do material core-shell na conversão do óleo de algodão residual.

As curvas de energia de ativação (Ea) em função da conversão (α), obtidas pelos métodos isoconversional OFW e KAS representados na Figura, apresentaram coeficientes de correlação linear com valores bem próximos da unidade ($R^2 \approx 1{,}00$) em toda faixa de conversão analisada (5-90%) para as três amostras, confirmando a confiabilidade dos valores Ea determinados (Figura 6). As retas de regressão na Figura 5, apresentou uma família de retas paralelas e bem separadas, sendo uma reta por valor de conversão, que confirmam visualmente que não há dispersão ou sobreposição entre elas, o que é esperado com boa reprodutibilidade experimental entre as taxas de aquecimento.

A pirólise térmica do OAG apresentou aumento uniforme e acentuado da Ea ao longo da conversão, de aproximadamente 116–137 kJ/mol em 5% de conversão no modelo OFW, para 172–195 kJ/mol em 90% de conversão no modelo KAS, comportamento típico da degradação térmica de triglicerídeos, na qual as espécies remanescentes tornam-se progressivamente mais estáveis e difíceis de decompor (Figura 7). A adição do catalisador HY reduziu significativamente a Ea nos estágios iniciais da decomposição apresentando os valores de 97-105 kJ/mol em 5% de conversão, evidenciando uma forte atividade catalítica dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis presentes na superfície do cristal. Contudo, ao longo da faixa de conversão, a Ea da

amostra OAG+HY aumentou de forma mais acentuada do que as demais ao longo da conversão, tendendo para valores próximos aos da pirólise térmica em α elevado. Esse comportamento é consistente com a limitação difusional característica de zeólitas exclusivamente microporosas: à medida que a reação avança, os fragmentos remanescentes tornam-se volumosos demais para acessar os sítios ácidos no interior dos microporos da estrutura FAU, restringindo a atividade catalítica aos estados iniciais da decomposição (KHAN et al., 2019).

Em contraste, o core@shell OAG+HY@Zn-SBA-15 exibiu um perfil de Ea mais estável e gradual ao longo de toda faixa de conversão, resultando na menor Ea entre as três amostras nos estágios finais de decomposição, com valores entre 151-171 kJ/mol em 90% de conversão. Esse comportamento indica que o shell mesoporoso de Zn-SBA-15 mantém a acessibilidade dos sítios ativos às moléculas volumosas geradas nos estágios avançados da pirólise, sustentando a atividade catalítica ao longo de todo o processo, diferentemente da zeólita HY pura que possuía uma limitação difusional apresentada anteriormente. Esse resultado corrobora com a motivação original de Cheng et al. (2023) para o uso de suportes mesoporosos no encapsulamento de sítios ativos em sistemas core@shell.

A síntese do core-shell foi baseada no protocolo descrito por Cheng et al. (2023) para a obtenção de Zn-KIT-6, no qual o núcleo original (nanopartículas de CaO revestidas por uma fina camada de sílica amorfa, CaO@SiO_2) foi substituído por um núcleo cristalino de zeólita HY, mantendo-se constante a presença de Zn^{2+} no meio de síntese. Enquanto o protocolo original produziu com sucesso a mesofase cúbica bicontínua (Ia3d, KIT-6), a substituição do núcleo resultou na formação da mesofase hexagonal 2D (p6mm, SBA-15). Esse resultado é consistente com o mecanismo de micelização induzida pela superfície do cristal, descrito por Qian et al. (2011) na síntese de compósitos core-shell zeólita@SBA-15 em que a superfície cristalina e anisotrópica da zeólita HY, com sítios ácidos de Brønsted e Lewis e possível lixiviação parcial de alumínio da rede em meio fortemente ácido, orienta a automontagem das micelas de P123 preferencialmente na geometria cilíndrica hexagonal, em vez da geometria cúbica bicontínua obtida na ausência dessa interface cristalina. Dessa forma, o core@shell foi analisado e aplicado como HY@Zn-SBA-15.

A análise por FTIR dos produtos obtidos por pirólise térmica (OAG) e catalítica (OAG+HY e OAG+HY@Zn-SBA-15) revelou o mesmo conjunto de bandas características nas três amostras apresentadas na Figura. Estiramentos C–H em 2922 e 2856 cm^{-1}, atribuídos a cadeias alifáticas; estiramento C=O em 1710 cm^{-1}, compatível principalmente com ácido carboxílico; deformação angular de CH_2 em 1454 cm^{-1}; estiramento C–O em 1288 cm^{-1}; e deformação fora do plano de O–H de dímeros de ácido em 930 cm^{-1}. Esse conjunto de bandas é consistente com os dados da literatura relatados por Kraiem et al. (2017), onde foi realizada uma pirólise de óleo de fritura residual e o bio-óleo obtido foi caracterizado como uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos e compostos oxigenados, com predominância em ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e álcoois, consistente com o mecanismo de craqueamento de triglicerídeos. A ausência de bandas adicionais ou deslocamentos espectrais significativos entre as três amostras, indica que a pirólise térmica e catalítica produziram a mesma classe geral de compostos. O FTIR é útil para uma visão geral da composição química e identificação de grupos funcionais, porém, não permite a identificação direta de compostos individuais. Dessa forma, é necessário que em

trabalhos futuros, os produtos obtidos passem por uma análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) para a separação e identificação individual dos compostos.

Conclusão

A caracterização físico-química do OAG revelou propriedades típicas de óleos vegetais com viscosidade e densidade elevadas, baixo teor de AGL (0,40%) e índice de acidez moderado (5,07 mg KOH/g óleo) que são compatíveis com a literatura. A síntese do catalisador HY@Zn-SBA-15 demonstrou-se bem sucedida a partir dos resultados de caracterização estrutural feita por MEV, DRX de baixo e alto ângulo e FTIR que confirmaram a formação de um shell (casca) de SBA-15. No MEV, podemos observar claramente a morfologia do SBA-15 presente, porém não conseguimos visualizar o núcleo cristalino da zeólita HY encapsulado pelo shell mesoporoso, uma vez que o MEV nos fornece a informação apenas da topografia superficial da amostra. Já as análises de DRX confirmaram, adicionalmente, que a estrutura cristalina da zeólita HY foi preservada durante todo o processo de recobrimento, sem indícios de amorfização ou de segregação de fases cristalinas de óxido de zinco, sugerindo boa dispersão desse metal na matriz silícica do shell.

O estudo cinético comparativo analisado pelos métodos isoconvencionais evidenciou que enquanto a HY pura exibiu a menor energia de ativação nos estágios iniciais da decomposição devido a sua forte acidez de seu sítios superficiais, sua eficiência catalítica decaiu progressivamente ao longo da conversão, com a energia de ativação convergindo para valores próximos ao da pirólise térmica. Já o core@shell HY@Zn-SBA-15 por outro lado, manteve um perfil de energia de ativação mais estável e consistentemente mais baixo ao longo de toda a faixa conversão avaliada, resultado atribuído à combinação entre a acessibilidade contínua proporcionada pelos mesoporos do shell a presença de sítios ácidos de Lewis adicionais associados ao zinco disperso, e a proteção estrutural conferida ao núcleo ativo pela própria arquitetura core-shell.

A análise por FTIR mostrou que as pirólises térmica e catalítica geraram composições químicas equivalentes, majoritariamente hidrocarbonetos alifáticos e ácidos carboxílicos. Portanto, o catalisador influenciou a cinética e a eficiência de conversão, mas não a classe dos produtos finais. Investigações por GC-MS são recomendadas para detalhar a seletividade da reação.

Em conjunto, os resultados obtidos permitem concluir que a arquitetura core-shell constitui uma estratégia eficaz para superar a limitação de acessibilidade característica de zeólitas microporosas na catálise de macromoléculas, sustentando a atividade catalítica ao longo de toda a reação de pirólise, e não apenas em seus estágios iniciais. O HY@Zn-SBA-15 desenvolvido neste trabalho representa, portanto, uma alternativa promissora para a valorização catalítica de óleos residuais de alta acidez, como o óleo de algodão residual, na produção de biocombustíveis líquidos com potencial aplicação no setor de biocombustível marítimo.

Referências

2023 IMO strategy on reduction of GHG emissions from ships. Disponível em: <https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages/2023-imo-strategy-on-reduction-of-ghg-emissions-from-ships.aspx>. Acesso em: 27 ago. 2026

ALHASSAWI, Hassan et al. Formulation of zeolite-mesoporous silica composite catalysts for light olefin production from catalytic cracking. Frontiers of Chemical Science and Engineering, v. 18, n. 11, 2024.

CHENG, Fei et al. Preparation of rich hydrocarbon biofuels from cracking of waste cooking oil by CaO@Zn-KIT-6. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 174, n. 106099, p. 106099, 2023.

DI PIETRO, Maria Enrica; MANNU, Alberto; MELE, Andrea. NMR determination of free fatty acids in vegetable oils. Processes (Basel, Switzerland), v. 8, n. 4, p. 410, 2020.

DU, Jinlong et al. Synthesis of core-shell structured FAU/SBA-15 composite molecular sieves and their performance in catalytic cracking of polystyrene. Science and Technology of Advanced Materials, v. 18, n. 1, p. 939–949, 2017.

KHAN, Wasim et al. Incorporating hierarchy into conventional zeolites for catalytic biomass conversions: A review. Catalysts (Basel, Switzerland), v. 9, n. 2, p. 127, 2019.

KHANH NGUYEN, Quach Nguyen et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 photocatalytic materials from the ash of brickyards. Journal of Chemistry, v. 2020, p. 1–8, 2020.

KRAIEM, Takwa et al. Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil. Environmental Science and Pollution Research International, v. 24, n. 11, p. 9951–9961, 2017.

LI, Renna et al. Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), v. 392, n. 124861, p. 124861, 2020.

LOBATO, M. L. C. et al. Decarbonization of maritime engines with alternative fuels: Impact of biofuels on autonomy and economicity. In: OTC, 2025.

MA, Hailong et al. Supercritical catalytic cracking of n-decane over microwave-synthesized hierarchical core-shell nano-Beta@SBA-15 composite zeolite. RSC Advances, v. 16, n. 15, p. 13559–13571, 2026.

MIKOSCH, Hans; UZUNOVA, Ellie L.; ST. NIKOLOV, Georgi. Vibrational modes of double six-member rings of oxygen-bridged silicon and aluminum atoms in zeolites: A DFT study. The Journal of Physical Chemistry. B, v. 108, n. 35, p. 13200–13207, 2004.

MOSTAFABR, R.; MOHARRAMBR, Y.; ELSHARNOUBY, R. Formulation and characterization of vegetable oil blends rich in omega ?3 fatty acids. Emirates Journal of Food and Agriculture, v. 25, n. 6, p. 426, 2013.

MUHBAT, Sajid et al. Production of diesel-like fuel by catalytic co-pyrolysis of waste cooking oil and waste lubricating oil—an alternate energy source. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 15, n. 9, p. 14571–14585, 2025.

MUREDDU, Mauro et al. MeO x /SBA-15 (Me = Zn, Fe): highly efficient nanosorbents for mid-temperature H 2 S removal. Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability, v. 2, n. 45, p. 19396–19406, 2014.

OWIAH SAMPSON, Gilbert. Evaluation of some plant oils quality commonly sold in Ghana. Food and Nutrition Sciences, v. 11, n. 10, p. 911–918, 2020.

QIAN, Xufang F. et al. Exploring meso-/microporous composite molecular sieves with core-shell structures. Chemistry—A European Journal, v. 18, n. 3, p. 931–939, 2012.

RAJA SHAHRUZZAMAN, Raja Mohamad Hafriz et al. Green Biofuel Production via Catalytic Pyrolysis of Waste Cooking Oil using Malaysian Dolomite Catalyst. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, v. 13, n. 3, p. 489, 2018.

REJMAN, Sebastian et al. External acidity as performance descriptor in polyolefin cracking using zeolite-based materials. Nature Communications, v. 16, n. 1, p. 2980, 2025.

SANKARANARAYANAN, Sivashunmugam; WON, Wangyun. Catalytic pyrolysis of biomass to produce bio-oil using layered double hydroxides (LDH)-derived materials. Global Change Biology. Bioenergy, v. 16, n. 3, 2024.

VYAZOVKIN, Sergey et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochimica acta, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

ZHANG, Letian et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of waste cooking oil to monocyclic aromatics under a bifunctional SiC ball catalyst. Journal of Environmental Management, v. 357, p. 120748, 2024.

ZHU, Teng et al. Synthesis and applications of zeolite-encapsulated metal catalysts. Catalysts (Basel, Switzerland), v. 15, n. 9, p. 836, 2025.

Anexos



Tabela 1 - Caracterização físico-química do óleo de algodão bruto (OAG).



Figura 1 - Difratogramas de raio-x onde a) alto ângulo e b) baixo ângulo.



Figura 2- FTIR comparando os catalisadores HY e HY@Zn-SBA-15



Tabela 2- Atribuições do comprimento de onda (cm-1) para cada catalisador.



Figura 3- MEV das amostras sendo a) HY@Zn-SBA-15 e b) HY.



Figura 4- Curvas de TG das amostras OAG, OAG+HY e OAG+HY@Zn-SBA-15.



Tabela 3 - Tabela dos pontos selecionados da TGA/DTG de cada amostra para a montagem do estudo cinético.



Figura 5- Retas de regressão para OFW e KAS para cada amostra.



Figura 6 - Coeficientes de correlação linear para OFW e KAS para cada amostra.



Figura 7- Energia de ativação para os modelos OFW e KAS de cada amostra.



Figura 8- FTIR dos produtos obtidos pós-pirólise.

CÓDIGO: ET0585

AUTOR: LARISSA LARIANI CAMARA DA SILVA

ORIENTADOR: SANDRA ISAY SAAD

TÍTULO: Desenvolvimento de Produtos de Previsão Meteorológica para Integração da Academia com a Sociedade

Resumo

O objetivo deste trabalho foi adaptar uma interface de produtos meteorológicos operacionais de previsão de tempo voltada para instituições no Estado que dependem da previsão meteorológica para desenvolvimento de suas atividades internas. A metodologia, baseada no conceito de "aprendizagem em ação", envolveu o aprendizado do ambiente Linux, shell script e do software Grid Analysis and Display System (GrADS) para o processamento de saídas do modelo global GFS (Global Forecast System). Foram gerados mapas de linhas de corrente, em quatro níveis verticais da atmosfera, previstos para dez dias de previsão para os domínios da América do Sul e do Nordeste. Os resultados preliminares demonstram que a customização de scripts de visualização (pós-processamento) permite uma interpretação diagnóstica mais eficiente de variáveis como pressão, geopotencial e linhas de corrente em diferentes níveis atmosféricos (1000 hPa a 200 hPa), que facilitam a interpretação da previsão numérica do tempo.

Palavras-chave: Meteorologia Aplicada, Pós-processamento, Previsão Numérica do Tempo

TITLE: DEVELOPMENT OF WEATHER FORECASTING PRODUCTS TO INTEGRATE ACADEMIA WITH SOCIETY

Abstract

The objective of this work was to adapt an operational weather product interface for state institutions that rely on weather forecasting for their internal activities. The methodology, based on the "learning by doing" concept, involved mastering

the Linux environment, shell scripting, and the Grid Analysis and Display System (GrADS) software to process outputs from the Global Forecast System (GFS) model. Streamline maps at four vertical atmospheric levels, were generated for a ten-day forecast period, covering South America and Northeast Brazil domains. Preliminary results demonstrate that customizing visualization (post-processing) scripts enables a more efficient diagnostic interpretation of variables such as pressure, geopotential, and streamlines at different atmospheric levels (1000 hPa to 200 hPa), which facilitates the interpretation of numerical weather predictions.

Keywords: Applied Meteorology, Post-processing, Numerical Weather Prediction

Introdução

A previsão numérica de tempo e clima (PNTC) fundamenta-se na resolução de equações físico-matemáticas que descrevem a dinâmica da atmosfera (AHRENS; HENSON, 2022). No centro dessa ciência está a Meteorologia Sinótica, termo derivado do grego *synoptikos*, que significa "visão de conjunto". Segundo Ahrens e Henson (2022), o estudo sinótico foca na análise de fenômenos atmosféricos que ocorrem em escalas de centenas a milhares de quilômetros, como ciclones, anticiclones e sistemas frontais, baseando-se em observações meteorológicas tomadas simultaneamente em uma vasta área geográfica.

O principal instrumento de análise do meteorologista sinótico é a Carta Sinótica. Conforme Fedorova (2001), estas cartas são representações gráficas que permitem visualizar a distribuição espacial de variáveis como pressão, temperatura e vento em um instante fixo. Enquanto em latitudes médias a análise foca em campos de pressão (isóbaras), em regiões tropicais e no escoamento de altos níveis, a utilização de Linhas de Corrente (Streamlines) torna-se fundamental. Fedorova (2001) define as linhas de corrente como curvas tangentes ao vetor velocidade do vento em cada ponto, fornecendo uma visualização direta e contínua do padrão de escoamento do fluido atmosférico.

Conforme discutido por Ynoue et al. (2017), o avanço computacional permitiu que modelos globais, como o *Global Forecast System* (GFS), forneçam prognósticos detalhados. No entanto, existe um desafio crítico na comunicação desses dados, a transformação de saídas numéricas complexas em informações visuais que sejam tecnicamente acuradas e, simultaneamente, compreensíveis para a sociedade (JOSLYN; SAVELLI, 2010).

Metodologia

Este trabalho baseou-se em um modelo de ensino-aprendizagem e desenvolvimento tecnológico iniciado em 2019, na Universidade Federal de

Campina Grande (UFCG), em parceria com a Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESA). Conforme detalhado por Saad et al. (2019), o projeto original surgiu da necessidade de alinhar a teoria da Meteorologia Sinótica com a prática operacional, utilizando a "aprendizagem em ação" para motivar discentes através da resolução de problemas reais do setor público, resultando na criação de uma página web para suporte de decisões hídricas na Paraíba que serviu como base para a implementação do atual projeto no Laboratório de Serviços Ecossistêmicos e Climáticos (LabSClim/UFRN). O objetivo atual é expandir e operacionalizar esses produtos para o contexto do Rio Grande do Norte com demandas da sociedade.

Procedimentos e Ferramentas Tecnológicas:

O desenvolvimento técnico foi dividido em:

1. Fundamentação Teórica: Estudo das etapas de análise e pós-processamento (YNOUE et al., 2017) e da física sinótica (FEDOROVA, 2001; AHRENS; HENSON, 2022).
2. Ambiente Computacional: Estudo de lógica de programação e capacitação técnica no sistema operacional Linux (Ubuntu) e editores de texto (vi/nano) para escrita de códigos executados em servidor remoto via protocolo SSH.
3. Dados e Modelagem: Utilizou-se a saída do modelo global GFS (Global Forecast System), fornecido pelo NCEP/NOAA, com resolução espacial de 0,5º e temporal de 3 horas. Os dados foram manipulados em formato NetCDF (.nc).
4. Processamento gráfico: Para o pós-processamento, empregou-se o software GrADS (Grid Analysis and Display System), foram desenvolvidos scripts em linguagem .gs para automatizar a extração e a plotagem das variáveis.
5. Processamento de Linhas de Corrente: O foco tecnológico central foi a criação de scripts para a visualização de Linhas de Corrente (Streamlines) nos níveis de 1000 hPa (superfície), 850 hPa (baixos níveis), 500 hPa (níveis médios) e 200 hPa (alta troposfera). Isso foi feito para o domínio da América do Sul (Figura 1) e para o Nordeste (Figura 2) em um Grads script (Figura 3).
6. Operacionalização: Os produtos finais foram integrados ao servidor web do LabSClim (https://labsclim.ccet.ufrn.br), utilizando automação via Shell Script para garantir a atualização diária dos mapas.

Resultados e Discussões

As melhorias propostas na visualização dos mapas de linhas de corrente foram disponibilizadas como produto no site do LabSClim, cujas rodadas de previsão que esses se baseiam são atualizadas diariamente no início da manhã (Figura 4)

A utilização de Linhas de Corrente (streamlines) como ferramenta diagnóstica principal deste projeto justifica-se pela localização geográfica da área de estudo. Conforme apontado por Ahrens & Henson (2022), em regiões tropicais e equatoriais, os gradientes de pressão são frequentemente fracos, tornando as isóbaras menos representativas do que o campo de vento real. As linhas de corrente, definidas por Fedorova (2001) como curvas tangentes ao vetor velocidade do vento em um instante, permitem identificar com precisão a configuração do escoamento, as zonas de confluência e os centros rotacionais que definem o tempo sinótico. A Figura 1 mostra os resultados dos mapas operacionais de linhas de corrente através de quatro níveis fundamentais, no nível de 1000 hPa (Camada Limite Superficial) revelam o escoamento próximo à superfície. Segundo Fedorova (2001), este é o nível onde o efeito do atrito é máximo, causando desvios no vento em direção às baixas pressões. A análise das linhas de corrente em 1000 hPa é crucial para identificar centros de convergência de massa. Quando observamos uma confluência de linhas sobre o Nordeste, associamos este padrão à posição da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) ou à entrada de brisas marítimas, que são os gatilhos primários para a convecção profunda.

No nível de 850 hPa (Baixa Troposfera) situado acima da camada de fricção, é definido por Ahrens & Henson (2022) como o principal plano de identificação do transporte de umidade e calor sensível.

No nível de 500hPa (Troposfera Média) conhecido como o "Nível de Guiamento" (steering level). Ahrens & Henson (2022) explicam que os sistemas de superfície (como frentes e ciclones) tendem a se deslocar seguindo a direção das linhas de corrente em 500 hPa. Nossos mapas neste nível permitem a identificação de Ondas Curtas e Ondas Curtas de Rossby (cavados e cristas). A presença de um cavado (deformação ciclônica das linhas) em 500 hPa indica uma região de instabilidade dinâmica, onde o levantamento de ar é favorecido, intensificando sistemas de chuva na superfície.

E no nível de 200 hPa (Alta Troposfera) as linhas de corrente processadas revelam a dinâmica dos Correntes de Jato (Subtropical e Polar). Conforme Fedorova (2001), sistemas como os Vórtices Ciclônicos de Altos Níveis (VCAN) são facilmente diagnosticados neste nível através da circulação fechada no sentido horário (no Hemisfério Sul). Os resultados operacionais do site demonstram que a divergência das linhas de corrente em 200 hPa é um mecanismo de compensação, o ar que converge e sobe na superfície (1000 hPa) precisa-se divergir no topo da troposfera. Portanto, regiões de forte difluência em 200 hPa nos mapas operacionais indicam áreas com alto potencial para fortes tempestades.

Conclusão

As atividades desenvolvidas neste trabalho permitiram a consolidação de uma infraestrutura de pós-processamento meteorológico robusta e automatizada para o website do Laboratório de Serviços Ecossistêmicos e Climáticos (LabSClim/UFRN). A transição do aprendizado teórico para a operacionalização técnica evidenciou que o domínio de ferramentas computacionais, como o software GrADS e a saída do modelo global GFS (Global Forecast System) é indispensável para transformar dados numéricos brutos em informações geográficas de alto valor agregado.

Ao integrar esses produtos ao portal labsclim.ccet.ufrn.br, o projeto validou a eficácia da aprendizagem em ação, demonstrando que o envolvimento problemas operacionais reais acelera a formação de competências interligadas no âmbito acadêmico.

O proposto trabalho transcende a conexão entre a academia e a sociedade, estabelecendo uma ferramenta de serviços climáticos, provendo suporte à decisão para setores vitais como a defesa civil do Rio Grande do Norte.

Referências

AIRES, T. L. B. A. et al. **Análise de chuvas de verão em 2022: estratégia metodológica para o ensino da climatologia no ensino médio.** Revista Caminhos de Geografia, v. 25, n. 98, p. 17–33, 2024.

AHRENS, C. D.; HENSON, R. **Meteorology Today: An Introduction to Weather, Climate, and the Environment**. 13. ed. Boston: Cengage Learning, 2022.

COELHO, C. A. S. et al. **A perspective for advancing climate prediction services in Brazil**. Climate Resilience and Sustainability, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2022.

FEDOROVA, N. **Meteorologia Sinótica**.Volume 2. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária - UFPel, 2001.

FERNANDES, J. B. M. et al. **O Uso de um Aplicativo como Ferramenta para o Ensino de Conceitos de Climatologia em Escola Pública do Ceará**. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 35, n. 3, p. 407–414, 2020.

JOSLYN, S.; SAVELLI, S. **Communicating forecast uncertainty: public perception of weather forecast uncertainty.**Meteorological Applications, v. 17, p. 180–195, 2010.

LAWRENCE, R. S.; SAUNDRY, P. D. **Climate Change, Health Sciences, and Education**.Am J Prev Med, v. 35, n. 5, p. 426–428, 2008.

SAAD, S. I. et al. **O alinhamento entre teoria e prática no ensino: A construção de uma página web para melhoria da previsão de tempo e decisões hídricas na Paraíba**. In: Educação no Século XXI - Volume 36 - Tecnologia. Belo Horizonte: Editora Poisson, 2019. cap. 17.

YNOUE, R. Y. et al. **Meteorologia: noções básicas**. São Paulo: Oficina de Textos, 2017. cap. 12.

Anexos



Figura 1 - Visualização dos mapas das linhas de corrente na América do Sul gerados na interface do software GrADS. Fonte: Elaborado pela autora (2026)



Figura 2 - Visualização dos mapas das linhas de corrente no Nordeste gerados na interface do software GrADS. Fonte: Elaborado pela autora (2026)



Figura 3 – Script em Grads desenvolvido para plotar as linhas de corrente.



Figura 4 – Página do LabSClim, mostrando o produto de previsão numérica do tempo “linhas de corrente” para o domínio da América do Sul.

CÓDIGO: ET0599

AUTOR: GABRIEL PEREIRA DE AGUIAR

COAUTOR: ELON FERNANDES SILVA

ORIENTADOR: LIVIA NUNES CAVALCANTI

TÍTULO: Produção de Combustíveis de Aviação Sustentáveis (SAF) a partir de óleos vegetais e gorduras animais via fotodescarboxilação não catalítica.

Resumo

A crescente demanda por combustíveis de baixa intensidade de carbono tem impulsionado o desenvolvimento de rotas sustentáveis para converter matérias-primas renováveis em hidrocarbonetos do tipo drop-in. Neste trabalho, foi desenvolvido um protocolo fotodescarboxilativo livre de metais para a produção de hidrocarbonetos na faixa dos Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF), utilizando ésteres redox-ativos de N-hidroxiftalimida derivados de ácidos graxos C10–C18. A estratégia baseia-se na formação in situ de um complexo doador–aceptor de elétrons entre o éster redox-ativo e o éster de Hantzsch, que atua como ativador fotoquímico e doador de hidrogênio, dispensando catalisadores metálicos e hidrogênio molecular. As reações foram conduzidas sob luz visível, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando álcool isopropílico como solvente. Os substratos saturados apresentaram conversões superiores a 99% e rendimentos de até 83% dos n-alcanos correspondentes (Cn-1), enquanto os insaturados (C18) forneceram as olefinas correspondentes com rendimentos de até 48%. Também foi avaliada uma estratégia one-pot, que manteve conversões superiores a 90% e possibilitou a aplicação direta do método a diferentes biomassas lipídicas reais, com rendimentos globais entre 31% e 79%. O protocolo opera em condições brandas, tolera atmosfera aberta e pode utilizar até mesmo radiação solar como fonte de energia, mostrando potencial como uma alternativa sustentável para a produção de SAF.

Palavras-chave: SAF. Biomassa. Hidrocarbonetos. Ácidos graxos. Sem metais/H2.

TITLE: Production of Sustainable Aviation Fuels (SAF) from Vegetable Oils and Animal Fats via Non-catalytic Photodecarboxylation

Abstract

The growing demand for low-carbon fuels has driven the development of sustainable pathways to convert renewable feedstocks into drop-in hydrocarbons. In this work, a metal-free photodecarboxylation protocol was developed for the production of hydrocarbons in the Sustainable Aviation Fuel (SAF) range, using redox-active N-hydroxyphthalimide esters derived from C10–C18 fatty acids. The strategy is based on the in situ formation of an electron donor–acceptor complex between the redox-active ester and the Hantzsch ester, which acts as a photochemical activator and hydrogen donor, eliminating the need for metal catalysts and molecular hydrogen. The reactions were conducted under visible light, at room temperature and atmospheric pressure, using isopropyl alcohol as the solvent. Saturated substrates yielded conversions exceeding 99% and yields of up to 83% of the corresponding n-alkanes (Cn-1), while unsaturated substrates (C18) yielded the corresponding olefins with yields of up to 48%. A one-pot strategy was also evaluated, which maintained conversions above 90% and enabled the direct application of the method to various real-world lipid biomasses, with overall yields ranging from 31% to 79%. The protocol operates under mild conditions, tolerates an open atmosphere, and can even use solar radiation as an energy source, demonstrating potential as a sustainable alternative for the production of SAF.

Keywords: SAF. Biomass. Hydrocarbons. Fatty acids. Metal-free/H2-free.

Introdução

O aquecimento global antropogênico tem se intensificado pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), sobretudo o dióxido de carbono (CO2), devido à dependência fóssil e crescente demanda energética (FILONCHYK et al., 2024). Mundialmente, o setor de transportes é uma importante fonte de emissões. A aviação apresenta desafios peculiares de descarbonização pela necessidade de alta densidade energética e limitações de eletrificação. Nesse contexto, a agenda climática, impulsionada pela COP 30 e pelo compromisso de limitar o aumento térmico global a 1,5 °C, exige o desenvolvimento de novas tecnologias (HOEGH-GULDBERG et al., 2019; SOLAYMANI; BOTERO, 2025). No Brasil, políticas como o RenovaBio e a Lei do Combustível do Futuro buscam estimular biocombustíveis via metas de descarbonização e certificação da intensidade de carbono (GRANGEIA et al., 2022; TIBURCIO et al., 2023). Logo, os Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF) surgem como alternativa central para reduzir as emissões aéreas (CABRERA; SOUSA, 2022; UNDAVALLI et al., 2023).

Para produzir esses biocombustíveis, biomassas lipídicas (óleos vegetais e gorduras animais) são matérias-primas cruciais (SAJJADI et al., 2018). Compostos por triacilgliceróis, podem ser hidrolisados em ácidos graxos, os quais possuem elevado teor de carbono, baixo oxigênio e alta densidade energética (WANG et al., 2022). Essas características favorecem a conversão em hidrocarbonetos análogos aos fósseis (SAJJADI et al., 2018). Além disso, o reaproveitamento de resíduos agroindustriais e gorduras animais contribui para a economia circular e mitiga as emissões líquidas de CO2 (MAHAPATRA et al., 2021; RAJAKAL et al., 2023).

Entretanto, as principais rotas industriais atuais para SAF e diesel verde, como o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) e a síntese de Fischer-Tropsch (FT), enfrentam limitações (MONTEIRO et al., 2022; SANTOS; ALENCAR, 2020;

TAO et al., 2017). Tais processos exigem altas temperaturas e pressões, grande consumo de hidrogênio e catalisadores metálicos caros, além de envolver múltiplas etapas que resultam em misturas complexas e alta complexidade operacional.

Para contornar isso, processos fotocatalíticos vêm sendo estudados na conversão de ácidos graxos em hidrocarbonetos (ARAUJO et al., 2023; AZEVEDO et al., 2024). Tais vias permitem reações sob luz visível e condições brandas de temperatura e pressão, dispensam hidrogênio molecular e exibem alta seletividade. Contudo, apesar dos bons resultados, ainda esbarram em limitações como o alto custo dos fotocatalisadores, a exigência de atmosfera inerte e o prolongado tempo reacional.

Paralelamente, a literatura relata a hidrodescarboxilação de ésteres redox-ativos (ERA) pautada na formação in situ de complexos Doador-Aceptor de Elétrons (DAE), usando o éster de Hantzsch como doador de hidrogênio (YANG et al., 2021; ZHENG et al., 2019). Esses complexos ativam fotoquimicamente as reações sem metais e em condições amenas. Focada até então em síntese orgânica, a estratégia possui claro potencial para converter biomassa em hidrocarbonetos.

Diante desse cenário, este trabalho propõe um protocolo alternativo de fotodescarboxilação, sem metais ou hidrogênio gasoso, baseado na formação in situ de complexos DAE utilizando o éster de Hantzsch. A proposta visa converter ácidos graxos de biomassas lipídicas (transformados em ERA) em hidrocarbonetos compatíveis com SAF, sob temperatura e pressão ambientes e com simplicidade operacional. Ao apresentar uma rota mais limpa para reaproveitar resíduos e biomassa, a pesquisa alinha-se à Agenda 2030 da ONU, contribuindo diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável de Energia Limpa e Acessível (ODS 7), Indústria, Inovação e Infraestrutura (ODS 9), Consumo e Produção Responsáveis (ODS 12) e Ação Contra a Mudança Global do Clima (ODS 13).

Metodologia

Foram utilizados ácidos graxos lineares saturados e insaturados (C10–C18) como matérias-primas para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do querosene de aviação. Todos os reagentes e solventes empregados ao longo do estudo foram adquiridos comercialmente em grau analítico e utilizados sem purificação adicional.

Síntese do precursor

Os ésteres de N-hidroxiftalimida (NHPI) foram preparados conforme metodologia descrita na literatura (SILVA, E. F. et al., 2026). O ácido graxo (1,0 equiv, 1,0 mmol), NHPI (1,1 equiv, 1,1 mmol) e DMAP (0,1 equiv, 0,1 mmol) foram solubilizados em diclorometano (DCM, 0,16 M). Em seguida, adicionou-se DCC (1,1 equiv, 1,1 mmol). O sistema permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente e foi acompanhado por CCD, utilizando hexano/acetato de etila (6:1) como eluente e solução de ácido fosfomolíbdico ($2{,}5\times10^{-3}$ M) como revelador. Após o consumo dos materiais de partida, os produtos derivados de ácidos graxos saturados foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel utilizando DCM como eluente, concentrados sob

pressão reduzida e recristalizados em metanol. Para os derivados insaturados, a purificação foi realizada por cromatografia flash, também utilizando DCM.

Síntese do éster de Hantzsch

O éster de Hantzsch foi preparado segundo metodologia descrita na literatura (PRAMANIK et al., 2012). Em um erlenmeyer foram adicionados formaldeído (1,0 equiv, 1 mmol), acetoacetato de etila (2,0 equiv, 2 mmol), acetato de amônio (1,3 equiv, 1,3 mmol) e 50 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 70 °C por 2 h. Após a reação, o produto foi filtrado e submetido à recristalização em solução H_2O/EtOH 3:7 previamente aquecida. O sólido foi mantido em suspensão por 24 h à temperatura ambiente, filtrado a vácuo, lavado com etanol e armazenado em recipiente de vidro protegido da luz.

Procedimento geral de otimização do protocolo de fotodescarboxilação

As reações fotodescarboxilativas foram conduzidas em frascos de penicilina vedados, equipados com barra magnética, contendo o éster redox-ativo (1,0 equiv, 0,2 mmol), éster de Hantzsch (1,1 equiv, 0,22 mmol) e solvente reacional (2 mL, 0,1 M). O sistema foi irradiado por duas lâmpadas de LED azul (7 W; $\lambda \approx 450$ nm), posicionadas a aproximadamente 10 cm do frasco, durante 24 h, sob ventilação para manutenção da temperatura ambiente. Ao final, uma alíquota de 20 µL foi diluída em 2 mL de DCM e submetida às análises cromatográficas.

Aplicação do protocolo de fotodescarboxilação na metodologia one-pot

Foram avaliados os ácidos graxos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico individualmente e em misturas equimolares contendo apenas substratos saturados, apenas insaturados ou todos os substratos. Após a derivatização, o meio reacional foi concentrado sob pressão reduzida e, no mesmo frasco, foram adicionados o solvente e os reagentes necessários para a etapa de fotodescarboxilação.

Hidrólise das biomassas lipídicas

Foram adicionados 5 g de cada biomassa lipídica e 30 mL de solução etanólica (90%) de KOH 1,75 M a um balão de fundo redondo, seguindo procedimento da literatura (SALIMON et al., 2011). O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 70 °C por 5 h, sendo acompanhado por CCD. Após a reação, foram adicionados 20 mL de hexano e 30 mL de água destilada em funil de separação. A extração da fase aquosa foi realizada duas vezes. Em seguida, a fase aquosa foi acidificada com HCl 6 M até pH ≈ 1, lavada com água até neutralidade, seca com Na_2SO_4 anidro e concentrada sob pressão reduzida. Uma alíquota de 10 µL foi diluída em 2 mL de DCM e analisada por CG-DIC e CG-EM.

Caracterização

A caracterização dos ésteres redox-ativos e do éster de Hantzsch foi realizada por RMN de ^1H, utilizando espectrômetros de 300 e 500 MHz e $CDCl_3$ como solvente. A formação do complexo DAE foi investigada por UV-Vis na faixa de 190–1000 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

As misturas reacionais foram analisadas por CG-DIC e CG-EM, utilizando colunas de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm. No CG-DIC, empregou-se nitrogênio como gás de arraste a 2,5 mL/min, enquanto no CG-EM foi utilizado hélio a 1,0 mL/min. A identificação foi realizada pela comparação com padrões comerciais de n-alcanos e bibliotecas de espectros de massas. As conversões dos ésteres redox-ativos e os rendimentos dos hidrocarbonetos foram determinados por curvas de calibração obtidas por CG-DIC, juntamente com as equações 1 e 2 contidas abaixo. Todas as reações foram realizadas em triplicata, sendo os resultados expressos como média aritmética. A precisão do método apresentou incerteza aproximada de ±5%.

Resultados e Discussões

1. Síntese dos precursores reacionais

1.1 Ésteres redox-ativos

Tendo em vista a necessidade de promover a derivatização dos ácidos graxos, de modo a viabilizar a geração de radicais alquila, espécies-chave para a formação dos hidrocarbonetos de interesse, foram sintetizados os ésteres redox-ativos (ERA) correspondentes aos ácidos graxos saturados cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, conforme metodologia já consolidada na literatura (Figura 1) (SILVA, E. F. et al., 2026). Esses compostos foram isolados como sólidos brancos, com rendimentos entre 51 e 81% (Tabela 1). O menor rendimento foi observado para o éster derivado do ácido cáprico (51%), resultado que pode estar relacionado à menor estabilidade desse precursor, favorecendo processos de decomposição e perdas durante as etapas de isolamento e purificação.

Complementando esse conjunto de substratos, os ésteres derivados dos ácidos oleico e linoleico foram obtidos como óleos incolores, ambos com rendimento de 42%. Os menores rendimentos observados para esses derivados podem estar relacionados à presença das ligações duplas, que aumentam a reatividade das moléculas e podem favorecer processos secundários durante a síntese e, principalmente, durante a purificação. A caracterização estrutural dos ésteres redox-ativos foi realizada por RMN de ^{1}H, permitindo confirmar a formação dos produtos esperados.

1.2 Éster de Hantzsch

O éster de Hantzsch, espécie importante para a formação do complexo doador-aceptor e para a etapa de transferência de hidrogênio envolvida na construção da ligação carbono-hidrogênio, foi sintetizado conforme metodologia descrita na literatura (PRAMANIK et al., 2012). O composto foi obtido como um sólido amarelo, com rendimento de 70% (Figura 2). A estrutura obtida foi confirmada por RMN de ^{1}H.

2. Otimização do protocolo fotodescarboxilativo

Por apresentar cadeia compatível com a faixa de hidrocarbonetos de interesse para combustíveis de aviação e por possibilitar, após a descarboxilação, a formação do n-

undecano (C11), o ácido láurico (C12:0) foi definido como substrato modelo. As investigações iniciais foram baseadas em adaptações de metodologias previamente descritas para a ativação fotoquímica de ésteres redox-ativos por meio da formação de complexos doador–aceptor de elétrons (EDA), estratégia que, em determinadas condições, permite a realização da reação que dispensa o uso de metais e fotocatalisadores).

A análise por UV-Vis (Figura 3) mostrou que o éster redox-ativo apresenta absorção predominantemente na região do ultravioleta, enquanto o éster de Hantzsch apresenta absorção que se estende para a região do visível, a partir de aproximadamente 450 nm. Quando os dois componentes foram analisados em conjunto, observou-se uma alteração no perfil espectral, com aumento da intensidade e extensão da banda de absorção em relação aos componentes isolados. O surgimento dessa nova característica espectral é compatível com uma interação eletrônica entre as espécies e com a formação de um complexo doador-aceptor, no qual o éster redox-ativo atua como espécie aceptora e o éster de Hantzsch como espécie doadora. Esse comportamento fornece evidência da interação entre os componentes e é consistente com a possibilidade de transferência de carga fotoinduzida sob irradiação na região do visível (BRYDEN et al., 2024; ZHENG et al., 2019).

Como experimento preliminar, (Figura 4), o éster redox-ativo derivado do ácido láurico foi avaliado em escala de 0,2 mmol, empregando-se éster de Hantzsch (1,1 equiv.) como ativador e fonte de hidrogênio, LED azul de 7 W (~450 nm), DMA como solvente, concentração de 0,1 M e 24 h de reação, à temperatura ambiente (Tabela 2, Entrada 1). A análise por CG-DIC e CG-EM identificou o n-undecano como produto, com rendimento de 70%, confirmando a viabilidade da estratégia.

Embora o protocolo inicial tenha apresentado resultado promissor, tornou-se necessário realizar uma etapa sistemática de otimização para avaliar quais parâmetros experimentais poderiam aumentar o rendimento, reduzir o tempo reacional e tornar a metodologia mais simples e operacionalmente favorável. Como o solvente pode influenciar a formação do complexo EDA, a transferência eletrônica e a solubilidade dos reagentes, esse foi o primeiro parâmetro avaliado (BRYDEN et al., 2024; YANG et al., 2021).

A avaliação dos solventes mostrou que DMA, NMP e iPrOH proporcionaram os maiores rendimentos, de 70%, enquanto THF, CH_3CN, DMF e acetona apresentaram valores entre 61 e 66% (Tabela 2). Considerando fatores como menor toxicidade, menor ponto de ebulição, disponibilidade e custo, o iPrOH foi selecionado para as etapas seguintes. A reação sob atmosfera de argônio não apresentou diferença significativa em relação à atmosfera aberta (Entrada 6), indicando que, nas condições avaliadas, o oxigênio atmosférico não exerce influência significativa sobre o rendimento (ARAUJO et al., 2023; SILVA, P. H. et al., 2026).

O éster de Hantzsch apresentou desempenho superior às demais fontes de hidrogênio avaliadas (Entrada 7), reforçando sua importância para a transferência de hidrogênio e para o funcionamento do sistema fotoquímico. A utilização de 1,1 equivalente mostrou-se suficiente, enquanto a substituição do éster de Hantzsch por silanos, tióis e ureias não proporcionou melhoria no rendimento, possivelmente por interferir nas interações eletrônicas envolvidas na formação do complexo EDA.

A redução da concentração para 0,05 M promoveu aumento do rendimento para 83% (Entrada 8). A temperatura ambiente foi mantida como condição adequada. Em relação à fonte de luz, LED branco, LED roxo e radiação solar também foram capazes de promover a transformação. O LED branco de 75 W, utilizado por 8 h, foi definido como condição padrão, proporcionando 83% de rendimento (Entradas 9-11). A radiação solar por 8 h forneceu 73% (Entrada 12), demonstrando que uma fonte renovável de energia também pode promover a transformação.

As reações controle demonstraram a importância dos principais componentes do protocolo. A substituição dos ésteres redox-ativos por ácido láurico ou laureato de metila (Entrada 13), a ausência do éster de Hantzsch (Entrada 14) e a ausência de luz (Entrada 15) não conduziram à formação do produto. Esses resultados evidenciam que a derivatização, a presença do doador de hidrogênio e a irradiação são essenciais para a transformação.

Com o protocolo otimizado, foram obtidas conversões superiores a 99% e rendimento de até 83% de n-undecano (Figura 5), estabelecendo as condições utilizadas posteriormente na avaliação do escopo reacional.

3. Expansão do escopo reacional

Após a otimização do protocolo fotodescarboxilativo, a metodologia foi aplicada a diferentes ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e gorduras animais (figura 6). Os produtos foram analisados por CG-DIC e CG-EM, utilizando o mesmo procedimento empregado anteriormente. O objetivo desta etapa foi avaliar a abrangência da metodologia diante de diferentes estruturas de ácidos graxos, permitindo a obtenção de hidrocarbonetos com diferentes comprimentos de cadeia e, consequentemente, avaliar seu potencial para a produção de combustíveis avançados. Para isso, as condições previamente otimizadas foram aplicadas a ésteres derivados de ácidos graxos comerciais contendo entre C10 e C18 (Tabela 3).

De maneira geral, os resultados demonstraram que o protocolo apresenta boa eficiência e versatilidade, com conversões superiores a 90% para os diferentes substratos analisados. A fotodescarboxilação ocorreu com formação dos hidrocarbonetos correspondentes, contendo um carbono a menos na cadeia carbônica do ácido graxo de origem (C_{n-1}). Entre os derivados saturados 1a, 1c, 1d e 1e, foram obtidos os respectivos alcanos lineares 2a, 2c, 2d e 2e, com rendimentos entre 70 e 83%. A manutenção de rendimentos elevados ao longo da variação do comprimento da cadeia indica que, dentro da faixa de substratos avaliada, o tamanho da cadeia carbônica exerce pouca influência sobre a eficiência global da transformação.

O composto 2b apresentou rendimento inferior aos demais alcanos. Esse comportamento pode estar relacionado à menor estabilidade do precursor 1b, favorecendo sua decomposição e ocasionando perdas durante o isolamento e a purificação. Dessa forma, embora a conversão do substrato tenha sido elevada, a diferença entre conversão e rendimento indica que parte do material pode ter sido direcionada para espécies não quantificadas como produto desejado.

Para os substratos insaturados 1f e 1g, foram obtidas as respectivas olefinas 2f e 2g, porém em rendimentos inferiores aos observados para os derivados saturados. Esse

comportamento sugere que a presença das ligações duplas não impede a etapa de descarboxilação, uma vez que os hidrocarbonetos correspondentes foram formados, mas pode favorecer processos competitivos durante a reação ou nas etapas de purificação (ARAUJO et al., 2025; SILVA, P. H. et al., 2026). A maior reatividade das ligações duplas pode, portanto, contribuir para a redução do rendimento global desses substratos.

O comportamento observado está de acordo com dados descritos na literatura, que indicam resultados geralmente mais favoráveis para ésteres de NHPI derivados de ácidos graxos saturados e de cadeias maiores (ARAUJO et al., 2025; SILVA, P. H. et al., 2026). Além disso, diferenças entre conversão e rendimento podem estar relacionadas à formação de subprodutos e à decomposição dos ésteres durante a análise cromatográfica, especialmente em condições de temperatura elevada.

Os produtos obtidos apresentaram cadeias entre C9 e C17, abrangendo uma faixa de hidrocarbonetos relevante para a obtenção de componentes de combustíveis avançados e potencialmente aplicável a estratégias de produção de SAF. Dessa forma, o método se mostra uma alternativa promissora para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir de derivados de ácidos graxos, utilizando condições relativamente brandas e sem a necessidade de hidrogênio molecular ou de catalisadores metálicos nobres.

4. Estudo one-pot

Buscando reduzir etapas de isolamento e purificação dos intermediários, o protocolo foi adaptado para uma abordagem one-pot (Figura 7), na qual os precursores redox-ativos foram gerados in situ e posteriormente submetidos à fotodescarboxilação (Tabela 4). Para os substratos saturados, as conversões permaneceram superiores a 99%, com rendimentos de 60, 70, 65, 63 e 62% para os derivados dos ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, respectivamente. Para os substratos insaturados, foram obtidas conversões de 88 e 84%, com rendimentos de 56 e 31%, respectivamente. Quando comparado ao protocolo em duas etapas, observa-se manutenção do comportamento geral, embora os rendimentos individuais dos insaturados apresentem variações.

A aplicação do método a misturas equimolares de ésteres saturados e insaturados apresentou conversões superiores a 99%, com rendimentos de 68% para a mistura saturada, 51% para a mistura insaturada e 60% para a mistura contendo todos os ésteres (Tabela 4, Entradas 8–10). A distribuição dos hidrocarbonetos foi coerente com a composição inicial, não sendo observadas evidências de supressão significativa da reatividade entre as espécies.

Esses resultados demonstram que a geração in situ dos ésteres redox-ativos pode ser integrada à etapa de fotodescarboxilação sem necessidade de isolamento individual dos intermediários. A obtenção de hidrocarbonetos na faixa de C9 a C17 por uma abordagem one-pot representa, portanto, uma simplificação importante, reduzindo operações intermediárias e aproximando a metodologia do processamento de misturas reais de ácidos graxos.

5. Hidrólise e aplicação em biomassas lipídicas

Diante dos resultados obtidos, o método foi aplicado a misturas reais de ácidos graxos provenientes de biomassas lipídicas, buscando avaliar sua eficiência em matrizes mais complexas. Foram selecionadas 17 biomassas comerciais ou residuais, considerando sua disponibilidade, possibilidade de aproveitamento de resíduos e diferentes perfis de ácidos graxos (MAHAPATRA et al., 2021).

Inicialmente, as biomassas foram submetidas à hidrólise, conforme procedimento descrito na literatura (Figura 8) (SALIMON et al., 2011), permitindo a obtenção das respectivas misturas de ácidos graxos livres. A caracterização por CG-DIC e CG-EM permitiu determinar a composição dos ácidos graxos. De modo geral, os resultados obtidos apresentaram composição e rendimentos de hidrólise compatíveis com as faixas reportadas na literatura. Essas misturas foram então submetidas diretamente ao protocolo fotodescarboxilativo (Figura 9, Tabela 5), sem separação ou purificação individual.

Os resultados demonstraram boa eficiência em matrizes reais. As conversões variaram entre 57 e >99%, enquanto os rendimentos de hidrocarbonetos variaram entre 31 e 79%. Óleo de coco apresentou 90% de conversão e 79% de rendimento, enquanto babaçu apresentou conversão superior a 99% e rendimento de 75%. Gorduras animais também apresentaram resultados relevantes, com rendimentos de 71, 53 e 69% para sebo bovino, caprino e ovino, respectivamente.

Observou-se uma tendência de maiores rendimentos para biomassas com maior proporção de ácidos graxos saturados, como coco, babaçu e gorduras animais. Em contrapartida, matérias-primas com maior quantidade de insaturações, como soja, girassol e óleo residual de fritura, apresentaram menores rendimentos. Esse comportamento é consistente com o observado para os substratos individuais e pode estar relacionado à maior possibilidade de reações secundárias envolvendo as ligações duplas.

A conversão direta das biomassas hidrolisadas em hidrocarbonetos, sem necessidade de separar individualmente os ácidos graxos, evidencia o potencial do método para o aproveitamento de óleos, gorduras e resíduos lipídicos, especialmente para a obtenção de componentes de combustíveis de aviação.

Como limitação analítica, alguns hidrocarbonetos insaturados apresentaram tempos de retenção muito próximos, dificultando a separação dos respectivos picos. Comportamento semelhante foi observado para os ácidos graxos C18 durante a caracterização das biomassas hidrolisadas, podendo introduzir incertezas na quantificação individual de determinadas espécies.

Para contextualizar o desempenho do método, os resultados foram comparados com rotas convencionais e alternativas de desoxigenação (Tabela 6). As rotas tradicionais podem apresentar elevados rendimentos, porém normalmente empregam condições mais severas e/ou sistemas catalíticos específicos. Por outro lado, processos fotoquímicos e métodos redutivos mediados por metais possibilitam transformações em condições mais brandas.

Nesse cenário, a metodologia desenvolvida apresenta desempenho compatível com diferentes estratégias da literatura, especialmente pela aplicação direta a misturas reais de ácidos graxos e pela ausência de hidrogênio molecular.

6. Isolamento dos hidrocarbonetos

Para avaliar a possibilidade de isolar a mistura de hidrocarbonetos formada na fotodescarboxilação, o processo foi realizado em escala ampliada, utilizando 1,0 g (~4,8 mmol) da mistura real de ácidos graxos obtida pela hidrólise do óleo de coco. Essa biomassa foi selecionada devido ao rendimento de 79% observado anteriormente.

Após a reação, a análise cromatográfica (Figura 10) indicou conversão de 83% e rendimento global de 79%, valores próximos aos obtidos em menor escala. A manutenção do desempenho após o aumento da escala indica que a ampliação não provocou perda significativa de eficiência.

Também foi possível isolar a mistura de hidrocarbonetos por cromatografia em coluna, utilizando hexano como fase móvel, seguida de concentração da fração sob pressão reduzida. Esses resultados demonstram a possibilidade de integração da transformação química com etapas convencionais de separação e isolamento.

7. Variações do escopo metodológico

Para avaliar a versatilidade e as limitações do protocolo, foram estudadas diferentes configurações experimentais (Figura 11). O Método A corresponde à estratégia one-pot com LED branco e foi aplicado às 17 biomassas avaliadas, apresentando conversões entre 57 e >99% e rendimentos entre 31 e 79%.

No Método B, a derivatização e a descarboxilação foram conduzidas de forma sequencial no mesmo meio reacional, utilizando DMA e tempos maiores. Embora tenham sido obtidas conversões entre 95 e 98%, os rendimentos globais permaneceram entre 31 e 38% para sebo bovino e óleo de coco. A diferença entre conversão e rendimento sugere que parte dos substratos convertidos não foi direcionada ao hidrocarboneto desejado, possivelmente devido à formação de subprodutos ou à menor estabilidade de intermediários. Esses fatores, entretanto, não foram determinados diretamente.

O Método C manteve a estratégia do Método A, porém utilizando luz solar. Foram obtidas conversões superiores a 99% e rendimentos entre 70 e 76% para sebo bovino e óleo de coco, demonstrando que a radiação solar pode ser empregada como fonte energética alternativa sem perda significativa de desempenho nas condições avaliadas.

De forma geral, os resultados confirmam a flexibilidade do protocolo, permitindo diferentes configurações conforme o objetivo do processo. O Método A apresenta maior abrangência, o Método B busca reduzir etapas reacionais e o Método C demonstra a possibilidade de utilização de uma fonte renovável de radiação.

8. Proposta mecanística

Com base nos resultados obtidos e no desempenho do protocolo com substratos individuais e misturas reais, foram realizados estudos mecanísticos para verificar a participação de espécies radicalares (BEATO et al., 2021; PARIDA et al., 2021).

A adição de TEMPO como sequestrante de radicais provocou a interrupção da formação do hidrocarboneto 2a (Figura 12). Além disso, a identificação do aduto alquila-TEMPO forneceu evidência da formação de radicais alquila durante a reação, reforçando a participação dessas espécies na transformação.

Com base nesses resultados e em estudos anteriores descritos na literatura, foi proposta uma rota mecanística (Figura 13). Inicialmente, o éster redox-ativo (I) atua como aceptor de elétrons, enquanto o éster de Hantzsch (II) atua como doador, possibilitando a formação do complexo doador–aceptor. A absorção de luz visível promove uma transferência monoeletônica (SET), levando à formação do radical aniônico do éster redox-ativo (III). Em seguida ocorre a descarboxilação, com liberação de CO_2 e formação da espécie derivada da N-hidroxiftalimida (IV) e do radical alquila (V).

O radical alquila formado pode então abstrair um átomo de hidrogênio da espécie derivada do éster de Hantzsch, originando o hidrocarboneto desejado e a piridina de Hantzsch (VII). Essa etapa completa a conversão do radical alquila no produto final e é compatível com a formação dos hidrocarbonetos C_{n-1} observada no escopo reacional.

Além dos produtos desejados, são formadas espécies derivadas da N-hidroxiftalimida e do éster de Hantzsch. A possibilidade de recuperação e reuso desses componentes representa uma perspectiva para trabalhos futuros.

Embora essas possibilidades de reaproveitamento não tenham sido diretamente demonstradas no presente estudo, sua consideração evidencia oportunidades para trabalhos futuros voltados à recuperação dos componentes auxiliares e à melhoria da eficiência global do processo. Dessa forma, a compreensão do caráter radicalar da reação, aliada à possibilidade de recuperação de espécies presentes no sistema, contribui para uma perspectiva de desenvolvimento de metodologias fotocatalíticas mais eficientes e potencialmente mais sustentáveis para a produção de hidrocarbonetos renováveis.

Conclusão

O presente trabalho demonstrou o desenvolvimento de uma estratégia alternativa, versátil e livre de metais para a conversão de ácidos graxos, derivados de biomassas lipídicas, em hidrocarbonetos renováveis. O processo baseia-se em um sistema fotoativado impulsionado pela formação in situ de complexos doador-aceptor de elétrons (DAE) entre os ésteres redox-ativos e o éster de Hantzsch, que atua simultaneamente como ativador fotoquímico e doador de hidrogênio.

A otimização do protocolo fotodescarboxilativo, empregando o derivado do ácido láurico como modelo, permitiu alcançar conversões superiores a 99% e rendimentos de

até 83% para o n-undecano, operando sob condições brandas (temperatura e pressão ambientes) com irradiação por LED branco. A expansão do escopo validou a generalidade do método para substratos saturados e insaturados na faixa de C10 a C18. Os alcanos lineares (C9-C17) foram obtidos com rendimentos consistentes entre 52-83%, enquanto os derivados insaturados forneceram as olefinas correspondentes com rendimentos moderados (36-48%), atestando a aplicabilidade do método mesmo frente à reatividade das duplas ligações.

Destaca-se a elevada eficiência da estratégia one-pot, que manteve conversões acima de 90% e eliminou etapas intermediárias de isolamento e purificação, aumentando a atratividade operacional do processo. A robustez da técnica foi comprovada ao ser aplicada diretamente a misturas reais provenientes da hidrólise de 17 biomassas lipídicas distintas, como óleo de coco, babaçu e sebos bovino e ovino. Mesmo diante da complexidade composicional dessas matrizes, o processo sustentou rendimentos globais de hidrocarbonetos na faixa de 31% a 79%. Adicionalmente, ensaios mecanísticos de captura radicalar utilizando TEMPO forneceram evidências da participação de espécies radicalares na transformação.

Os hidrocarbonetos sintetizados situam-se majoritariamente na fração de compostos compatíveis com os Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF). Em suma, a metodologia apresenta-se como uma plataforma tecnológica promissora e aplicável para o aproveitamento integrado de biomassa lipídica em biorrefinarias. O protocolo alia elevada eficiência sintética e simplicidade operacional, dispensando o uso de metais nobres e hidrogênio gasoso, consolidando uma nova rota para a transição energética no setor de transportes. Os resultados obtidos estão alinhados aos princípios da Agenda 2030, especialmente aos ODS 7, 9, 12 e 13, ao explorar uma rota alternativa para a valorização de biomassas lipídicas e produção de hidrocarbonetos renováveis.

Referências

ARAUJO, J. G. L. de et al. Mild Photocatalytic Hydrodecarboxylation of Fatty Acid Derivatives using Xanthene Dyes for Biomass Valorization. European Journal of Organic Chemistry, v. 28, n. 34, e202500725, 2025. DOI: https://doi.org/10.1002/ejoc.202500725

ARAUJO, J. G. L. de et al. Photocatalytic Hydrodecarboxylation of Fatty Acids for Drop-in Biofuels Production. Chemistry - A European Journal, v. 29, n. 67, e202302330, 2023. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202302330

AZEVEDO, A. M. de et al. Photocatalyzed hydrodecarboxylation of fatty acids: a prospective method to produce drop-in biofuels. RSC Advances, v. 14, n. 15, p. 10755-10760, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/d4ra01166j

BEATO, E. de P. et al. A General Organocatalytic System for Electron Donor-Acceptor Complex Photoactivation and Its Use in Radical Processes. Journal of the American

Chemical Society, v. 143, n. 31, p. 12304-12314, 2021. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.1c05607

BRANDÃO, R. D. et al. The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 11, n. 3, p. 837-847, 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9

BRYDEN, M. A. et al. Lessons learnt in photocatalysis - the influence of solvent polarity and the photostability of the photocatalyst. Chemical Science, v. 15, n. 10, p. 3741-3757, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/d3sc06499a

CABRERA, E.; SOUSA, J. M. M. de. Use of Sustainable Fuels in Aviation-A Review. Energies, v. 15, n. 7, 2440, 2022. DOI: https://doi.org/10.3390/en15072440

FENG LONG, F. et al. Thermochemical conversion of waste acidic oil into hydrocarbon products over basic composite catalysts. Journal of Cleaner Production, v. 234, p. 105-112, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.109

FILONCHYK, M. et al. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO2, CH4, and N2O. Science of The Total Environment, 173359, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173359

GRANGEIA, C.; SANTOS, L.; LAZARO, L. L. B. The Brazilian biofuel policy (RenovaBio) and its uncertainties: An assessment of technical, socioeconomic and institutional aspects. Energy Conversion and Management: X, v. 13, 100156, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100156

HOEGH-GULDBERG, O. et al. The human imperative of stabilizing global climate change at 1.5°C. Science, v. 365, n. 6459, eaaw6974, 2019. DOI: https://doi.org/10.1126/science.aaw6974

LI, F. et al. Catalytic cracking of triglycerides with a base catalyst and modification of pyrolytic oils for production of aviation fuels. Sustainable Energy & Fuels, v. 2, n. 6, p. 1206-1215, 2018. DOI: https://doi.org/10.1039/c7se00505a

LIU, Q. et al. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 468, p. 68-74, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.009

MAHAPATRA, S. et al. Biofuels and their sources of production: A review on cleaner sustainable alternative against conventional fuel, in the framework of the food and energy nexus. Energy Nexus, v. 4, 100036, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100036

MARTI, F. T.; MATHIEU, Y.; CORMA, A. Cracking of hydrotreated waste fats and oils over zeolites for renewable propene production. Part II: Cracking of Hydrotreated & isomerized paraffinic products derived from the Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) process. Applied Catalysis B, v. 381, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125884

MONTEIRO, R. R. C. et al. Production of Jet Biofuels by Catalytic Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids: A Review. Catalysts, v. 12, n. 2, 237, 2022. DOI: https://doi.org/10.3390/catal12020237

PARIDA, S. K. et al. Single Electron Transfer-Induced Redox Processes Involving N-(Acyloxy)phthalimides. ACS Catalysis, 2021. DOI: https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04756

PRAMANIK, A.; SAHA, M.; BHAR, S. 'On-Water' Catalyst-Free Ecofriendly Synthesis of the Hantzsch Dihydropyridines. ISRN Organic Chemistry, v. 2012, p. 1-7, 2012. DOI: https://doi.org/10.5402/2012/342738

RAHMAN, H. et al. The composition of fatty acids in several vegetable oils from Indonesia. Biodiversitas Journal of Biological Diversity, v. 23, n. 4, p. 2167-2176, 2022. DOI: https://doi.org/10.13057/biodiv/d230452

RIYADHI, A.; YULIZAR, Y.; SUSANTO, B. H. Catalytic Conversion of Beef Tallow to Biofuels using MgO Nanoparticles Green Synthesized by Zingiber officinale Roscoe Rhizome Extract. International Journal of Technology, v. 13, n. 4, p. 900-911, 2022. DOI: https://doi.org/10.14716/ijtech.v1314.4821

SAJJADI, B. et al. Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 97, p. 200-232, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.050

SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; SALIH, N. Hydrolysis optimization and characterization study of preparing fatty acids from Jatropha curcas seed oil. Chemistry Central Journal, v. 5, n. 1, p. 67, 2011. DOI: https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-67

SANTOS, R. G. dos; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 36, p. 18114-18132, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133

SILVA, E. F. et al. Production of advanced fuels from vegetable oils via cobalt-catalyzed reductive decarboxylation. Renewable Energy, v. 257, 124748, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.124748

SILVA, P. H. do N. et al. Manganese-catalyzed hydrodecarboxylation of oleaginous biomass for the production of sustainable aviation fuels. Biomass and Bioenergy, v. 208, 108894, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108894

SOLAYMANI, S.; BOTERO, J. Reducing Carbon Emissions from Transport Sector: Experience and Policy Design Considerations. Sustainability, v. 17, n. 9, 3762, 2025. DOI: https://doi.org/10.3390/su17093762

TAO, L. et al. Techno-economic and resource analysis of hydroprocessed renewable jet fuel. Biotechnology for Biofuels, v. 10, n. 1, 2017. DOI: https://doi.org/10.1186/s13068-017-0945-3

TIBURCIO, R. S.; MACÊDO, T. R. de; NETO, A. M. P. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. Energy for Sustainable Development, v. 77, 101334, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.esd.2023.101334

UNDAVALLI, V. et al. Recent advancements in sustainable aviation fuels. Progress in Aerospace Sciences, v. 136, 100876, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2022.100876

WANG, C. et al. Influence of reaction conditions on one-step hydrotreatment of lipids in the production of iso-alkanes over Pt/SAPO-11. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis, v. 34, n. 6, p. 1128-1138, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60524-X

WANG, J. et al. Current progress in lipid-based biofuels: Feedstocks and production technologies. Bioresource Technology, v. 351, 127020, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127020

YANG, Z. et al. Synthetic reactions driven by electron-donor-acceptor (EDA) complexes. Beilstein Journal of Organic Chemistry, v. 17, p. 67-89, 2021. DOI: https://doi.org/10.3762/bjoc.17.67

ZHAO, X. et al. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. New Biotechnology, v. 32, n. 2, p. 300-312, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nbt.2015.01.004

ZHENG, C.; WANG, G. Z.; SHANG, R. Catalyst-free Decarboxylation and Decarboxylative Giese Additions of Alkyl Carboxylates through Photoactivation of Electron Donor-Acceptor Complex. Advanced Synthesis & Catalysis, v. 361, n. 19, p. 4500-4505, 2019. DOI: https://doi.org/10.1002/adsc.201900803

Anexos



Figura 1: Síntese dos Ésteres redox-ativos derivatizados



Tabela 1. Rendimentos de isolamento de ésteres redox-ativos sintetizados por meio do protocolo geral.



Figura 2: Síntese do éster de Hantzsch.



Figura 3: Espectros de absorção UV–Vis dos componentes do sistema reacional (A); RAE: éster redox-ativo, HE: éster de Hantzsch (B).



Figura 4. Experimento preliminar do éster derivatizado do ácido láurico.



Tabela 2. Otimização dos parâmetros de reação.[a]



Figura 5. Representação esquemática da condição experimental ótima (A) e cromatograma do melhor resultado do protocolo otimizado (B).



Figura 6: Aplicação da metodologia em diferentes ésteres redox-ativos



Tabela 3: Escopo da fotodescarboxilação de ácidos graxos derivatizados em ésteres de NHPI.



Figura 7: Protocolo adaptado à metodologia one-pot



Tabela 4: Aplicação do protocolo one-pot.



Figura 8: Hidrólise das biomassas lipídicas



Figura 9: Metodologia aplicada às biomassas lipídicas



Tabela 5: Aplicação do protocolo fotodescarboxilativo às biomassas lipídicas.



Tabela 6: Comparação da metodologia desenvolvida com diferentes estratégias de desoxigenação de biomassas.



Figura 10: Esquema reacional do protocolo fotodescarboxilativo aplicado (A) e cromatograma elucidativo da mistura de hidrocarbonetos lineares obtidos após processo de purificação por coluna cromatográfica (B).



FIGURA 11: Comparação entre as diferentes configurações metodológicas.



FIGURA 12: Condição experimental utilizada para avaliação da natureza radicalar do processo (A) e cromatograma do resultado obtido após reação com o TEMPO (B).



FIGURA 13: Proposta mecanística para a metodologia de fotodescarboxilação.

CÓDIGO: ET0611

AUTOR: ARTHUR VINICIUS SOUZA DA COSTA

COAUTOR: GUSTAVO SILVA XAVIER

ORIENTADOR: PABLO ELI SOARES DE OLIVEIRA

TÍTULO: Balanço de energia pelo método da Razão de Bowen em uma área de Caatinga

Resumo

Este estudo avaliou o particionamento do balanço de energia na Floresta Nacional de Açu, bioma Caatinga, utilizando o método do Balanço de Energia pela Razão de Bowen (BREB). O objetivo foi analisar a dinâmica sazonal dos fluxos de calor sensível (H) e latente (LE) como alternativa à falta de fechamento do balanço de energia frequentemente observada na técnica de Covariância de Vórtices (EC). Dados micrometeorológicos de temperatura e umidade, medidos em dois níveis verticais (2 m e 9 m), foram tratados mediante rigorosos filtros matemáticos e termodinâmicos. Os resultados mostraram que a energia disponível atinge picos diurnos próximos a 600 W/m². Contudo, o método estimou alocação majoritária para o calor latente (80% a 82%) o ano todo, falhando em diagnosticar a inversão para o calor sensível ecofisiologicamente exigida na severa estação seca do semiárido. Conclui-se que tal anomalia reflete uma limitação física da aplicação de métodos baseados em gradientes na subcamada de rugosidade do dossel. Nesta região, a intensa mistura turbulenta promovida pelas copas destrói os gradientes verticais, forçando o modelo a mascarar o estresse hídrico. O estudo evidencia a inviabilidade do BREB quando os sensores estão imersos na turbulência do dossel florestal e ratifica a técnica de Covariância de Vórtices como preferencial para o monitoramento na Caatinga.

Palavras-chave: Balanço de energia;Razão de Bowen; Caatinga

TITLE: Energy balance using the Bowen ratio method in a Caatinga area

Abstract

This study evaluated the energy balance partitioning in the Açu National Forest, Caatinga biome, using the Bowen Ratio Energy Balance (BREB) method. The objective was to analyze the seasonal dynamics of sensible (H) and latent (LE) heat fluxes as an alternative to the energy balance closure lack frequently observed in the Eddy Covariance (EC) technique. Micrometeorological data of temperature and humidity, measured at two vertical levels (2 m and 9 m), were treated using rigorous mathematical and

thermodynamic filters. The results showed that the available energy reaches daytime peaks near 600 W/m². However, the method estimated a major allocation to latent heat (80% to 82%) year-round, failing to diagnose the inversion to sensible heat ecophysiologically required in the severe semiarid dry season. It is concluded that such an anomaly reflects a physical limitation of applying gradient-based methods in the canopy's roughness sublayer. In this region, the intense turbulent mixing promoted by the canopies destroys vertical gradients, forcing the model to mask water stress. The study highlights the unviability of the BREB method when sensors are immersed in the forest canopy turbulence and ratifies the Eddy Covariance technique as the preferred one for monitoring in the Caatinga.

Keywords: Keywords: Energy balance; Bowen ratio; Caatinga

Introdução

A compreensão das trocas de energia, massa e momentum entre a superfície terrestre e a atmosfera é fundamental para a modelagem do clima e a previsão de respostas ecossistêmicas a mudanças ambientais. Em regiões semiáridas, como o bioma Caatinga no Nordeste brasileiro, essa dinâmica assume uma complexidade ainda maior devido à forte sazonalidade do regime pluviométrico, aos elevados níveis de radiação solar incidente e à presença de uma vegetação altamente adaptada ao estresse hídrico. A quantificação precisa de como a energia disponível na superfície é particionada entre o aquecimento do ar e a evapotranspiração é essencial para refinar as estimativas de disponibilidade hídrica e os modelos de previsão de tempo regionais.

Nas últimas décadas, a técnica da covariância de vórtices turbulentos (Eddy Covariance - EC) consolidou-se como o método padrão para a medição direta e contínua dos fluxos superficiais. No entanto, observações sistemáticas em diversos sítios experimentais globais indicam um problema metodológico persistente associado a essa técnica: a falha no fechamento do balanço de energia (MAUDER et al., 2020; MAUDER et al., 2024). A soma dos fluxos turbulentos de calor sensível (H) e calor latente (LE) medidos pelo método EC frequentemente resulta em valores inferiores à energia disponível, definida pela diferença entre o saldo de radiação Rn e o fluxo de calor no solo G.

Esse desbalanço torna-se particularmente crítico durante o período noturno e sob condições de forte estabilidade atmosférica. Nestes cenários, a supressão da mistura vertical e o desenvolvimento de regimes de turbulência intermitente prejudicam o transporte vertical de escalares, levando a subestimativas sistêmicas das trocas entre a biosfera e a atmosfera, o que limita a confiabilidade exclusiva do método EC (AUBINET, 2008; FINNIGAN, 2008; SUN et al., 2012).

Diante dessa limitação e da necessidade de quantificar os fluxos respeitando as leis da termodinâmica, o método do Balanço de Energia pela Razão de Bowen (BREB) atua como uma alternativa analítica clássica e robusta. Baseado na Teoria K da difusão turbulenta, o método estima a proporção entre os fluxos de calor sensível e latente (β) a partir de medições de gradientes verticais médios de temperatura e umidade. Ao assumir a validade da conservação de energia e forçar o fechamento da equação do balanço de energia na superfície, o método BREB permite redistribuir a energia disponível de forma teoricamente consistente (WOLF et al., 2008).

Em ecossistemas com marcada variação sazonal, como as florestas secas tropicais, a dinâmica da partição de energia transita drasticamente. Durante a estação chuvosa, espera-se que a maior parte da energia seja direcionada à evapotranspiração (LE), enquanto no auge da estação seca, o esgotamento da umidade do solo força o direcionamento da quase totalidade da radiação para o fluxo de calor sensível (H). Compreender a magnitude e as taxas de transição desse particionamento em escala temporal fina é um passo determinante para caracterizar o funcionamento micrometeorológico da Caatinga.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo estimar o balanço de energia pelo método da Razão de Bowen em uma área de Caatinga preservada na Floresta Nacional de Açu (RN). O estudo visa realizar uma análise aprofundada da variação sazonal da partição de energia, estratificando os dados nas quatro estações características (chuvosa, chuvosa-seca, seca e seca-chuvosa), a fim de descrever o comportamento ecofisiológico e termodinâmico da superfície em resposta às diferentes forçantes atmosféricas e hídricas ao longo do ano.

Metodologia

3.1 Área de Estudo e Período Analisado

O estudo foi conduzido utilizando dados de uma torre micrometeorológica instalada na Floresta Nacional de Açu (Flona de Açu), localizada no estado do Rio Grande do Norte. A área está inserida no bioma Caatinga, caracterizado por um clima semiárido, alta demanda evaporativa e precipitação irregular. Para avaliar a resposta termodinâmica da superfície às variações de disponibilidade hídrica e de radiação, os dados foram particionados em quatro períodos sazonais distintos: estação Chuvosa (fevereiro a maio), transição Chuvosa-Seca (junho e julho), estação Seca (agosto a outubro) e transição Seca-Chuvosa (novembro a janeiro).

3.2 Instrumentação e Dados

A instrumentação da torre é composta por um sistema de covariância de vórtices (eddy covariance) para a medição dos fluxos turbulentos, além de sensores meteorológicos auxiliares. Para o cálculo do balanço de energia pelo método da Razão de Bowen (BREB), foram utilizados dados de temperatura do ar e umidade relativa medidos em dois níveis verticais no mastro principal: nível inferior (2 metros) e nível superior (9 metros). O saldo de radiação (Rn) foi obtido por meio de um radiômetro saldo de rede (modelo CNR4), e o fluxo de calor no solo (G) foi calculado através da média aritmética de três placas de fluxo instaladas no sítio experimental. Dados ausentes e espúrios, provenientes de falhas instrumentais ou manutenções (identificados sob as flags NA ou -9999), foram removidos previamente ao processamento. Visando a compatibilização das séries temporais, os dados adquiridos em frequência mais alta (a cada 1 minuto) foram re-amostrados e sincronizados para o intervalo de integração padrão de 30 minutos, alinhando as resoluções do perfil vertical e do balanço de radiação.

3.3 Método da Razão de Bowen (BREB) e Controle de Qualidade

O método BREB fundamenta-se no fechamento forçado do balanço de energia, redistribuindo a energia disponível (Rn-G) com base no coeficiente β. A razão de Bowen foi calculada a partir dos gradientes verticais médios de temperatura (T) e da pressão real de vapor d'água (e):

onde representa a constante psicrométrica (0,066 kPa/°C), e T e e correspondem às diferenças termodinâmicas e higrométricas entre o nível de 2 metros e o nível de 9 metros. A pressão real de vapor foi estimada de forma indireta por meio da equação empírica de Tetens, utilizando as medições de umidade relativa de cada altura.

A partir da obtenção do parâmetro , os fluxos de calor sensível (H) e latente (LE) foram particionados segundo as formulações:

A equação de partição apresenta uma singularidade matemática no ponto onde -1, cenário comum nos períodos de transição diuturna (nascer e pôr do sol) e que resulta em estimativas irreais e assintóticas. Para mitigar esta instabilidade numérica, implementou-se um filtro metodológico com o intuito de rejeitar os registros em que o valor de se encontrava no intervalo crítico entre -1,35 e -0,65 (WOLF et al., 2008). Por fim, foi aplicado um critério de controle de qualidade baseado em plausibilidade física e termodinâmica, excluindo-se fluxos calculados que excedessem os limites esperados para o ecossistema (H ou LE>1000W/m² e H ou LE <250 W/m²), garantindo a consistência das magnitudes finais na partição de energia.

Resultados e Discussões

4.1. Ciclo Diurno Médio e Particionamento Geral

A aplicação do método da Razão de Bowen para o fechamento do balanço de energia (BREB) permitiu estimar a dinâmica diurna da partição de energia na Floresta Nacional de Açu. A análise do ciclo diurno médio para todo o período de estudo (Figura 1) demonstra que a energia disponível à superfície (Rn-G) atinge seu pico em torno do meio-dia local, com magnitudes coerentes ao esperado para a região tropical semiárida.

No entanto, a partição global dessa energia revelou uma forte assimetria. Conforme evidenciado pela Figura 1 e pelo gráfico de dispersão (Figura 2), o fluxo de calor latente (LE) prevaleceu sobre o fluxo de calor sensível (H). O método estimou que a maior parte da radiação líquida absorvida pela superfície foi convertida em evapotranspiração, mantendo os fluxos de calor sensível majoritariamente reduzidos.

4.2. Dinâmica Sazonal e Comportamento Termodinâmico

Buscando investigar a resposta da superfície às forçantes climáticas, os dados foram estratificados por estações (Figura 3). Durante a estação Chuvosa, observou-se que a energia foi primariamente alocada para o calor latente. Esse comportamento é

termodinamicamente coerente com períodos de alta disponibilidade hídrica no solo e com uma vegetação fisiologicamente ativa.

Por outro lado, a evolução para a estação Seca apresentou particularidades nos dados calculados. Conforme descrito por autores como Campos et al. (2019) e Marques et al. (2020), o bioma Caatinga é submetido a um estresse hídrico extremo, momento em que o esgotamento da umidade do solo deveria induzir uma redução acentuada na evapotranspiração, favorecendo a dominância do fluxo de calor sensível.

Entretanto, as proporções quantificadas na Tabela 1 demonstram que as diferenças sazonais não foram expressivas. A fração de calor latente manteve-se em torno de 80,37% mesmo na estação Seca, com a Razão de Bowen mediana variando de maneira restrita (0,23 a 0,29).

4.3. Limitações Físicas e Teóricas do Método Baseado em Gradientes

Diferentemente da forte variação sazonal esperada e amplamente reportada na literatura sobre a Caatinga (CAMPOS et al., 2019), o método BREB neste estudo não capturou a inversão da partição de energia durante o período seco. Esse comportamento menos sensível à variação hídrica pode ser justificado à luz das limitações teóricas da aplicação de métodos baseados em gradientes em áreas florestais, conforme discutido por Raupach e Legg (1984) e Cellier e Brunet (1992).

A aplicação da Razão de Bowen pressupõe a existência de gradientes verticais de temperatura (T) e pressão de vapor (e) bem desenvolvidos na camada limite superficial. No entanto, o arranjo deste experimento baseou-se em medições em apenas dois níveis (2 metros e 9 metros), ambos situados em estrita proximidade física entre si e muito próximos ao topo do dossel da Caatinga. Na micrometeorologia, a região imediatamente acima e dentro do dossel vegetativo é denominada subcamada de rugosidade (roughness sublayer) (KAIMAL; FINNIGAN, 1994; FOKEN, 2008).

Nesta camada, a intensa mistura turbulenta — gerada mecanicamente pela interação da esteira do vento com as copas das árvores — age para homogeneizar o ar, destruindo os gradientes verticais e tornando-os extremamente fracos (CELLIER; BRUNET, 1992). Devido à proximidade dos níveis de medição com os elementos de rugosidade da Caatinga, o escoamento turbulento inibe a formação de um gradiente térmico forte e representativo entre as alturas de 2m e 9m.

Como resultado, a supressão física da amplitude do gradiente de temperatura (T) força algebricamente a equação psicrométrica do método a calcular valores baixos e estacionários de , mascarando a dominância do calor sensível durante o estresse hídrico. Portanto, a ausência de variabilidade na estação Seca não invalida as premissas ecofisiológicas do ecossistema, mas evidencia que, para situações em que os níveis de medição estão inseridos ou muito próximos ao dossel, deve-se ter extrema cautela ao avaliar e utilizar a Razão de Bowen. Tais evidências sugerem que a proximidade dos sensores à subcamada de rugosidade pode introduzir incertezas nos cálculos de , justificando a importância de se utilizar métodos independentes de gradientes verticais, como a técnica de Covariância de Vórtices (Eddy Covariance), para o monitoramento confiável em florestas de estrutura complexa.

Conclusão

O presente estudo avaliou o particionamento do balanço de energia na Floresta Nacional de Açu, inserida no bioma Caatinga, por meio do clássico método da Razão de Bowen (BREB). A análise demonstrou que a energia disponível à superfície atinge magnitudes elevadas, coerentes com a forte demanda termodinâmica do semiárido. No entanto, o método estimou uma alocação global majoritária para o fluxo de calor latente ao longo de todo o ano, não sendo capaz de diagnosticar a brusca inversão de partição para o calor sensível, fisiologicamente esperada durante a estação Seca.

Conclui-se que este comportamento atípico reflete uma forte limitação física da aplicação de métodos baseados em gradientes em ambientes florestais de arquitetura aerodinâmica complexa. A proximidade dos níveis de medição ao dossel vegetativo inseriu a instrumentação na subcamada de rugosidade, região onde a intensa mistura turbulenta promovida pelas copas das árvores destrói os gradientes verticais médios de temperatura e umidade (CELLIER; BRUNET, 1992; KAIMAL; FINNIGAN, 1994). A supressão física desses gradientes forçou o modelo psicrométrico a subestimar a presença do calor sensível (FOKEN, 2008), evidenciando que a anomalia observada na seca é um artefato metodológico, e não a resposta ecofisiológica real do bioma.

Por fim, o estudo comprova que, embora o método BREB possua inegável valor histórico e teórico, sua aplicação em florestas sazonalmente secas deve ser conduzida com extrema cautela quanto ao posicionamento vertical dos sensores. Para garantir a precisão no monitoramento das trocas de superfície e a correta detecção do estresse hídrico na Caatinga, consolida-se a recomendação do uso preferencial de medições diretas que independem de gradientes, reafirmando a técnica de Covariância de Vórtices (Eddy Covariance) como a ferramenta definitiva e mais robusta para esta finalidade.

Referências

CELLIER, P.; BRUNET, Y. Flux-gradient relationships above tall plant canopies. Agricultural and Forest Meteorology, v. 58, n. 1-2, p. 93-117, 1992.

FOKEN, T.Micrometeorology. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.

KAIMAL, J. C.; FINNIGAN, J. J.Atmospheric boundary layer flows: their structure and measurement. Oxford: Oxford University Press, 1994.

MARQUES, T. V. et al. Environmental and biophysical controls of evapotranspiration from Seasonally Dry Tropical Forests (Caatinga) in the Brazilian Semiarid. Agricultural and Forest Meteorology, v. 287, p. 107957, 2020.

OHMURA, A. Objective criteria for rejecting data for Bowen ratio flux calculations. Journal of Applied Meteorology and Climatology, v. 21, n. 4, p. 595-598, 1982.

PÉREZ, P. J. et al. Assessment of reliability of Bowen ratio method for partitioning fluxes. Agricultural and Forest Meteorology, v. 97, n. 3, p. 141-150, 1999.

RAUPACH, M. R.; LEGG, B. J. The uses and limitations of flux-gradient relationships in micrometeorology. Agricultural Water Management, v. 8, n. 1-3, p. 119-131, 1984.

SILVA, C. M. S. E. et al. Energy and carbon balances in the Caatinga Biome. Agricultural and Forest Meteorology, v. 239, p. 119-131, 2017.

WOLF, A. et al. Evapotranspiration of northern Kazakhstan steppe under altered land use. Agricultural and Forest Meteorology, v. 148, n. 3, p. 483-497, 2008.

CAMPOS, S. et al. Closure and partitioning of the energy balance in a preserved area of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Agricultural and Forest Meteorology, v. 271, p. 398-412, 2019.

Anexos



Formula 1



Formula 2 e 3



Figura 1: Ciclo diurno médio do balanço de energia estimado pelo método BREB na Flona de Açu, ilustrando a energia disponível (Rn-G) e os fluxos turbulentos (H e LE).



Figura 2. Relação de dispersão entre a energia disponível (Rn-G) e os fluxos estimados de calor sensível (H) e calor latente (LE)



Figura 3: Painel Sazonal com os 4 Gráficos das Estações.



Tabela 1. Resumo quantitativo do particionamento de energia sazonal e da Razão de Bowen mediana estimada pelo método BREB.

CÓDIGO: ET0649

AUTOR: LETICIA DE SOUZA CRUZ

ORIENTADOR: FRANCISCO HILARIO REGO BEZERRA

TÍTULO: Caracterização tridimensional da porosidade em tufas carbonáticas da Serra das Araras, Mato Grosso, Brasil, utilizando microtografia computadorizada de raios X

Resumo

As tufas carbonáticas são rochas sedimentares continentais caracterizadas por elevada heterogeneidade estrutural e porosidade, sendo frequentemente utilizadas como análogas naturais de reservatórios carbonáticos. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar tridimensionalmente a porosidade de tufas carbonáticas da Serra das Araras (Mato Grosso), utilizando imagens de microtomografia computadorizada de raios X (µCT) processadas no software Dragonfly. Foi realizada uma revisão bibliográfica sobre tufas carbonáticas, petrofísica, porosidade e técnicas de microtomografia. Em seguida, as imagens de µCT foram importadas para o Dragonfly e submetidas ao pré-processamento, segmentação das fases de interesse e definição das regiões de interesse (ROI). Posteriormente, foram determinados os volumes da matriz carbonática, dos estromatólitos e dos poros, possibilitando o cálculo da porosidade e a geração de reconstruções tridimensionais. Os resultados permitiram visualizar a distribuição espacial dos poros e avaliar sua conectividade, demonstrando o potencial da microtomografia como técnica não destrutiva para a caracterização petrofísica de rochas carbonáticas. As análises realizadas constituem uma etapa inicial do projeto e servirão de base para estudos posteriores sobre diferentes amostras e a influência da estrutura porosa no comportamento petrofísico das tufas carbonáticas.

Palavras-chave: tufas carbonáticas; microtomografia computadorizada; Dragonfly

TITLE: Three-Dimensional Characterization of Porosity in Carbonate Tufa from Serra das Araras, Mato Grosso, Brazil, Using X-Ray Micro-Computed Tomography

Abstract

Carbonate tufa deposits are continental sedimentary rocks characterized by high structural heterogeneity and porosity, frequently serving as natural analogues for carbonate reservoirs. This study aimed to characterize the porosity of carbonate tufas

from Serra das Araras (Mato Grosso) in three dimensions, using X-ray micro-computed tomography (µCT) images processed with Dragonfly software. A literature review covering carbonate tufas, petrophysics, porosity, and micro-tomography techniques was conducted. Subsequently, the µCT images were imported into Dragonfly and subjected to pre-processing, segmentation of the phases of interest, and definition of regions of interest (ROIs). The volumes of the carbonate matrix, stromatolites, and pores were then determined, enabling porosity calculation and the generation of three-dimensional reconstructions. The results allowed for the visualization of spatial pore distribution and the assessment of pore connectivity, demonstrating the potential of micro-tomography as a non-destructive technique for the petrophysical characterization of carbonate rocks. The analyses performed represent an initial stage of the project and will serve as a basis for future studies involving different samples and the influence of pore structure on the petrophysical behavior of carbonate tufas.

Keywords: carbonate tufa; micro-computed tomography; Dragonfly

Introdução

As tufas carbonáticas são rochas sedimentares continentais formadas pela precipitação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) em ambientes de água doce, como rios, nascentes, cachoeiras e lagos. Sua formação envolve processos físicos, químicos e biológicos a partir de águas enriquecidas em bicarbonato (FORD; PEDLEY, 1996; PENTECOST, 2005). A atividade de microrganismos, especialmente cianobactérias e algas, pode favorecer a remoção de CO_2 da água e a precipitação da calcita, contribuindo para a formação de estruturas biogênicas, como os estromatólitos (RIDING, 2000; PENTECOST, 2005). Do ponto de vista sedimentológico, as tufas apresentam elevada heterogeneidade textural e estrutural, relacionada aos processos deposicionais, biológicos e diagenéticos. Podem apresentar estruturas laminadas, maciças, incrustações sobre vegetação, moldes de organismos e diferentes tipos de porosidade. Os poros podem ser primários, formados durante a deposição, ou secundários, desenvolvidos posteriormente por processos como dissolução e recristalização (PEDLEY, 1990; PENTECOST, 2005). A formação das tufas está relacionada às condições ambientais e hidrogeoquímicas do meio deposicional. Segundo Ford e Williams (2007), a precipitação do carbonato de cálcio ocorre quando águas ricas em bicarbonato tornam-se supersaturadas em relação à calcita, principalmente devido à perda de CO_2 para a atmosfera. Esse processo pode ser influenciado pela turbulência da água, evaporação, temperatura e atividade fotossintética (PENTECOST, 2005). Os depósitos de tufas ocorrem em diversas regiões do mundo e são importantes para estudos paleoambientais e paleoclimáticos (FORD; PEDLEY, 1996; PENTECOST, 2005). No Brasil, destacam-se ocorrências em Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Bahia. Na Serra das Araras, em Mato Grosso, são encontrados depósitos com estruturas sedimentares e biogênicas preservadas, importantes para o estudo da precipitação carbonática em ambientes continentais (BOGGIANI et al., 2002). As tufas também são utilizadas como análogas naturais de reservatórios carbonáticos de petróleo e gás, que apresentam elevada heterogeneidade devido à complexidade de seus sistemas porosos (LUCIA, 1995; AHR, 2008). Nesse contexto, a caracterização da porosidade é importante para compreender o comportamento petrofísico dessas rochas. A porosidade corresponde à relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha, influenciando a capacidade de armazenamento de fluidos, a permeabilidade e a conectividade do sistema poroso

(TIAB; DONALDSON, 2015; SCHÖN, 2015). Nas últimas décadas, o avanço das técnicas de imageamento tridimensional ampliou significativamente as possibilidades de investigação da estrutura interna de materiais geológicos. Entre essas técnicas, destaca-se a microtomografia computadorizada de raios X (microCT ou µCT), um método não destrutivo capaz de produzir imagens tridimensionais de alta resolução sem alterar a integridade física das amostras (KETCHAM; CARLSON, 2001; CNUDDE; BOONE, 2013). A microtomografia permite identificar a distribuição espacial dos poros, avaliar sua conectividade, determinar volumes porosos e reconstruir modelos tridimensionais detalhados, fornecendo informações fundamentais para estudos petrofísicos. Após a aquisição das imagens, são utilizados softwares especializados para seu processamento e análise. O Dragonfly oferece ferramentas para visualização tridimensional, segmentação e quantificação volumétrica, permitindo separar diferentes fases presentes na amostra, definir regiões de interesse (ROI) e obter parâmetros a partir das imagens (OBJECT RESEARCH SYSTEMS, 2024). Dessa forma, a integração entre a microtomografia computadorizada e o Dragonfly possibilita a caracterização tridimensional da porosidade em rochas carbonáticas.

Metodologia

O desenvolvimento deste trabalho iniciou-se com uma revisão bibliográfica, por meio da consulta a artigos científicos, livros e outros materiais relacionados às tufas carbonáticas, petrofísica, porosidade, permeabilidade, microtomografia computadorizada e ao software Dragonfly. Essa etapa teve como objetivo fornecer embasamento teórico para a compreensão das características das rochas estudadas e das técnicas empregadas na pesquisa. A amostra analisada neste trabalho consiste em plug cilíndrico obtido a partir de tufas carbonáticas coletadas na Serra das Araras, em Mato Grosso. Inicialmente, os plugs foram preparados para aquisição das imagens de microtomografia computadorizada (microCT), garantindo a integridade física da amostra durante todo o processo de análise. As imagens foram adquiridas utilizando equipamento de microtomografia computadorizada de raios X, técnica não destrutiva capaz de gerar imagens tridimensionais da estrutura interna das amostras com elevada resolução espacial. Após a aquisição, os dados foram exportados em formato compatível com o software Dragonfly, permitindo seu processamento digital. Inicialmente, as imagens foram importadas para o software e submetidas às etapas de pré-processamento, visando melhorar a visualização das diferentes fases da rocha. Em seguida, foi realizada a definição do intervalo (Define Range) e a delimitação da região de interesse (ROI), etapa na qual foi realizada a segmentação do subvolume, separando a matriz carbonática, os estromatólitos e os poros por meio da definição de regiões de interesse (ROI). Após a segmentação, o Dragonfly foi utilizado para calcular o volume ocupado por cada fase, permitindo determinar a porcentagem de porosidade e a proporção de estromatólitos na amostra analisada. Além da quantificação volumétrica, foram realizadas reconstruções tridimensionais para avaliar qualitativamente a distribuição espacial e a conectividade dos poros. Os resultados obtidos representam uma análise preliminar do conjunto de amostras do projeto e servirão como base para as próximas etapas da pesquisa, que incluem a análise das demais amostras e a comparação entre suas propriedades petrofísicas

Resultados e Discussões

A análise das imagens de microtomografia computadorizada permitiu visualizar a estrutura interna da amostra e identificar a distribuição dos poros e dos estromatólitos. O processamento das imagens foi realizado no software Dragonfly, possibilitando a reconstrução tridimensional e a identificação das estruturas de interesse. A reconstrução tridimensional obtida no Dragonfly permitiu visualizar a distribuição espacial dos poros na amostra. Observou-se que a porosidade apresenta uma distribuição heterogênea, com regiões mais porosas e outras mais compactas. Além disso, parte dos poros apresenta conectividade, formando caminhos contínuos no interior da rocha. Após a importação das imagens no Dragonfly, foi realizada a segmentação das estruturas de interesse presentes na amostra, utilizando a definição de limiares de intensidade e a delimitação de regiões de interesse (ROI). A partir dessa etapa, foi possível separar e identificar as regiões correspondentes aos poros e aos estromatólitos, permitindo posteriormente a obtenção de seus respectivos volumes. Observa-se que o volume total da amostra corresponde a 629,77 mm^3, enquanto os espaços representam 134,89 mm^3 e os estromatólitos 39,97 mm^3. Entre as estruturas quantificadas, os poros apresentam volume superior ao volume ocupado pelos estromatólitos, evidenciando uma contribuição significativa do espaço poroso na estrutura interna da amostra. A matriz carbonática corresponde a aproximadamente 72,2% do volume total da amostra, enquanto os espaços porosos representam 21,42%. Os estromatólitos correspondem a 6,35% do volume analisado. Dessa forma, embora a matriz carbonática seja predominante, a presença de uma fração significativa de poros evidencia a heterogeneidade do sistema poroso da amostra. A presença de 21,42% de porosidade indica que a amostra possui quantidade significativa de espaços vazios. Embora a permeabilidade não tenha sido determinada diretamente nesta etapa do estudo, a observação de poros conectados sugere potencial para a 14 circulação de fluidos através da rocha. Entretanto, a confirmação desse comportamento depende de análises específicas de conectividade e de simulações de fluxo. Os resultados obtidos representam uma análise preliminar da pesquisa e demonstram a eficiência do software Dragonfly na caracterização tridimensional da porosidade em tufas calcárias. A continuidade do trabalho, com a análise das demais amostras, permitirá comparar diferentes padrões de distribuição dos poros e compreender melhor a variabilidade petrofísica dessas rochas.

Conclusão

A utilização do software Dragonfly mostrou-se eficiente para a visualização tridimensional e a caracterização da porosidade em tufas carbonáticas. A metodologia aplicada permitiu segmentar as diferentes fases presentes na amostra, quantificar o volume de poros e identificar aspectos relacionados à sua distribuição espacial. Na amostra analisada, foi obtida uma porosidade de 21,42%, enquanto os estromatólitos corresponderam a 6,35% do volume total. A reconstrução tridimensional evidenciou uma distribuição heterogênea dos poros, com regiões mais porosas e outras mais compactas, além da presença de poros conectados, característica que pode favorecer a circulação de fluidos. Os resultados obtidos reforçam a importância da análise tridimensional para a compreensão da porosidade das tufas carbonáticas. A combinação entre a microtomografia computadorizada e o software Dragonfly possibilitou relacionar a quantificação dos parâmetros petrofísicos com a distribuição espacial das

estruturas identificadas, contribuindo para uma caracterização mais detalhada dessas rochas.

Referências

AHR, W. M. Geology of Carbonate Reservoirs. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2008. ALMEIDA, F. F. M. et al. Estudos sobre depósitos carbonáticos continentais brasileiros. 2016. BOGGIANI, P. C. et al. Depósitos de tufas calcárias do Centro-Oeste brasileiro. 2002. CNUDDE, V.; BOONE, M. N. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences. Earth-Science Reviews, v. 123, p. 1–17, 2013. CORRÊA, Daniel; AULER, Augusto Sarreiro. Caracterização, cronologia e gênese das tufas da Serra das Araras, Mato Grosso. In: SIMPÓSIO DE GEOTECNOLOGIAS NO PANTANAL, 1., 2006, 5-174. Campo Grande. Anais... Campo Grande: Embrapa Informática Agropecuária: INPE, 2006. p. 16 CORRÊA, D. Gênese, caracterização e cronologia das tufas da Serra das Araras, Mato Grosso. 2006. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006. FORD, D.; PEDLEY, H. M. A review of tufa and travertine deposits of the world. Earth-Science Reviews, v. 41, p. 117–175, 1996. FORD, D.; WILLIAMS, P. Karst Hydrogeology and Geomorphology. Chichester: Wiley, 2007. KETCHAM, R. A.; CARLSON, W. D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery. Computers & Geosciences, v. 27, p. 381–400, 2001. LUCIA, F. J. Rock-Fabric/Petrophysical Classification of Carbonate Pore Space for Reservoir Characterization. AAPG Bulletin, v. 79, n. 9, p. 1275–1300, 1995. NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C. O Grupo Araras (Neoproterozóico) na parte norte da Faixa Paraguai e sul do Cráton Amazônico, Brasil. Revista Brasileira de Geociências, 2006 OBJECT RESEARCH SYSTEMS. Dragonfly User Guide. Montreal, 2024. PEDLEY, H. M. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. Sedimentary Geology, v. 68, p. 143–154, 1990. PENTECOST, A. Travertine. Berlin: Springer, 2005. RIDING, R. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. Sedimentology, v. 47, p. 179–214, 2000. SCHÖN, J. H. Physical Properties of Rocks: Fundamentals and Principles of Petrophysics. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2015. TIAB, D.; DONALDSON, E. C. Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. 4. ed. Oxford: Elsevier, 2

Anexos



Figura 01 – Fluxograma da metodologia empregada no processamento das imagens no software Dragonfly.



Figura 02 – Imagens de microtomografia computadorizada de raios X (µCT) processadas no software Dragonfly, mostrando (A) reconstrução tridimensional e (B) seção tomográfica da amostra.



Figura 03 – Reconstrução tridimensional segmentada da amostra obtida a partir de dados de microtomografia computadorizada de raios X (µCT), processados no software Dragonfly.

CÓDIGO: ET0669

AUTOR: LIVIA MARIA VICTOR DA SILVA

ORIENTADOR: ADERSON FARIAS DO NASCIMENTO

TÍTULO: Detecção e Classificação Automática de Eventos Sísmicos no Nordeste do Brasil via Machine Learning

Resumo

A detecção e classificação de eventos sísmicos desempenham um papel essencial no monitoramento da atividade sísmica e na interpretação de dados sismológicos. O aumento contínuo do volume de registros produzidos por redes de estações sísmicas torna a análise manual cada vez mais demorada, evidenciando a necessidade de métodos automatizados capazes de reconhecer padrões com eficiência. Nesse contexto, técnicas de Machine Learning vêm sendo amplamente aplicadas à Geofísica para auxiliar tarefas como detecção de fases sísmicas, redução de ruído e classificação de eventos. O presente trabalho tem como objetivo investigar a aplicação de algoritmos de aprendizado de máquina na detecção e classificação automática de eventos sísmicos no Nordeste do Brasil. Nesta etapa da pesquisa foi realizada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos do Machine Learning, seu fluxo de desenvolvimento e aplicações em Geociências e Sismologia, servindo como base para a estruturação de uma metodologia e para o desenvolvimento futuro de um protótipo computacional.

Palavras-chave: Machine Learning; Sismologia; Geofísica; Eventos sísmicos

TITLE: Automatic Detection and Classification of Seismic Events in Northeastern Brazil Using Machine Learning

Abstract

The detection and classification of seismic events play an essential role in seismic monitoring and the interpretation of seismological data. The continuous growth of waveform records produced by seismic networks makes manual analysis increasingly time-consuming, highlighting the need for automated methods capable of recognizing patterns efficiently. In this context, Machine Learning techniques have been widely applied in Geophysics to support seismic phase detection, noise reduction, and event classification. This study aims to investigate the application of Machine Learning algorithms for the automatic detection and classification of seismic events in Northeastern Brazil. At this stage, a bibliographic review was carried out on the fundamentals of Machine Learning, its workflow, and its applications in Geosciences

and Seismology, providing the theoretical basis for the future development of a computational prototype.

Keywords: Machine Learning; Seismology; Geophysics; Seismic Events

Introdução

O monitoramento da atividade sísmica é importante para a compreensão da dinâmica tectônica e para o acompanhamento dos eventos sísmicos que ocorrem em diferentes regiões. No Nordeste brasileiro, as estações sismográficas registram continuamente formas de onda que podem conter eventos de diferentes características, além de ruídos e outras fontes de interferência. A análise desses dados pode exigir uma quantidade significativa de trabalho quando realizada manualmente, principalmente devido ao volume crescente de registros disponíveis. Nesse cenário, técnicas de aprendizado de máquina podem auxiliar na identificação de padrões presentes nos sinais sísmicos e contribuir para a automatização de etapas do processamento sismológico. A literatura apresenta aplicações do aprendizado de máquina em diferentes tarefas do monitoramento sísmico, incluindo detecção de eventos, identificação das fases P e S, associação de fases e classificação de eventos. Entretanto, a aplicação dessas técnicas a dados regionais exige a definição de um protocolo experimental que considere as características dos dados, as classes de interesse e os critérios utilizados para avaliar os resultados. Dessa forma, esta pesquisa tem como foco o desenvolvimento de um protótipo para a detecção e classificação automática de eventos sísmicos registrados no Nordeste brasileiro, buscando estabelecer um fluxo de processamento reproduzível e avaliar comparativamente diferentes modelos de aprendizado de máquina.

Metodologia

Nesta etapa, foi realizada uma revisão bibliográfica exploratória sobre o uso de aprendizado de máquina no monitoramento sísmico, com ênfase nas tarefas de detecção, identificação das fases P e S, associação de fases e classificação de eventos. A partir da literatura, foi estruturado um protocolo para o desenvolvimento futuro de um protótipo aplicado a dados sísmicos do Nordeste brasileiro. O problema experimental será direcionado à detecção e classificação automática de eventos sísmicos. Inicialmente, serão consideradas as classes tremor tectônico, explosão e ruído. Serão utilizados registros de formas de onda provenientes de estações sismográficas do Nordeste brasileiro, cuja seleção deverá considerar a disponibilidade, o período dos dados, as estações e os componentes utilizados. Os rótulos dos eventos serão obtidos a partir de catálogos sísmicos e informações disponíveis para os registros selecionados. Após a organização dos dados, as formas de onda serão submetidas a etapas de pré-processamento, incluindo filtragem, remoção de tendências, normalização e definição de janelas temporais. Em seguida, serão extraídos atributos dos sinais, inicialmente considerando amplitude máxima, energia, valor RMS e frequência dominante. Os dados serão separados em conjuntos de treinamento, validação e teste, considerando a distribuição das classes e evitando, quando possível, que registros do mesmo evento estejam em conjuntos diferentes. Como modelo de referência, será utilizada a Regressão Logística, comparada posteriormente ao Support Vector Machine (SVM). Ambos serão treinados e avaliados sob as mesmas condições experimentais. O desempenho será

analisado por meio de acurácia, precisão, recall e F1-score, além da matriz de confusão. A comparação permitirá verificar, segundo essas métricas, qual modelo apresenta melhor desempenho na classificação das classes definidas. O fluxo do protótipo será organizado em um pipeline reproduzível, composto por: dados sísmicos → pré-processamento → extração de atributos → organização e rotulagem → treinamento, validação e teste → classificação → avaliação. Como complemento, será apresentada uma forma de onda com marcações das fases P e S e da janela utilizada para classificação, tornando visual o fluxo dos dados no experimento.

Resultados e Discussões

Nesta etapa da pesquisa, ainda não foram obtidos resultados experimentais, pois o protótipo encontra-se em fase de desenvolvimento. Como resultado parcial, a revisão bibliográfica permitiu identificar diferentes aplicações do aprendizado de máquina no monitoramento sísmico e orientar a definição do problema experimental, das classes de interesse, dos dados e das métricas de avaliação. A partir dessas definições, foi estruturado um pipeline reproduzível para o processamento e a classificação de eventos sísmicos do Nordeste brasileiro. A próxima etapa será a implementação computacional do pipeline e a aplicação dos modelos aos dados selecionados. A Regressão Logística será utilizada como modelo de referência e comparada ao SVM, permitindo analisar o desempenho das abordagens segundo acurácia, precisão, recall e F1-score. Os resultados também serão analisados por meio da matriz de confusão, buscando identificar quais classes apresentam maior facilidade ou dificuldade de classificação.

Conclusão

A pesquisa, até o presente momento, possibilitou a realização de uma revisão bibliográfica sobre a aplicação de aprendizado de máquina ao monitoramento sísmico e a definição de um protocolo experimental para o desenvolvimento do protótipo. A organização das etapas de aquisição, preparação, rotulagem e processamento dos dados permitiu estabelecer um fluxo de trabalho reproduzível para a investigação proposta. Como próxima etapa, será realizada a implementação computacional do pipeline e sua aplicação aos dados sísmicos selecionados do Nordeste brasileiro. A comparação entre os modelos permitirá avaliar quantitativamente sua capacidade de detectar e classificar os eventos definidos, contribuindo para verificar a aplicabilidade dessas técnicas ao processamento da sismicidade regional.

Referências

BHATTACHARYA, S. A Primer on Machine Learning in Subsurface Geosciences. Springer, 2021. JONES, I. F. Tutorial: A Geophysical Perspective on Machine Learning. First Break, v. 39, 2021. PANT, A. Introduction to Machine Learning for Beginners. Towards Data Science, 2019. ZHU, W. et al. QuakeFlow: A Scalable Machine-learning-based Earthquake Monitoring Workflow with Cloud Computing. Geophysical Journal International, 2022.

Anexos



Figura 1 – Forma de onda sísmica com marcações das fases P e S e janela de classificação.



Fonte: Elaborada pela autora. (2026)

CÓDIGO: ET0674

AUTOR: LEONARDO DE VASCONCELOS FERREIRA SOARES

ORIENTADOR: PABLO ELI SOARES DE OLIVEIRA

TÍTULO: Climatologia da altura da camada limite planetária a partir de dados de radiossondas

Resumo

A camada limite atmosférica (CLP) afeta os fenômenos atmosféricos de microescala, impactando na dispersão de poluentes e até na economia local. A partir de medidas de radiossondas em Natal/RN foram calculados perfis de temperatura potencial para cada dia, e cada dia foi agrupado em uma estação do ano. Para cada estação do ano, foram observadas médias entre as estações que variam entre 664,17 metros e 771,15 metros e um desvio padrão de 47,15 metros. Os resultados obtidos indicam uma menor altura da CLP durante a estação chuvosa, e uma variação de 26% entre o menor e o maior valor de altura da CLP.

Palavras-chave: Micrometeorologia; Microclimatologia; Temperatura potencial.

TITLE: Climatology of planetary boundary layer height from radiosonde data

Abstract

The atmospheric boundary layer (ABL) affects microscale atmospheric phenomena, impacting pollutant dispersion and even the local economy. Based on radiosonde measurements in Natal, RN, potential temperature profiles were calculated for each day, and the days were grouped by season. Seasonal averages ranged from 664.17 meters to 771.15 meters, with a standard deviation of 47.15 meters. The results indicate a lower ABL height during the rainy season and a 26% variation between the minimum and maximum ABL height values.

Keywords: Micrometeorology; Microclimatology; Potential temperature.

Introdução

A camada limite planetária (CLP) de acordo com ARYA (2001), é a região na atmosfera que está mais próxima da superfície, e que por consequência sofre influência direta da mesma. A CLP é caracterizada pela sua alta turbulência, e essa turbulência afeta diversos fenômenos troposféricosrelacionados a poluiçãoatmosférica.Dois fatores são responsáveis por gerar turbulência na CLP no período diurno, um deles é por

cisalhamento do vento, gerando turbulência tanto no período noturno quanto no período diurno, e por convecção, que gera turbulência somente no período diurno. Como define Moreira(2007), o estudo da CLP é de grande importância para diversos campos de estudos por variados motivos e aplicações, tais como o posicionamento de turbinas eólicas e dispersão de poluentes e aerossóis na baixa atmosfera.Portanto, observar e compreender as características da CLP é de grande importância para diversos campos de estudos. Este trabalho tem como objetivo estimar a altura média mensal da CLPna cidade de Natal/RN a partir de perfis de temperatura potencial.

Metodologia

Área de estudo

Natal é a capital do estado do Rio Grande do Norte, uma cidade litorânea que possui áreas de reserva ambiental como o Parque Estadual das Dunas de Natal e o Parque da Cidade Dom Nivaldo Monte. De acordocom DIÓGENES, GUIMARÃES e BOTREL (2018),a climatologia de Natal/RN é classificada comoAw, de acordo com a classificação climática de Köppen, caracterizado por uma estação chuvosa entre os meses de março e junho e uma estação seca entre os meses de setembro e dezembro.

Temperatura Potencial

Foram utilizados dados de temperatura medidos por radiossonda entre os anos de 2000 e 2023. Para se obter dados foi utilizado radiossondasdo modelo1848-623 LMS6 Differential GPS with Ozone sensor, os dados foram medidos pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Para cada dia foi gerado um gráfico de temperatura potencial e altura como demonstrado pela Figura 1, e para se calcular a temperatura potencial, foi utilizada a equação:

$$\theta = T*(Po/P)^{(Rd/Cp)}$$

Onde,

T: temperatura do ar

P: pressão atmosférica

Po: pressão de referência (1000 hPa)

Rd: constante geral dos gases para o ar seco

Cp: calor específico à pressão constante

A partir de cada gráfico foi estimado a altura da CLP, ao se observar em cada gráfico aonde a temperatura potencial adotava um perfil de estabilidade convectiva. As alturas

estimadas foram separadas nos 12meses do ano, cada estação possui uma média aproximada e desvio padrão de altura da CLP e os resultados obtidos podem ser observados a seguir.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1, os maiores valores de altura da CLP se encontram nosmeses de fevereiro, setembro e dezembrocomas alturas estimadas de aproximadamente 730 metros, 721 metros e 716 metros respectivamente.Os menores valores se encontramnos meses de maio, abril e julhocom alturas estimadas de aproximadamente 572 metros, 580 metros e 596 metros respectivamente.A amplitude da altura da CLP estimada é de aproximadamente158 metros ou 26%. A média e a mediana da altura da CLP foram de 649,3 metros e 649,5 metros respectivamente, obtendo um desvio padrão de 55,66 metros, o desvio padrão, segundo Martins (2013) éuma medida que sempre assume valores positivos que representa a dispersão dos dados. Os menores valores de altura da CLPse encontram nos meses da estação chuvosa de Natal, e os maiores valores nos meses menos chuvosos, observado por Amorim et al(2019), oprincipal período chuvosona cidade de Natal, compreende os meses de abril a julho, enquanto o período de setembro a fevereiro são os meses de menor precipitação.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos, pode-se perceber que existe uma certa variação na altura da CLP durante o ano na cidade de Natal/RN. A menor altura da CLP é justamente durante a estação chuvosa, de acordo com Priscila e Gasparetto(2011), sistemas de nuvens convectivas, que também são associadas a altos valores de precipitação afetam a altura média da CLP da região, ocasionando na redução de sua altura, o que faz com que processos convectivos tenham uma influência considerável na CLP. Estudos futuros comparando a altura da CLP com eventos de seca e chuva extrema podem ser importantes de se observar para avaliar os impactos das mudanças climáticas na micrometeorologia.

Referências

ARYA, Paul S. Introduction to micrometeorology. Elsevier, 2001.

DIÓGENES[1], Francisco Edislan Gurgel; GUIMARÃES[1], Pompeu Paes; BOTREL[1], Rejane Tavares. Ocorrência de incêndios florestais em Caicó e Natal-RN. 2018.

MARTINS, Maria Eugénia Graça. Desvio padrão amostral. Revista de ciência elementar, v. 1, n. 1, p. 20021, 2013.

MOREIRA, Gilberto Augusto Amado. Modelagem numérica da camada limite atmosférica com validação experimental. 2007.

GASPARETTO, PRISCILA. Relações entre a Altura Média da Camada Limite Planetária e as Condições de Instabilidade Atmosférica na Região Metropolitana de Fortaleza–Ceará. Monografia submetida ao Curso de Física do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física. Ceará, 2011.

AMORIM, Ana Cleide Bezerra et al. Variabilidade dos extremos de precipitação diária na cidade de Natal, Estado do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil. 2019.

Anexos



Figura 1: Perfil de temperatura potencial em relação a altura



Tabela 1: Altura média da CLP e desvio padrão dos meses

CÓDIGO: ET0675

AUTOR: GABRIEL HENRIQUE DINIZ MANICOBA

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: Estudo da composição da água produzida na extração de petróleo e otimização da remoção de metais por coagulação-floculação

Resumo

A exploração de petróleo gera grandes volumes de água produzida, um efluente complexo que necessita de tratamento adequado. Este estudo realizou a caracterização físico-química de uma amostra proveniente de Guamaré-RN, na Bacia Potiguar, e avaliou seu tratamento por coagulação/floculação utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico. Foram analisados parâmetros como pH, condutividade, sólidos, teor de óleos e graxas (TOG), turbidez, cloretos, salinidade, alcalinidade, cálcio, magnésio, dureza e oxigênio dissolvido. Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em Jar Test, utilizando diferentes dosagens dos coagulantes, com mistura rápida, mistura lenta e posterior decantação. A amostra apresentou pH de 7,28, turbidez de 74 NTU, TOG de 175,88 ppm, sólidos totais de 2991,11 ppm e cloretos de 616,48 ppm. Ambos os coagulantes apresentaram elevada eficiência na remoção de TOG, superior a 75%, com valores máximos próximos a 92%. Na dosagem de 20 ppm, foram obtidas remoções de 81,6% para turbidez e 80,6% para TOG. Os resultados demonstram o potencial da coagulação/floculação como alternativa de pré-tratamento da água produzida, contribuindo para seu descarte adequado ou possível reuso.

Palavras-chave: Água de reservatório , Caracterização físico-química, Bacia Potiguar.

TITLE: Study of the Composition of Produced Water from Oil Extraction and Optimization of Metal Removal by Coagulation-Flocculation

Abstract

Oil exploration generates large volumes of produced water, an effluent that requires appropriate treatment. This study characterized a produced water sample from Guamaré, Rio Grande do Norte, Brazil, and evaluated its treatment by coagulation/flocculation using aluminum sulfate and ferric chloride. The sample presented a TOG content of 175.88 ppm and turbidity of 74 NTU. Both coagulants showed an efficiency greater than 75% in TOG removal, reaching

approximately 92%. At a dosage of 20 ppm, turbidity removal of 81.6% and TOG removal of 80.6% were achieved. The results indicate that coagulation/flocculation has potential as a pretreatment for produced water, contributing to its proper disposal or potential reuse.

Keywords: Reservoir water; Physicochemical characterization; Potiguar Basin.

Introdução

O petróleo desempenha um papel essencial na economia mundial, mas a sua exploração e produção geram uma grande quantidade de efluentes, sendo a água produzida o maior efluente gerado nesse processo (BEZERRA FILHO, 2020). Esse efluente consiste em uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que foram dissolvidos ou dispersos das formações geológicas onde o fluido estava represado por milhares de anos (FERREIRA, 2016). A composição da água produzida varia amplamente dependendo de fatores como a idade e origem do campo petrolífero, a formação geológica e o método de extração utilizado (CARVALHO, 2011). Dentre as principais variáveis que caracterizam essa água, destacam-se parâmetros físico-químicos (como pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, condutividade e cloretos) e substâncias químicas ou tóxicas (incluindo o teor de óleos e graxas, metais pesados e compostos monocromáticos voláteis como o BTEX) (BARBOSA, 2019; BEZERRA FILHO, 2020). A coagulação-floculação constitui uma etapa importante no tratamento da água produzida, especialmente para a remoção de sólidos suspensos, gotículas de óleo, matéria orgânica e outros contaminantes presentes nesse efluente. Entretanto, o uso de coagulantes convencionais pode resultar na geração de grandes volumes de lodo, exigir elevadas dosagens de produtos químicos e demandar um controle rigoroso das condições de pH. Para minimizar essas limitações, podem ser empregados coagulantes de maior eficiência, como solfado de alumínio e cloreto férrico. Essas modificações favorecem a formação de flocos maiores, mais densos e com melhores características de sedimentação, aumentando a eficiência da remoção dos contaminantes presentes na água produzida. Na prática, essa tecnologia pode promover maior integração entre as etapas de coagulação e floculação, reduzir o consumo de produtos químicos e contribuir para a diminuição da quantidade de lodo gerado. Além disso, a aplicação destes coagulantes pode favorecer a remoção de óleo, sólidos suspensos e matéria orgânica, contribuindo para a obtenção de um efluente tratado com características mais adequadas às etapas posteriores de tratamento ou ao reúso da água produzida (TZOUPANOS, 2008). Devido aos elevados volumes gerados e à alta toxicidade e complexidade de sua matriz química, o descarte, reuso ou injeção da água produzida sem um tratamento prévio adequado são inviabilizados (BEZERRA FILHO, 2020; FERREIRA, 2016). As alternativas de destinação final desse efluente incluem o descarte em águas marinhas, a reinjeção em poços para recuperação de petróleo e o reuso na irrigação agrícola, que surge como uma alternativa hídrica viável para mitigar a escassez de água em regiões semiáridas. Diante disso, a caracterização de seus componentes é fundamental para otimizar os processos de tratamento e definir a disposição final mais segura e sustentável do efluente. Este trabalho tem como objetivo caracterizar físico-quimicamente uma amostra

de água produzida de petróleo e, a partir dos resultados obtidos, realizar ensaios de coagulação/floculação utilizando diferentes agentes coagulantes, a fim de comparar a eficiência de cada tratamento na remoção dos principais contaminantes presentes na água. Além disso, busca-se avaliar a eficiência do processo de tratamento na remoção de metais pesados presentes na água produzida, contribuindo para a identificação de alternativas mais eficazes para o tratamento e possível reúso desse efluente.

Metodologia

Os ensaios de caracterização físico-química da água produzida foram realizados com base nas metodologias descritas por APHA, AWWA e WEF (2017), com adaptações às condições experimentais, sendo todos os procedimentos realizados em triplicata.

Para os ensaios de coagulação/floculação, foram utilizados cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), preparados em soluções estoque de 1000 ppm. Os ensaios foram realizados em Jar Test, utilizando 300 mL de amostra, com mistura rápida a 120 rpm por 2 minutos, mistura lenta a 80 rpm por 20 minutos e decantação por 20 minutos. O sobrenadante foi posteriormente coletado para avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes.

Foram determinados os teores de cloretos por titulação com nitrato de prata, alcalinidade total por titulação com ácido sulfúrico e salinidade por correlação com a concentração de cloretos. Os sólidos totais, fixos e voláteis foram determinados por métodos gravimétricos, com secagem e incineração em mufla.

O teor de óleos e graxas (TOG) foi determinado por extração com hexano, após acidificação da amostra, seguida de leitura espectrofotométrica em UV-VIS a 266 nm, utilizando curva de calibração. Como podemos ver na figura 1.

Figura 1: Curva de calibração para análise de TOG.

Fonte: Autores (2026).

A densidade foi determinada por meio de picnômetro calibrado, enquanto a condutividade elétrica foi medida a 25 °C com condutivímetro. A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, utilizando turbidímetro digital.

Resultados e Discussões

Decorrente das variações e dificuldade dos componentes da água produzida, é essencial a caracterização do mesmo para fins de entendimento na operação da indústria petrolífera, permitindo o manuseio adequado e tratamento ideal nas estações de tratamento de água (ETA). Decorrente que cada poço ou reservatório apresenta suas características específicas. Portanto, para esse trabalho foi feita a caracterização de uma água produzida retirada de reservatório de Guamaré e podemos ver os resultados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados da caracterização físico-química da água produzida de petróleo.
Fonte: Autores (2026).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a amostra apresentou pH de 7,28, caracterizando uma condição levemente básica. A densidade determinada a 15 °C foi de 1,0021 g/cm³, valor superior à densidade da água, o que pode estar relacionado à composição da amostra e à presença de diferentes sais e compostos orgânicos dissolvidos.

Em relação aos demais parâmetros analisados, a amostra apresentou salinidade de 1017,18 ppm, concentração de cloretos de 616,48 ppm, sólidos totais de2.991,11 ppm, sólidos voláteis totais de 205,56 ppm e sólidos fixos totais de 2.785,56 ppm. A condutividade elétrica registrada foi de 2783,33 µS/cm. Esses resultados indicam a presença de sais e sólidos dissolvidos na amostra, evidenciando sua complexidade físico-química.

A alcalinidade total apresentou concentração de 518,67 ppm. Esse parâmetro está diretamente relacionado ao sistema de equilíbrio ácido-base da água e à presença de espécies químicas capazes de neutralizar ácidos. Considerando a faixa de pH observada, a alcalinidade pode estar associada principalmente à presença de bicarbonatos no meio.

Quanto à presença de matéria orgânica, óleos e partículas em suspensão, os resultados obtidos para teor de óleos e graxas e turbidez foram de 175,88 ppm e 74 NTU, respectivamente. Esses parâmetros são importantes para a caracterização da água produzida, uma vez que podem indicar a presença de compostos provenientes da formação geológica e dos próprios processos de produção de petróleo. Os valores obtidos demonstram a presença desses constituintes na amostra, sendo necessário considerar suas concentrações na avaliação das características da água produzida e na definição de possíveis métodos de tratamento.

Quando comparados aos dados encontrados na literatura, conforme apresentado na Tabela 2, os resultados obtidos neste estudo podem apresentar diferenças em relação às concentrações reportadas por outro autor. Essas variações podem estar relacionadas às características do reservatório, à composição da formação, às condições de produção, ao tipo de petróleo e aos métodos utilizados para a determinação dos parâmetros analisados.

Tabela 2. Comparativo dos resultados com a literatura.

Fonte: Autoria própria com base em Dantas et al. (2025).

Ao comparar os resultados obtidos neste estudo com os apresentados por Dantas et al. (2025), conforme demonstrado na Tabela 2, observa-se uma diferença relativa significativa em alguns dos parâmetros analisados, especialmente para o teor de óleos e graxas, a turbidez e a concentração de cloretos. Essas diferenças podem estar relacionadas às características específicas do poço ou reservatório de origem da água produzida, uma vez que a composição desse efluente pode variar consideravelmente de acordo com as condições geológicas e operacionais de cada sistema de produção.

A variação na composição da água produzida pode resultar em diferentes concentrações de sais dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos, influenciando diretamente parâmetros como condutividade elétrica, turbidez, alcalinidade e concentração de cloretos. Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo reforçam a necessidade de considerar as características particulares de cada reservatório e das condições de produção ao realizar comparações com dados encontrados na literatura. Além disso, as diferenças observadas podem estar associadas às condições de amostragem, aos métodos analíticos empregados e ao período em que as amostras foram coletadas.

Foi realizada uma análise utilizando sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e cloreto férrico ($FeCl_3$) como agentes coagulantes, com o objetivo de determinar as concentrações ótimas dos reagentes para o processo de tratamento da água produzida por meio da coagulação/floculação. A utilização destes coagulantes teve como finalidade avaliar sua eficiência na remoção dos contaminantes presentes na amostra e identificar as condições mais adequadas para o tratamento.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de coagulação/floculação permitiram avaliar o desempenho de cada coagulante em diferentes concentrações, possibilitando a comparação da eficiência de remoção dos contaminantes presentes na água produzida. A eficiência de remoção obtida para o sulfato de alumínio e o cloreto férrico está apresentada na Tabela 3 e 4.

Tabela 3: Eficiência de remoção para os ensaios do sulfato de alumínio (Al2(SO4)3)como agentes coagulantes.

Fonte: Autores, 2026.

Conforme apresentado na Tabela 3, observa-se que as maiores eficiências de remoção de TOG foram obtidas a partir da concentração inicial de 100 ppm. Entretanto, de acordo com a Resolução CONAMA nº 393/2007, que estabelece critérios e condições para o lançamento de efluentes oleosos em corpos hídricos, a concentração de óleos e graxas no efluente deve atender ao limite estabelecido pela legislação. A partir dos resultados obtidos, verifica-se que apenas o último ensaio apresentou concentração residual de TOG compatível com o limite considerado, apresentando uma concentração de 37,025 ppm após o tratamento. Dessa forma, esse ensaio foi o único que apresentou,

simultaneamente, elevada eficiência de remoção e concentração final de TOG adequada para o atendimento ao limite estabelecido pela resolução.

Tabela 4. Eficiência de remoção para os ensaios do cloreto férrico (FeCl3) como agentes coagulantes.

Fonte: Autores, 2026.

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que os percentuais de remoção de TOG foram elevados, atingindo um máximo de 92,74%. Em relação à concentração residual de TOG após o tratamento, verifica-se que os três primeiros ensaios apresentaram resultados mais satisfatórios. Nesses casos, as concentrações obtidas encontram-se em conformidade com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 393/2007, possibilitando, quanto a esse parâmetro, o descarte do efluente em corpo hídrico receptor.

Com base nos dados apresentados na Tabela 3 e 4, observa-se que a remoção da turbidez apresentou tendência de aumento com a elevação da concentração dos coagulantes utilizados. Esse comportamento indica que o aumento da dosagem dos agentes coagulantes favoreceu a agregação das partículas presentes na água produzida, contribuindo para a formação de flocos maiores e, consequentemente, para uma maior remoção da turbidez.

Em relação ao teor de óleos e graxas (TOG), foram observadas algumas variações nos percentuais de remoção em função do aumento da concentração dos coagulantes. Apesar dessas variações, ambos os agentes apresentaram elevada eficiência na remoção do TOG, com percentuais superiores a 75% e valores máximos próximos a 92%. Esses resultados demonstram o potencial do processo de coagulação/floculação na redução da concentração de óleos e graxas presentes na água produzida, contribuindo para a melhoria da qualidade do efluente tratado.

A diferença de desempenho observada entre as concentrações avaliadas reforça a importância da determinação da dosagem ótima do coagulante, uma vez que concentrações muito baixas podem resultar em remoção insuficiente, enquanto dosagens excessivas podem não proporcionar ganhos significativos de eficiência e ainda aumentar o consumo de reagentes e a geração de lodo.

Conclusão

A caracterização físico-química realizada permitiu identificar as principais características da água produzida de petróleo proveniente da Bacia Potiguar,

evidenciando a presença de diferentes compostos e parâmetros que conferem a esse efluente uma composição complexa e variável. Os resultados obtidos demonstram a importância da caracterização da água produzida antes da aplicação de processos de tratamento, uma vez que o conhecimento de suas características permite selecionar condições e tecnologias mais adequadas para a remoção dos contaminantes presentes. Dessa forma, os dados obtidos neste estudo contribuem para o conhecimento das características da água produzida na região e podem servir como referência para futuros estudos relacionados ao tratamento e ao possível reúso desse efluente.

Em relação ao processo de coagulação/floculação, a remoção de turbidez e do teor de óleos e graxas (TOG) apresentou resultados satisfatórios, alcançando percentuais de remoção de 81,6% e 80,6%, respectivamente, na concentração de 20 ppm do coagulante avaliado. Esses resultados demonstram a eficiência do tratamento na redução dos principais contaminantes analisados e indicam o potencial da coagulação/floculação como alternativa para o tratamento da água produzida.

As análises destinadas à avaliação da remoção de metais presentes na água produzida ainda estão em andamento. Dessa forma, os resultados referentes a esses parâmetros não foram apresentados neste trabalho, uma vez que o estudo ainda não foi concluído e os dados obtidos ainda estão em processo de análise e validação.

Referências

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M.; EL-TOONY, M. M. Integrated treatment for oil free petroleum produced water using novel resin composite followed by microfiltration. Separation and Purification Technology, [S.l.],v. 234, 2020.

ALOMAR, T. S.; HAMEED, B. H.; USMAN, M.; ALMOMANI, F. A.; BA-ABBAD, M. M.; KHRAISHEH, M. Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. Journal of Water Process Engineering, [S.l.], v. 49, 2022.

APHA. American Public Health Associations; AWWA. American Water Works Association; WEF. Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water andwastewater. ed. 23th. Washington DC: APHA, 2017.

BARBOSA, Andreza Miranda de Andrade et al. Caracterização e análise do potencial da água produzida como alternativa para reúso. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 393, de 19 de dezembro de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de

petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 20 dez. 2007.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água. 2011.

DANTAS, R. L.; SOARES, J. J. C. L.; SILVA, T. V. P. A.; ROCHA, C. O. Caracterização físico-química da água produzida em um campo petrolífero do Nordeste brasileiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA, INOVAÇÃO E PÓS-GRADUAÇÃO DO INSTITUTO FEDERAL DA PARAÍBA, 6., 2025, João Pessoa. Anais [...]. João Pessoa: IFPB, 2025. p. 1-3.

DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of river silt using chitosan. Water Research, Amsterdam, v. 36, n. 9, p. 2414–2418, 2002.

DE FILHO, L. E. A. B. Caracterização da água produzida associada ao petróleo na indústria petrolífera do Rio Grande Do Norte. 2020. Tese de Doutorado. Dissertation, Course completation, UFERSA, RN.

FERREIRA, Bárbara. Estudo dos processos de tratamento de água produzida de petróleo. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FIDELIX, Thábata Layse da Silva. Tratamento de água produzida para a geração de vapor utilizado na injeção em poços de petróleo. 2017.

GABARDO, Irene Terezinha. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. 2007.

KATRIVESIS, F. K. et al. Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water. Journal of Water Process Engineering, v. 27, p. 193-204, 2019.

TZOUPANOS, N. D.; ZOUBOULIS, I. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. In: 6th IASME/WSEAS international conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE'08), August 20th–22nd, Rhodes, Greece. 2008. p. 309-317.

SANTOS, T. M.; PEREIRA, D. F.; SANTANA, C. R.; SILVA, G. F. Estudo do tratamento físico químico da água produzida utilizando Moringa oleifera Lam em comparação ao sulfato de alumínio. Exacta, São Paulo, v. 9, n. 3, p. 317-321, 2011.

SILVA FILHO, Dermeval Inêz da. Processo da reinjeção da água produzida na recuperação secundária dos poços de petróleo de Catu/BA, para reduzir os riscos ambientais. 2013.

Anexos



Tabela 1. Resultados da caracterização físico-química da água produzida de petróleo.



Tabela 2. Comparativo dos resultados com a literatura.



Figura 1: Curva de calibração para análise de TOG.



Tabela 3: Eficiência de remoção para os ensaios do sulfato de alumínio (Al2(SO4)3)como agentes coagulantes.



Tabela 4. Eficiência de remoção para os ensaios do cloreto férrico (FeCl3) como agentes coagulantes.

CÓDIGO: ET0680

AUTOR: INGRID RAISSA DE SOUZA SOARES

COAUTOR: MARIA JOSE SANTOS LIMA

COAUTOR: UILAME UMBELINO GOMES

ORIENTADOR: RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO

TÍTULO: SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE TUNGSTATO BIMETÁLICO DE NÍQUEL E COBALTO (NiCoWO4) UTILIZANDO BIOPOLÍMEROS NATURAIS (CHIA E GLUCOMANANA)

Resumo

Os tungstatos bimetálicos destacam-se por sua estabilidade estrutural e propriedades eletrocatalíticas aplicadas à conversão de energia. Neste trabalho, nanopartículas de NiCoWO4 foram sintetizadas por rota sol-gel verde, utilizando paratungstato de amônio (APT) obtido da scheelita potiguar e nitratos de Ni e Co, com chia (Salvia hispanica L.) e glucomanana (Amorphophallus konjac) como biopolímeros naturais. Os géis foram secos a 150 C e calcinados a 500, 550 e 650 C. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, Raman e MEV. O DRX mostrou que o aumento da temperatura favoreceu a cristalização da estrutura monoclínica tipo wolframita, sendo obtida a fase sem evidências de fases secundárias a 650 C para ambos os biopolímeros. O Raman apresentou banda intensa em 880 cm-1, atribuída ao estiramento simétrico W-O nos octaedros [WO6], enquanto o FTIR confirmou vibrações W-O, O-W-O e M-O-W. O NiCoWO4-Gluco-650 C apresentou, para OER, sobrepotencial de 334 mV a 10 mA cm-2, inclinação de Tafel de 47,26 mV dec-1, Cdl de 1,9 mF cm-2 e Rct de 25,35 ohms. Os resultados demonstram o potencial da rota proposta para obtenção sustentável de NiCoWO4 com propriedades estruturais e eletrocatalíticas promissoras.

Palavras-chave: Tungstato misto, síntese verde, sol-gel, biopolímeros, eletrocatálise.

TITLE: GREEN SYNTHESIS OF NICKEL AND COBALT BIMETALLIC TUNGSTATE NANOPARTICLES (NiCoWO4) USING NATURAL BIOPOLYMERS (CHIA AND GLUCOMANAN)

Abstract

Bimetallic tungstates stand out due to their structural stability and electrocatalytic properties for energy conversion applications. In this work, NiCoWO4 nanoparticles were synthesized through a green sol-gel route using ammonium paratungstate (APT) obtained from scheelite from Rio Grande do Norte, Brazil, and Ni and Co nitrates as metal precursors, with chia (Salvia hispanica L.) and glucomannan (Amorphophallus konjac) as natural biopolymers. The gels were dried at 150 C and calcined at 500, 550, and 650 C. The samples were characterized by XRD, FTIR, Raman spectroscopy, and SEM. XRD results showed that increasing the calcination temperature favored the crystallization of the monoclinic wolframite-type structure, with no detectable secondary phases at 650 C for both biopolymers. Raman spectroscopy exhibited an intense band at 880 cm-1, assigned to the symmetric stretching of W-O bonds in [WO6] octahedra, while FTIR confirmed W-O, O-W-O, and M-O-W vibrations. For the OER, NiCoWO4-Gluco-650 C exhibited an overpotential of 334 mV at 10 mA cm-2, a Tafel slope of 47.26 mV dec-1, a Cdl of 1.9 mF cm-2, and an Rct of 25.35 ohms. These results demonstrate the potential of the proposed route for the sustainable production of NiCoWO4 with promising structural and electrocatalytic properties.

Keywords: Mixed tungstate, green synthesis, sol-gel, biopolymers.

Introdução

A dependência mundial de combustíveis fósseis e o aumento contínuo das emissões de gases de efeito estufa configuram os maiores desafios ambientais da atualidade [1]. Nesse contexto, a transição para fontes renováveis, como solar e eólica, tornou-se estratégica, embora sua intermitência ainda limite o fornecimento contínuo de energia [2,3]. O hidrogênio verde surge como vetor energético promissor por apresentar elevada densidade energética gravimétrica (120-142 MJ kg-1) e por possibilitar geração de energia sem emissão direta de carbono. Sua produção por eletrólise da água envolve as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER), sendo a OER considerada o principal gargalo cinético do processo [1,4]. A OER envolve uma sequência complexa de transferência de quatro elétrons e formação de intermediários oxigenados, resultando em elevada barreira de ativação e necessidade de sobrepotenciais além do limite termodinâmico de 1,23 V [6,7]. Logo, o desenvolvimento de eletrocatalisadores que reduzam essas perdas é fundamental para aumentar a eficiência da eletrólise [8]. Embora óxidos de metais nobres, como IrO2 e RuO2, apresentem alta atividade para OER, seu alto custo e baixa abundância restringem seu uso em larga escala, estimulando a busca por materiais baseados em metais de transição abundantes, como Ni, Co e W [1,6]. Entre esses materiais, os tungstatos exibem alta estabilidade química e estrutural, além de flexibilidade composicional. Tungstatos com cátions de menor raio, como Ni2+ e Co2+, cristalizam na estrutura monoclínica tipo wolframita, grupo espacial P2/c, formada por octaedros [MO6] e [WO6] interconectados [11,12,13]. Em sistemas bimetálicos Ni-Co, a coexistência de centros com diferentes estados de oxidação promove redistribuição eletrônica e modifica a interação entre o catalisador e os intermediários *OH, *O e *OOH na OER [14]. Essa cooperação eletrônica interfacial na volframita favorece a transferência de carga e acelera a cinética, tornando o NiCoWO4 excelente para conversão de energia. Além da composição química, a rota de síntese exerce forte influência na pureza de fase, morfologia e propriedades eletroquímicas. Rotas cerâmicas no estado sólido exigem altas temperaturas (> 1000 C), implicando alto consumo energético e menor controle granulométrico [16,17]. Em

contrapartida, o método sol-gel apresenta a vantagem de promover a mistura dos precursores em escala molecular, viabilizando a formação de fases cristalinas em temperaturas consideravelmente inferiores. Para tornar o método sol-gel mais sustentável, a substituição de quelantes sintéticos por biopolímeros naturais mostra-se promissora. A mucilagem da chia (Salvia hispanica L.) possui matriz polissacarídica rica em grupos hidroxila e carboxila. Tais grupos coordenam os íons metálicos, otimizando sua dispersão e estabilizando a rede do gel [18,19]. De modo similar, a glucomanana (Amorphophallus konjac), um biopolímero hidrossolúvel de alto poder de gelificação, atua por impedimento estérico. Sua aplicação nessas sínteses verdes confere grande estabilização térmica, impedindo o crescimento cristalino excessivo e controlando a aglomeração das nanopartículas formadas [20,21,22,23]. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma rota sol-gel verde para a obtenção do tungstato bimetálico NiCoWO4 com estrutura monoclínica do tipo wolframita, utilizando chia e glucomanana como biopolímeros naturais auxiliares. Buscou-se avaliar a influência desses agentes complexantes e da temperatura de calcinação sobre a formação da fase cristalina, bem como correlacionar as características estruturais, vibracionais e morfológicas dos materiais com seu desempenho eletrocatalítico na OER. A abordagem estabelecida concilia a priorização de precursores renováveis e a redução do aporte energético com a obtenção de catalisadores competitivos, unindo alto desempenho tecnológico aos pilares da Química Verde.

Metodologia

A obtenção das nanopartículas do sistema NiCoWO4 foi realizada utilizando paratungstato de amônio tetrahidratado (APT, (NH4)10[H2W12O42].4H2O) como fonte de tungstênio, obtido a partir do processamento de concentrado do mineral scheelita no âmbito do projeto PDI-MINERAIS ESTRATÉGICOS/CNPq, Processo n 407903/2022-4. Como precursores de níquel e cobalto, foram empregados nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO3)2.6H2O, >= 99%, Dinâmica, Brasil] e nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO3)2.6H2O, >= 99,9%, Dinâmica, Brasil], respectivamente. O APT e os reagentes utilizados na síntese foram disponibilizados pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME/UFRN). Como biopolímeros naturais auxiliares da rota sol-gel, foram utilizadas sementes de chia (Salvia hispanica L.), adquiridas no comércio local, e glucomanana de konjac em pó, proveniente de Amorphophallus konjac, também adquirida comercialmente. Esses biopolímeros foram empregados como agentes naturais de formação e estabilização da matriz orgânica durante o processo sol-gel, favorecendo a dispersão e a interação dos precursores metálicos ao longo da formação do gel. Para a preparação dos eletrodos e realização das medidas eletroquímicas, foram utilizados Nafion 5%, álcool etílico e espuma de níquel (Ni, 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd., China) como substrato condutor para a deposição do material eletrocatalítico. Os demais reagentes empregados na preparação da solução eletrolítica foram de grau analítico [20,24]. A síntese das nanopartículas do sistema NiCoWO4 foi realizada pelo método sol-gel utilizando o gel retirado das sementes de chia e glucomanana, Para ambas as sínteses, foram utilizados paratungstato de amônio tetrahidratado (APT) como fonte de tungstênio e nitratos de níquel e cobalto como precursores catiônicos. Inicialmente, 4,252 g de APT foram dissolvidos em 100 mL de água destilada, sob agitação constante a 70 C durante 30 min. Simultaneamente, 4,75 g de nitrato de níquel hexahidratado e 4,75 g de nitrato de cobalto hexahidratado

foram dissolvidos em 50 mL de água destilada a 60 C, formando uma solução homogênea contendo os precursores de Ni2+ e Co2+. Para a rota assistida por chia, o gel foi obtido utilizando 2,006 g de sementes de chia, adicionadas a 50 mL de água destilada. A suspensão foi mantida sob agitação a 50 C durante 50 min, favorecendo a hidratação das sementes e a liberação dos componentes polissacarídicos responsáveis pela formação do gel. Após essa etapa, o sistema foi filtrado para remoção das sementes, e o gel obtido foi adicionado à mistura contendo os precursores de Ni, Co e W. Na síntese usando a glucomanana em substituição à chia como biopolímero auxiliar da síntese. 1 grama de glucomanana foi dispersa em 50 mL de água destilada até a formação de um gel homogêneo, sendo posteriormente incorporada à solução contendo os precursores metálicos e mantida sob agitação constante por 2 horas. Dessa forma, tanto o gel da chia quanto o gel da glucomanana foram avaliados como alternativas naturais aos agentes orgânicos sintéticos convencionalmente utilizados em rotas químicas de síntese. Após a completa homogeneização dos componentes, os sistemas contendo chia e glucomanana foram submetidos separadamente à secagem a 150 C durante 3 h, promovendo a remoção do excesso de solvente e a formação dos respectivos precursores sólidos. Os materiais obtidos foram posteriormente macerados em cadinho de ágata até a obtenção de pós finos. Para avaliar a influência da temperatura sobre a evolução estrutural, os pós foram submetidos a tratamentos térmicos a 500, 550 e 650 C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5 C min-1. A caracterização físico-química dos materiais foi realizada com o objetivo de avaliar a influência do biopolímero e da temperatura de calcinação sobre a estrutura e a morfologia do NiCoWO4. A identificação das fases cristalinas foi realizada por Difração de Raios X (DRX) utilizando radiação Cu-Kalpha (lambda = 1,5418 A). A análise estrutural foi complementada por espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizadas para identificar os modos vibracionais associados principalmente às ligações W-O, O-W-O e M-O-W (M = Ni, Co). A morfologia superficial e o estado de agregação das partículas foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FE-SEM). A atividade eletrocatalítica dos materiais foi avaliada em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, utilizando platina como contra-eletrodo, Ag/AgCl como eletrodo de referência e espuma de níquel como substrato para o eletrodo de trabalho. A tinta catalítica foi preparada dispersando-se 5 mg do material ativo em álcool isopropílico e solução de Nafion 5%, sendo posteriormente depositada sobre a espuma de níquel. As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução de KOH 1 mol L-1, empregando voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV), análise de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para investigar a atividade, a cinética de reação e os processos de transferência de carga associados à reação de evolução de oxigênio (OER).

Resultados e Discussões

A obtenção das nanopartículas do sistema NiCoWO4 foi realizada utilizando paratungstato de amônio tetrahidratado (APT, (NH4)10[H2W12O42].4H2O) como fonte de tungstênio, obtido a partir do processamento de concentrado do mineral scheelita no âmbito do projeto PDI-MINERAIS ESTRATÉGICOS/CNPq, Processo n 407903/2022-4. Como precursores de níquel e cobalto, foram empregados nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO3)2.6H2O, >= 99%, Dinâmica, Brasil] e nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO3)2.6H2O, >= 99,9%, Dinâmica, Brasil], respectivamente. O APT e os reagentes utilizados na síntese foram disponibilizados pelo Laboratório de

Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME/UFRN). Como biopolímeros naturais auxiliares da rota sol-gel, foram utilizadas sementes de chia (Salvia hispanica L.), adquiridas no comércio local, e glucomanana de konjac em pó, proveniente de Amorphophallus konjac, também adquirida comercialmente. Esses biopolímeros foram empregados como agentes naturais de formação e estabilização da matriz orgânica durante o processo sol-gel, favorecendo a dispersão e a interação dos precursores metálicos ao longo da formação do gel. Para a preparação dos eletrodos e realização das medidas eletroquímicas, foram utilizados Nafion 5%, álcool etílico e espuma de níquel (Ni, 99,8%, porosidade > 95%, QiJing Ltd., China) como substrato condutor para a deposição do material eletrocatalítico. Os demais reagentes empregados na preparação da solução eletrolítica foram de grau analítico [20,24]. A síntese das nanopartículas do sistema NiCoWO4 foi realizada pelo método sol-gel utilizando o gel retirado das sementes de chia e glucomanana. Para ambas as sínteses, foram utilizados paratungstato de amônio tetrahidratado (APT) como fonte de tungstênio e nitratos de níquel e cobalto como precursores catiônicos. Inicialmente, 4,252 g de APT foram dissolvidos em 100 mL de água destilada, sob agitação constante a 70 C durante 30 min. Simultaneamente, 4,75 g de nitrato de níquel hexahidratado e 4,75 g de nitrato de cobalto hexahidratado foram dissolvidos em 50 mL de água destilada a 60 C, formando uma solução homogênea contendo os precursores de Ni2+ e Co2+. Para a rota assistida por chia, o gel foi obtido utilizando 2,006 g de sementes de chia, adicionadas a 50 mL de água destilada. A suspensão foi mantida sob agitação a 50 C durante 50 min, favorecendo a hidratação das sementes e a liberação dos componentes polissacarídicos responsáveis pela formação do gel. Após essa etapa, o sistema foi filtrado para remoção das sementes, e o gel obtido foi adicionado à mistura contendo os precursores de Ni, Co e W. Na síntese usando a glucomanana em substituição à chia como biopolímero auxiliar da síntese, 1 grama de glucomanana foi dispersa em 50 mL de água destilada até a formação de um gel homogêneo, sendo posteriormente incorporada à solução contendo os precursores metálicos e mantida sob agitação constante por 2 horas. Dessa forma, tanto o gel da chia quanto o gel da glucomanana foram avaliados como alternativas naturais aos agentes orgânicos sintéticos convencionalmente utilizados em rotas químicas de síntese. Após a completa homogeneização dos componentes, os sistemas contendo chia e glucomanana foram submetidos separadamente à secagem a 150 C durante 3 h, promovendo a remoção do excesso de solvente e a formação dos respectivos precursores sólidos. Os materiais obtidos foram posteriormente macerados em cadinho de ágata até a obtenção de pós finos. Para avaliar a influência da temperatura sobre a evolução estrutural, os pós foram submetidos a tratamentos térmicos a 500, 550 e 650 C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5 C min-1. A caracterização físico-química dos materiais foi realizada com o objetivo de avaliar a influência do biopolímero e da temperatura de calcinação sobre a estrutura e a morfologia do NiCoWO4. A identificação das fases cristalinas foi realizada por Difração de Raios X (DRX) utilizando radiação Cu-Kalpha (lambda = 1,5418 A). A análise estrutural foi complementada por espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizadas para identificar os modos vibracionais associados principalmente às ligações W-O, O-W-O e M-O-W (M = Ni, Co). A morfologia superficial e o estado de agregação das partículas foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FE-SEM). A atividade eletrocatalítica dos materiais foi avaliada em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, utilizando platina como contra-eletrodo, Ag/AgCl como eletrodo de referência e espuma de níquel como substrato para o eletrodo de trabalho. A tinta catalítica foi preparada dispersando-se 5 mg do material ativo em álcool isopropílico e solução de Nafion 5%,

sendo posteriormente depositada sobre a espuma de níquel. As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução de KOH 1 mol L-1, empregando voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV), análise de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para investigar a atividade, a cinética de reação e os processos de transferência de carga associados à reação de evolução de oxigênio (OER).

Conclusão

A síntese verde do tungstato bimetálico NiCo-WO4 empregando chia (Salvia hispanica L.) e glucomanana como agentes complexantes mostrou-se eficiente para a obtenção da estrutura do tipo wolframita. Os resultados de DRX evidenciaram que, a 500 e 550 C, ainda são observadas fases secundárias associadas principalmente ao WO3, enquanto o tratamento térmico a 650 C favoreceu a consolidação da fase monoclínica, sem evidências de fases secundárias detectáveis, independentemente do agente complexante utilizado. As análises de Raman e FTIR corroboraram os resultados estruturais, confirmando as vibrações características das unidades octaédricas [WO6] e da rede W-O-(Ni,Co). As micrografias de MEV demonstraram que a natureza do agente complexante influencia a morfologia das partículas, enquanto os mapas elementares por EDS indicaram distribuição de W, O, Ni e Co nas regiões analisadas. A amostra NiCo-WO4-Gluco-650 C apresentou desempenho promissor para a reação de evolução de oxigênio, com sobrepotencial de 334 mV a 10 mA cm-2 e inclinação de Tafel de 47,26 mV dec-1. Os resultados de Cdl e EIS complementaram essa avaliação, indicando superfície eletroquimicamente acessível e transferência de carga compatível com a atividade observada. Esse comportamento pode estar relacionado à combinação entre o ordenamento estrutural da fase tungstato, as interações no sistema Ni-Co-W-O e a participação dos centros metálicos nos processos redox superficiais envolvidos na OER. De modo geral, os resultados demonstram que chia e glucomanana constituem agentes complexantes naturais adequados para a síntese de tungstatos bimetálicos, possibilitando a formação da estrutura desejada a 650 C. A metodologia proposta associa o uso de matérias-primas renováveis, condições térmicas relativamente brandas e desempenho eletrocatalítico relevante, evidenciando o potencial do NiCo-WO4 obtido por síntese verde para aplicações em processos sustentáveis de conversão de energia.

Referências

[1] EMAM, A. S. et al. A review on recent trends, challenges, and innovations in alkaline water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, v. 64, p. 599-625, 2024. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.03.238.
[2] YU, M.; BUDIYANTO, E.; TUYSUZ, H. Principles of Water Electrolysis and Recent Progress for OER. Angewandte Chemie, v. 134, 2022. DOI: 10.1002/ange.202103824.
[3] DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 4, p. 157-175, 2000. DOI: 10.1016/S1364-0321(99)00011-8.
[4] FAREED, Rashid et al. Exploiting synergistic effects of graphitic carbon nitride-supported samarium selenide (Sm2Se3/g -C3N4) nanocomposite for efficient

OER/HER in an alkaline medium. Materials Chemistry and Physics, v. 337, p. 130609, 2025.
[5] BAGWADE, P. P. Reduced Graphene Oxide - Cobalt Tungsten Oxide Composite Thin Film for Supercapacitor and Oxygen Evolution Reaction. Tese (Doutorado em Fisica) - Centre for Interdisciplinary Research, D. Y. Patil Education Society, Kolhapur, India, 2022.
[6] YOU, B.; SUN, Y. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. Accounts of Chemical Research, v. 51, p. 1571-1580, 2018. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00002.
[7] TAHIR, M. et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. Nano Energy, v. 18, 2017. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.032.
[8] SEH, Z. W. et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. Science, v. 355, n. 6321, p. eaad4998, 2017. DOI: 10.1126/science.aad4998.
[9] SIVANANTHAM, A. et al. Hierarchical NiCo2S4 nanowire arrays: an efficient and durable bifunctional electrocatalyst. Advanced Functional Materials, v. 26, n. 26, p. 4661-4672, 2016. DOI: 10.1002/adfm.201600566.
[10] MCCORRY, C. C. et al. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. Journal of the American Chemical Society, v. 135, p. 16977-16987, 2013. DOI: 10.1021/ja407115u.
[11] SRIRAPU, V. K. V. P. et al. Nanosized CoWO4 and NiWO4 as efficient oxygen-evolving electrocatalysts. Electrochimica Acta, v. 209, p. 75-84, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.025.
[12] GONZALEZ-CORTES, S. L. et al. Relevance of the Co1-xNixWO4 wolframite-type mixed oxide compositions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 235, p. 148-159, 2005. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.03.018.
[13] TIMOSHENKO, J. et al. Analysis of extended x-ray absorption fine structure data from copper tungstate. Physica Scripta, v. 89, p. 044006, 2014. DOI: 10.1088/0031-8949/89/04/044006.
[14] WAN, Z. et al. Interface engineering of NiS/NiCo2S4 heterostructure with charge redistribution for boosting overall water splitting. Journal of Colloid and Interface Science, v. 653, p. 795-806, 2024. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.09.117.
[15] SARKAR, A. et al. High-entropy oxides: Fundamental aspects and electrochemical properties. Advanced Materials, v. 31, n. 26, p. 1806236, 2019. DOI: 10.1002/adma.201806236.
[16] WANG, Y. et al. High-Entropy Perovskites for Energy Conversion and Storage: Design, Synthesis, and Potential Applications. Small Methods, v. 7, 2023. DOI: 10.1002/smtd.202201138.
[17] PIRIDIGLIOZZI, L. et al. Design, synthesis and formation mechanism of a novel entropy-stabilized perovskite oxide derived from barium cerate/zirconate. Journal of the European Ceramic Society, v. 44, p. 2223-2232, 2024. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.006.
[18] NAGARAJU, G. et al. Green approach to synthesis using Salvia hispanica powder for photocatalysis and organic catalysis. Inorganic Chemistry Communications, v. 176, 114143, 2025. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.114143.
[19] ABED, M. A. et al. Physical properties of green-iron oxide nanoparticles synthesize with chia seeds. Chemical Data Collections, v. 44, 101013, 2023. DOI: 10.1016/j.cdc.2023.101013.

[20] ZHANG, C.; CHEN, J. D.; YANG, F. Q. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS. Carbohydrate Polymers, v. 104, p. 175-181, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.12.081
[21] MU, R.-J. et al. Microencapsulation of Lactobacillus acidophilus with konjac glucomannan hydrogel. Food Hydrocolloids, v. 76, p. 42-48, 2018. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2017.07.009.
[22] SUN, Y. et al. Review of Konjac Glucomannan Structure, Properties, Gelation Mechanism, and Application in Medical Biology. Polymers, v. 15, n. 8, 1852, 2023. DOI: 10.3390/polym15081852.
[23] CHEN, J. et al. Konjac glucomannan reduced-stabilized silver nanoparticles for mono-azo and di-azo contained wastewater treatment. Inorganica Chimica Acta, v. 515, 120058, 2021. DOI: 10.1016/j.ica.2020.120058.
[24] PIMENTEL, P. M. et al. Gelatin synthesis and color properties of (La, Pr, Nd) lanthanide aluminates. Ceramics International, v. 43, p. 6592-6596, 2017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.134.
[25] OLIVEIRA, Y. L. et al. Structural characterization, morphology, and optical properties of NiWO4 crystals. Journal of Molecular Structure, v. 1221, 128774, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128774.
[26] RAJPUROHIT, A. S. et al. Fabrication of high energy density symmetric supercapacitor based on cobalt-nickel bimetallic tungstate nanoparticles decorated phosphorus-sulphur co-doped graphene nanosheets with extended voltage. Chemical Engineering Journal, v. 371, p. 679-692, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.100.
[27] ZAFAR, K. et al. Quantification of tramadol and serotonin by cobalt nickel tungstate in real biological samples to evaluate the effect of analgesic drugs on neurotransmitters. Scientific Reports, v. 13, 10239, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-37053-9.
[28] SRIRAPU, V. K. V. P. et al. Nanosized CoWO4 and NiWO4 as efficient oxygen-evolving electrocatalysts. Electrochimica Acta, v. 209, p. 75-84, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.042.
[29] HE, G. et al. One pot synthesis of nickel foam supported self-assembly of NiWO4 and CoWO4 nanostructures that act as high performance electrochemical capacitor electrodes. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 27, p. 14272-14278, 2015. DOI: 10.1039/C5TA01598G.
[30] NADERI, H. R. et al. Decoration of nitrogen-doped reduced graphene oxide with cobalt tungstate nanoparticles for use in high-performance supercapacitors. Applied Surface Science, v. 423, p. 1025-1034, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.239.
[31] MANCHEVA, M. N. et al. Direct Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline NiWO4. The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 3, p. 1101-1104, 2007. DOI: 10.1021/jp065071k.
[32] ANJU, V. S.; HAREENDRAKRISHNAKUMAR, H.; SANDHYARANI, N. Electronic Structure Engineering of Bimetallic Wolframites: Synergistic Ni-Doped and Ag-Decorated Cobalt Tungstate Nanoparticles for Bifunctional Oxygen Electrocatalysis. ACS Applied Nano Materials, v. 9, n. 26, p. 12324-12336, 2026. DOI: 10.1021/acsanm.6c01217.
[33] SILVA, M. V. et al. Synthesis of NiMoO4 ceramics by proteic sol-gel method and investigation of their catalytic properties. Materials Chemistry and Physics, v. 262, 124301, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124301.
[34] DA SILVA, M. V. et al. Influence of temperature on the structural and color properties of nickel molybdates. Materials Research Bulletin, v. 121, 110619, 2020. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.110619.

[35] HE, Z. et al. Monolithic-structured nickel silicide electrocatalyst for bifunctionally efficient overall water splitting. Applied Catalysis B: Environmental, v. 342, p. 123386, 2024. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123386.
[36] NAN, H. et al. Inducing the cocktail effect in yolk-shell high-entropy oxides for improved electrochemical applications. Chemical Engineering Journal, v. 452, p. 139501, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139501.
[37] NGUYEN, T. X. et al. Self-Reconstruction of High Entropy Sulfide for High-Performance OER. Advanced Functional Materials, v. 31, 2021. DOI: 10.1002/adfm.202106229.

Anexos



Figura 1. Padrões de difração de raios X do sistema NiCoWO4 sintetizado utilizando chia como agente complexante e calcinado a 500, 550 e 650 C, com comparação aos padrões de referência de NiWO4 (ICSD 016685) e WO3 (ICSD 001620).



Figura 2. Padrões de difração de raios X do sistema NiCoWO4 sintetizado utilizando Glucomanana como agente complexante e calcinado a 500, 550 e 650 C, com comparação aos padrões de referência de NiWO4 (ICSD 016685) e WO3 (ICSD 001620).



Figura 3. Micrografias de MEV do NiCo-WO4 sintetizado utilizando chia como agente complexante e calcinado a 650 C: (a,b) imagens em diferentes ampliações e (c) mapeamento elementar por EDS de W, O, Co e Ni.



Figura 4. Micrografias de MEV do NiCo-WO4 sintetizado utilizando glucomanana como agente complexante e calcinado a 650 C: (a,b) imagens em diferentes ampliações e (c) mapeamento elementar por EDS de W, O, Co e Ni.



Figura 5. Espectros FTIR do tungstato misto NiCo-WO4 sintetizado pelo método sol-gel usando chia a 650 C.



Figura 6. Espectro Raman da amostra NiCoWO4 obtida pelo método sol-gel assistido por glucomanano e calcinada a 650 C, evidenciando os modos vibracionais característicos associados à estrutura monoclínica do tipo wolframita.



Figura 7. Caracterização eletroquímica do NiCoWO4-Gluco-650 C para OER: (a) curva LSV; (b) sobrepotencial em diferentes densidades de corrente; (c-d) determinação da Cdl por voltametria cíclica; (e) curva de Tafel; e (f) espectroscopia de impedância.

CÓDIGO: ET0697

AUTOR: ISABELLA QUIRINO DE FRANCA

ORIENTADOR: FRANCISCO HILARIO REGO BEZERRA

TÍTULO: Silicificação Hidrotermal em Escala Microscópica em uma Unidade Carbonática Falhada, Bacia Potiguar, Brasil

Resumo

Este estudo investiga a silicificação hidrotermal em microescala no sistema de falha transcorrente de Afonso Bezerra, Bacia Potiguar, nordeste do Brasil. A falha, que afeta carbonatos do Turoniano-Campaniano, exibe múltiplos episódios de brechação hidráulica associados à migração de fluidos ricos em sílica a partir de uma unidade siliciclástica subjacente e do embasamento cristalino. A análise petrográfica de 30 amostras revela duas fases distintas de silicificação: uma fase inicial de substituição pervasiva da matriz carbonática por sílica criptocristalina, seguida por uma fase posterior de calcedônia que preenche fraturas e sobrepõe a matriz anterior. O núcleo da falha apresenta intensa silicificação e brechação, incluindo extraclastos angulares de quartzo e fragmentos de calcedônia, o que indica múltiplos episódios de cataclase e cimentação por sílica. A zona de dano exibe uma diminuição progressiva na alteração, com oóides, bioclastos e matriz micrítica parcialmente silicificados, juntamente com dolomitização localizada. As rochas hospedeiras primárias permanecem intocadas pela silicificação e brechação. O estudo demonstra que este processo hidrotermal controlado por falha altera drasticamente a mineralogia e a textura dos carbonatos, impactando significativamente a qualidade do reservatório.

Palavras-chave: Silicificação hidrotermal; Calcários; Zona de falha.

TITLE: Hydrothermal Silicification at the Microscale in a Faulted Carbonate Unit, Potiguar Basin, Brazil

Abstract

This study investigates the microscale hydrothermal silicification within the Afonso Bezerra strike-slip fault system, Potiguar Basin, northeastern Brazil. The fault, affecting Turonian-Campanian carbonates, exhibits multiple episodes of hydraulic brecciation linked to Si-rich fluid migration from an underlying siliciclastic unit and the crystalline basement. Petrographic analysis of 30 samples reveals two distinct silicification phases: an initial pervasive replacement of the carbonate matrix by cryptocrystalline silica, followed by a later phase of chalcedony that fills fractures and overprints the earlier

matrix. The fault core shows intense silicification and brecciation, including angular extraclasts of quartz and chalcedony fragments, which indicates multiple episodes of cataclasis and silica cementation. The damage zone displays a progressive decrease in alteration, with partially silicified ooids, bioclasts, and a micritic matrix, alongside localized dolomitization. Pristine host rocks are unaffected by silicification and brecciation. The study shows that this fault-controlled hydrothermal process drastically alters carbonate mineralogy and texture, significantly impacting reservoir quality.

Keywords: Hydrothermal silicification; Limestones; Fault zone.

Introdução

Em bacias sedimentares, a sílica (SiO2) é considerada uma das principais responsáveis pela cimentação das rochas (Ngwenya et al., 2000). A silicificação é um processo diagenético responsável por alterar a textura e mineralogia das rochas afetadas a partir da percolação de fluidos ricos em sílica, podendo substituir a matriz da rocha fonte (Packard et al., 2001 You et al., 2018; Pisani et al., 2022, 2023). Em calcários, por exemplo, a silicificação substitui os minerais de composição carbonática (calcita e dolomita) por quartzo, calcedônia e/ou sílica criptocristalina (You et al., 2018; Menezes et al., 2019). A ocorrência desse processo em rochas carbonáticas implica alterações significativas na qualidade de um reservatório petrolífero, especialmente em cenários estruturais complexos, em que as rochas são afetadas por falhas (e.g., Dewever et al., 2013).

Uma zona de falha e fraturas associadas, a depender da sua arquitetura e propriedades petrofísicas, podem atuar como um conduto preferencial para a migração ascendente e circulação de fluidos hidrotermais ricos em sílica (Gudmundsson, 2001; Menezes et al., 2019; Berio et al., 2025). Normalmente, uma zona de falha apresenta dois principais constituintes: um núcleo da falha, comumente estreito, cercado por uma zona de dano (Brunh et al., 1994; Evans et al., 1997; Berio et al., 2025). Trabalhos anteriores demonstram que há uma variação na mineralogia das rochas carbonáticas afetadas pela silicificação que ocorre de maneira transversal à falha, ou seja, partindo do núcleo em direção à zona de dano (e.g., Menezes et al., 2019; Berio et al., 2025).

Ainda que o processo de silicificação associado à zonas de falha em reservatórios carbonáticos tenha sido o foco de muitos estudos (Philips, 1972; Sibson, 1981, 1990; Almeida et al., 2000; Packard et al., 2001; Davies e Smith, 2006; Caine et al., 2010; Dong et al., 2018; You et al., 2018; Bezerra et al., 2021), as mudanças na mineralogia das rochas fonte em escala microscópica permanecem pouco investigadas.

Nesse contexto, o presente trabalho busca compreender os efeitos da silicificação em uma unidade carbonática afetada por uma falha na Bacia Potiguar, estudando as alterações na mineralogia das rochas, partindo do núcleo da falha até alcançar uma zona sã.

A Bacia Potiguar, localizada na porção nordeste da margem equatorial brasileira, teve origem no início do Cretáceo como parte de um sistema rifte que se formou a partir da ruptura do supercontinente Pangea, resultando na abertura do Oceano Atlântico Sul (Matos, 1992; De Castro et al., 2012). A arquitetura da bacia é marcada por grabens e horsts internos, que são definidos por falhas com orientação NE-SW e NW-SE (Bertani et al., 1990).

A sedimentação da bacia pode ser descrita em 3 principais sequências: Rifte, Transicional e Pós-Rifte. A sequência Pós-Rifte é constituída pelas formações Açu e Jandaíra, sendo esta última o objeto de estudo do presente trabalho.

A área de estudo compreenderochas calcárias da Formação Jandaíra, uma unidade carbonática de idade Turoniana-Campaniana afetada pelo sistema de falhas Afonso Bezerra, na Bacia Potiguar (figura 1A, B). A falha apresenta orientação NW-SE e múltiplos eventos de cataclase, gerando brechas hidráulicas (Bezerra et al., 2009). Há também intensa silicificação controlada pela falha, com corpos silicificados que encontram-se alinhados paralelamente aos segmentos principais da estrutura e apresentam variações no grau de silicificação que ocorrem ao longo da zona de falha (Menezes et al., 2019). O estudo deste contexto pode auxiliar na construção de modelos preditivos de reservatórios análogos.

Metodologia

O estudo foi conduzido a partir de um extenso trabalho de campo, realizado na área de influência do Sistema de Falhas Afonso Bezerra, Bacia Potiguar. Nesta etapa, foram coletadas amostras na zona de falha e fora dela. Essa estratégia permitiu averiguar a variação transversal da silicificação hidrotermal, partindo do núcleo da falha em direção a zona de dano, até chegar nos carbonatos preservados da Formação Jandaíra.

No total, 30 amostras foram submetidas à preparação de seções delgadas (lâminas petrográficas) com a espessura padrão de 30 µm. As lâminas foram impregnadas com resina azul para facilitar a identificação de poros (vugs) e microfraturamento.

A análise microscópica foi realizada utilizando um microscópio petrográfico de luz transmitida Olympus BX53M, equipado com câmera digital de alta resolução para a documentação microfotográfica. A investigação petrográfica foi conduzida sob luz plana-polarizada (PPL) e luz polarizada cruzada (XPL), com o objetivo de identificar a mineralogia, caracterizar a textura e microestruturas e estabelecer uma sequência temporal dos eventos de precipitação de sílica e eventos de cataclase (reativação da falha).

Os dados petrográficos foram organizados em perfis transversais à zona de falha, correlacionando a distância do núcleo da falha com o grau de silicificação, a intensidade de brechação e a preservação da textura original. Esta integração permitiu a reconstrução de um modelo conceitual do processo de silicificação hidrotermal em microescala e sua relação com a evolução tectônica do sistema de falhas.

Resultados e Discussões

A análise petrográfica das 30 lâminas delgadas permitiu caracterizar a variação transversal dos processos de silicificação e brechação desde o núcleo da falha até os carbonatos não afetados.

3.1. Núcleo da Zona de Falha

As amostras coletadas no núcleo da zona de falha apresentam o mais alto grau de alteração hidrotermal. A rocha carbonática original é completamente substituída por sílica, exibindo uma intensa brechação hidráulica e dinâmica (figura 2). Foram identificadas pelo menos duas fases distintas de silicificação: a fase de substituição, em que a matriz da rocha fonte é completamente substituída por sílica criptocristalina, sem deixar vestígios da textura primária; e a fase de preenchimento, caracterizada pelo preenchimento de microfraturas e vugs por calcedônia e quartzo, formando veios que cortam a matriz de sílica criptocristalina da primeira fase (figura 3).

Observou-se a presença de extraclastos angulares de quartzo e fragmentos de calcedônia, resultantes da ruptura da primeira fase de silicificação, indicando múltiplos episódios de fraturamento (cataclase) e cimentação (figura 4).

3.2. Zona de Dano

Em direção à zona de dano, observa-se uma diminuição gradativa na intensidade da silicificação, resultando na melhor preservação da mineralogia e texturas sedimentares primárias. Os oólitos e bioclastos encontram-se parcialmente silicificados, assim como a matriz micrítica, preservando em parte sua morfologia original (figura 5). Em direção ao fim da zona de dano foi identificado, também, um processo de dolomitização, possivelmente favorecido pela percolação de fluidos hidrotermais.

3.3. Carbonatos preservados

As amostras coletadas nas áreas fora da influência da zona de dano não apresentam evidências de silicificação ou brechação. A textura primária é bem preservada, com a presença de foraminíferos, algas e oólitos não silicificados em uma matriz micrítica (figura 6).

DISCUSSÕES

Os resultados demonstram um claro controle estrutural na distribuição da alteração hidrotermal, diretamente associados à evolução do Sistema de Falhas Afonso Bezerra.

4.1. Evolução Hidrotermal

A sequência identificada, com uma fase inicial de substituição seguida por múltiplas fases de fraturamento e preenchimento, é típica de sistemas hidrotermais associados a zonas de falha ativas (Packard et al., 2001; Davies e Smith Jr., 2006; Dong et al., 2018; Bezerra et al., 2021). A primeira fase de substituição por sílica criptocristalina sugere precipitação a partir de fluidos supersaturados em condições de baixa taxa de nucleação, possivelmente em um regime hidrotermal inicial. A segunda fase, com precipitação de calcedônia em fraturas, indica realimentação do sistema por novos pulsos hidrotermais, frequentemente desencadeados por reativações da falha.

4.2. Controle na Qualidade do Reservatório

O processo de silicificação hidrotermal tem um impacto duplo na qualidade do reservatório: redução da porosidade no núcleo da falha, resultante da intensa cimentação e recristalização, que excluem a porosidade primária; e a criação/conexão de porosidade na zona de dano, já que a silicificação parcial e a dolomitização podem criar porosidade secundária através da dissolução preferencial de fases menos estáveis.

4.3. Proveniência dos Fluidos

A associação entre a brechação hidráulica e a migração ascendente de fluidos ricos em sílica corrobora a hipótese de que os fluidos são derivados da unidade siliciclástica subjacente à Formação Jandaíra e/ou do embasamento cristalino, como descrito por Menezes et al (2019). A falha atuou como um conduto, permitindo a ascensão desses fluidos até a unidade carbonática.

Conclusão

A análise integrada de dados petrográficos e microestruturais ao longo do gradiente de deformação do Sistema de Falhas Afonso Bezerra permitiu estabelecer as seguintes conclusões:

A zona de falha atua como um conduíte preferencial para a migração de fluidos hidrotermais. Foi demonstrado um controle estrutural fundamental na distribuição dos processos diagenéticos, com um gradiente bem definido de alteração que varia da silicificação completa e brechação intensa no núcleo da falha para a preservação das texturas primárias nas rochas não afetadas.

A sequência paragenética, caracterizada por uma fase inicial de substituição por sílica criptocristalina, seguida por múltiplas gerações de fraturas preenchidas por calcedônia, registra uma história complexa de ciclos de deformação e cimentação. Cada pulso hidrotermal subsequente foi provavelmente desencadeado por um novo episódio de ruptura, permitindo a ascensão de novos fluidos.

O efeito da silicificação hidrotermal na qualidade do reservatório é fundamentalmente heterogêneo antagônico. No núcleo da falha, a intensa cimentação e recristalização resultam em uma zona selante, com baixa porosidade e permeabilidade. Em contraste, na zona de dano, a alteração parcial e a rede de microfraturas podem, em conjunto, criar e conectar porosidade secundária.

Os resultados sustentam um modelo em que o Sistema de Falhas Afonso Bezerra canalizou fluidos ricos em sílica, provenientes de unidades mais profundas, que promoveu um metassomatismo da sequência carbonática. Este estudo salienta a importância da caracterização em microescala de zonas de falha para a previsão da qualidade de reservatório em análogos de subsuperfície, uma vez que a arquitetura interna

da falha controla a conectividade de fluidos e a heterogeneidade das propriedades petrofísicas.

Referências

Berio, L. R., et al. "Hydrothermal silicification and active extensional faulting: Insights from the Kornos-Aghios Ioannis fault, Lemnos Island, Greece." Geological Society of America Bulletin (2025).

Bertani, Renato Tadeu, Iran Garcia da Costa, and Renato Marcos Darros de Matos. "Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar." Origem e evoluçao de bacias sedimentares. Rio de Janeiro, PETROBRAS (1990): 291-301.

Bezerra, Francisco H., et al. "Hydrothermal silicification in the intraplate Samambaia seismogenic fault, Brazil: Implications for fault loss of cohesion and healing in rifted crust." Tectonophysics 815 (2021): 229002.

Bezerra, Francisco Hilário Rego, et al. Nota explicativa da folha Macau, SB. 24-XD-II. CPRM, 2009.

Bruhn, Ronald L., et al. "Fracturing and hydrothermal alteration in normal fault zones." Pure and applied geophysics 142.3 (1994): 609-644.

Caine, Jonathan Saul, Ronald L. Bruhn, and Craig B. Forster. "Internal structure, fault rocks, and inferences regarding deformation, fluid flow, and mineralization in the seismogenic Stillwater normal fault, Dixie Valley, Nevada." Journal of Structural Geology 32.11 (2010): 1576-1589.

Davies, Graham R., and Langhorne B. Smith Jr. "Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview." AAPG bulletin 90.11 (2006): 1641-1690.

de Almeida, Fernando Flávio Marques, Benjamim Bley de Brito Neves, and Celso Dal Re Carneiro. "The origin and evolution of the South American Platform." Earth-Science Reviews 50.1-2 (2000): 77-111.

De Castro, David Lopes, et al. "Influence of Neoproterozoic tectonic fabric on the origin of the Potiguar Basin, northeastern Brazil and its links with West Africa based on gravity and magnetic data." Journal of Geodynamics 54 (2012): 29-42.

de Matos, Renato M. Darros. "The northeast Brazilian rift system." Tectonics 11.4 (1992): 766-791.

Dewever, B., Swennen, R., & Breesch, L. (2013). Fluid flow compartmentalization in the Sicilian fold and thrust belt: Implications for the regional aqueous fluid flow and oil migration history. Tectonophysics, 591, 194-209.

Dong, Shaofeng, et al. "Intense silicification of Ordovician carbonates in the Tarim Basin: Constraints from fluid inclusion Rb–Sr isotope dating and geochemistry of quartz." Terra Nova 30.6 (2018): 406-413.

Evans, James P., Craig B. Forster, and James V. Goddard. "Permeability of fault-related rocks, and implications for hydraulic structure of fault zones." Journal of structural Geology 19.11 (1997): 1393-1404.

Gudmundsson, A. "Fluid overpressure and flow in fault zones: field measurements and models."

Tectonophysics 336.1-4 (2001): 183-197.

Menezes, Cristiane P., et al. "Hydrothermal silicification along faults affecting carbonate-sandstone units and its impact on reservoir quality, Potiguar Basin, Brazil." Marine and Petroleum Geology 110 (2019): 198-217.

Ngwenya, B. T., et al. "Experimental constraints on the diagenetic self-sealing capacity of faults in high porosity rocks." Earth and Planetary Science Letters 183.1-2 (2000): 187-199.

Packard, Jeffrey J., et al. "A Devonian hydrothermal chert reservoir: the 225 bcf Parkland field, British Columbia, Canada." AAPG bulletin 85.1 (2001): 51-84.

Phillips, William John. "Hydraulic fracturing and mineralization." Journal of the Geological Society 128.4 (1972): 337-359.

Pisani, Luca, et al. "Hydrothermal silicification and hypogene dissolution of an exhumed Neoproterozoic carbonate sequence in Brazil: Insights from fluid inclusion microthermometry and silicon-oxygen isotopes." Basin Research 35.3 (2023): 1102-1127.

Pisani, Luca, et al. "Silicification, flow pathways, and deep-seated hypogene dissolution controlled by structural and stratigraphic variability in a carbonate-siliciclastic sequence (Brazil)." Marine and Petroleum Geology 139 (2022): 105611.

Sibson, Richard H. "Conditions for fault-valve behaviour." Geological Society, London, Special Publications 54.1 (1990): 15-28.

Sibson, Richard H. "Fluid flow accompanying faulting: field evidence and models." Earthquake prediction: an international review 4 (1981): 593-603.

You, Donghua, et al. "Characteristics and formation mechanisms of silicified carbonate reservoirs in well SN4 of the Tarim Basin." Energy Exploration & Exploitation 36.4 (2018): 820-849.

Anexos



Figura 1: (A) Localização da Área de Estudo. (B) Mapa geológico da porção central da Bacia Potiguar, incluindo os segmentos principais da Falha Afonso Bezerra (Menezes et al., 2019).



Figura 2: Substituição da matriz da rocha fonte por sílica criptocristalina (PPL)



Figura 3: Fraturas preenchidas por calcedônia, cortando uma matriz de sílica criptocristalina em uma rocha completamente silicificada (XPL).



Figura 4: Extraclastos de quartzo e vugs preenchidos por calcedônia envoltos por uma matriz silicificada (XPL).



Figura 5: Bioclastos parcialmente silicificados em uma matriz micrítica também parcialmente silicificada (XPL).



Figura 6: Calcário sem efeitos de cataclase ou silicificação, apresentando gastrópodes e miliolídios (PPL).

CÓDIGO: ET0717

AUTOR: JULIO CESAR DANTAS

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Síntese de Chalconas Bioativas: Estudo de Citotoxicidade e Inibição de Candidas

Resumo

As infecções fúngicas e o câncer representam importantes desafios à saúde pública, impulsionando a busca por novas substâncias com potencial terapêutico. Nesse contexto, as chalconas constituem uma classe de compostos de interesse devido à diversidade de atividades biológicas descritas. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar quatro derivados de chalconas, além de avaliar suas atividades antifúngica e citotóxica in vitro. Os compostos foram obtidos por condensação aldólica de Claisen-Schmidt, com rendimentos entre 21 e 93%, e caracterizados por RMN de ^{1}H e ponto de fusão. A atividade antifúngica foi investigada frente a diferentes espécies e cepas de Candida, incluindo Candida auris, enquanto a citotoxicidade foi avaliada em diferentes linhagens de células tumorais. Todas as chalconas apresentaram atividade contra pelo menos uma cepa fúngica, e três demonstraram atividade frente à linhagem de carcinoma colorretal HCT-116. Entre os compostos avaliados, o derivado fluorado apresentou os resultados mais expressivos, tanto contra C. auris CBS 10913 quanto frente à HCT-116. Os resultados obtidos evidenciam o potencial biológico das chalconas e incentivam a investigação de novos derivados visando à obtenção de compostos com maior atividade.

Palavras-chave: Chalconas. Candida auris. Citotoxicidade. Atividade antifúngica.

TITLE: Synthesis of Bioactive Chalcones: Study of Cytotoxicity and Inhibition of Candida Species

Abstract

Fungal infections and cancer represent major public health challenges, driving the search for new substances with therapeutic potential. In this context, chalcones

constitute a class of compounds of interest due to their diverse biological activities. This study aimed to synthesize and characterize four chalcone derivatives and evaluate their in vitro antifungal and cytotoxic activities. The compounds were obtained through Claisen–Schmidt aldol condensation, with yields ranging from 21% to 93%, and characterized by ^{1}H NMR and melting point determination. Antifungal activity was investigated against different Candida species and strains, including Candida auris, while cytotoxicity was evaluated against different tumor cell lines. All chalcones showed activity against at least one fungal strain, and three exhibited activity against the HCT-116 colorectal carcinoma cell line. Among the evaluated compounds, the fluorinated derivative showed the most significant results, both against C. auris CBS 10913 and HCT-116. These findings demonstrate the biological potential of chalcones and encourage further investigation of new derivatives aimed at obtaining compounds with enhanced activity.

Keywords: Chalcones. Candida auris. Cytotoxicity. Antifungal activity.

Introdução

Os fungos constituem um grupo diverso de organismos amplamente distribuídos no ambiente e de grande importância ecológica, econômica e biotecnológica (Case, 2025). Embora a maioria das espécies seja inofensiva ao ser humano, algumas podem integrar a microbiota humana ou atuar como patógenos oportunistas e primários, causando infecções que variam desde micoses superficiais até doenças invasivas potencialmente fatais, especialmente em indivíduos imunocomprometidos (Fisher,2020; Case, 2025).

Nos últimos anos, observa-se um aumento significativo na incidência de infecções fúngicas, acompanhado pelo crescimento da resistência aos fármacos disponíveis. Esse cenário tornou-se um grave desafio de saúde pública global, decorrente tanto da perda de suscetibilidade em espécies historicamente sensíveis quanto do surgimento de cepas multirresistentes a diferentes clases de antifúngicos (Fisher, 2022).

Diante desse contexto, recentemente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou, em 2022, um alerta sobre infecções fúngicas ameaçadoras, classificando um total de 19 espécies de fungos como patógenos prioritários para pesquisa estratégica, desenvolvimento e ações de saúde pública.

A relevância clínica das infecções fúngicas é refletida em seu elevado impacto epidemiológico. Estima-se que, a cada ano, mais de 150 milhões de casos de infecções fúngicas graves ocorram em todo o mundo, sendo responsáveis por aproximadamente 1,7 milhão de óbitos, evidenciando a necessidade urgente de estratégias voltadas ao diagnóstico, tratamento e desenvolvimento de novos agentes antifúngicos. (Osset-Trénor, 2023).

Um patógeno que surgiu nos últimos anos e que, em 2022, foi classificado pela OMS como um fungo de prioridade crítica é o Candida auris (Pallotta et al., 2023). Essa espécie apresenta elevada resistência a diferentes classes de antifúngicos comumente

empregados no tratamento de infecções fúngicas, representando uma grave ameaça à saúde humana (Frías-De-León, 2020).

Paralelamente às infecções fúngicas, o câncer permanece como um dos principais desafios de saúde pública mundial, apresentando elevada incidência e mortalidade. Em 2024, foram estimados cerca de 20,6 milhões de novos casos e 9,8 milhões de óbitos decorrentes da doença em todo o mundo (Sung, 2026).

Dentre as classes de moléculas que apresentam promissora atividade antifúngica e anticâncer, estão as chalconas (Gaonkar, 2017; Ouyang, 2021). As chalconas ((E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ona) pertencem à família dos flavonóides, podendo ser de ocorrência natural ou sintética e têm uma estrutura de dois anéis aromáticos ligados por um sistema carbonílico α,β-insaturado de três carbonos (Elkanzi,2022). Essa classe de compostos possui diversas propriedades bioativas, incluindo atividades anti-inflamatórias (Nowakowska, 2006), antimicrobianas (Narwal, 2021), antifúngicas (Sharma, 2025), antioxidantes (Kaundal, 2022), antitumorais (San-Martin, 2015) e anticancerígenas (Desgupta, 2026). Diante disso, derivados de chalconas têm demonstrado atividade citotóxica frente a diferentes linhagens de células tumorais, evidenciando o potencial dessa classe de compostos na investigação de novos agentes terapêuticos (Hermenegildo, 2025; Go; Wu; Liu, 2005).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de quatro diferentes derivados de chalconas bem como a avaliação de sua atividade antifúngica frente a diferentes cepas de Candidas, e avaliação citotóxica contra diferentes tipos de câncer, por meio de abordagens in vitro.

Metodologia

Sínteses das Chalconas

Inicialmente, foram sintetizadas quatro chalconas, obtidas através de uma condensação aldólica de Claisen Schmidt utilizando uma acetofenona e um aldeído. Todas as sínteses foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD) usando luz ultravioleta (Nielsen, 2011), Esquema 1.

A metodologia consistiu da adição do respectivo aldeído a um balão monotubulidado de 50 mL, e em seguida da acetofenona, juntamente com uma solução hidroetanólica, e posteriormente ocorreu a adição do hidróxido de sódio. Os respectivos valores estão sumariados na Tabela 1.

Ensaios de susceptibilidade antifúngica

Os ensaios antifúngico ocorreu no laboratório coordenado pelo professor Dr. Rafael Wesley Bastos, da UFRN. O teste de suscetibilidade antifúngica ocorreu pelo método de microdiluição em caldo, com o objetivo de verificar se as amostras apresentavam

concentrações inibitórias mínimas (CIMs) para inibição de fungos leveduriformes, seguindo e adaptando as recomendações do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2017).

Foram testados 12 isolados divididos em 8 espécies fúngicas (Candida parapsilosis ATCC 22019, C. albicans ATCC 90029, C. glabrata ATCC 2001, C. krusei CA04, C.auris CBS 10913, C. auris 467/15, C. albicans ATCC 10231, C. auris 136/18.

As placas foram incubadas a 35 °C, e as CIMs foram determinadas após 24 h por avaliação visual da turbidez, de acordo com o protocolo do CLSI. Para todas as amostras, a CIM foi definida como a menor concentração do fármaco capaz de produzir uma redução de 100% no crescimento fúngico em comparação ao controle de crescimento sem amostra.

Ensaios de citotoxicidade in vitro

Os ensaios de citotoxicidade ocorreram no Laboratório de Oncologia Experimental, LOE, coordenado pela professora Dra. Claudia do Ó Pessoa. A citotoxicidade in vitro foi avaliada pelo método do MTT em seis linhagens tumorais (HCT-116, PC-3, SNB-19, A549, MOLM-13 e OCI-AML-03). As células foram cultivadas em meio RPMI suplementado e mantidas a 37 °C, em atmosfera de 5% de CO_2. As amostras, preparadas em DMSO (10 mM), foram inicialmente avaliadas a 50 µM por 72 h. Após adição do MTT e incubação, a absorbância foi determinada a 595 nm para cálculo da inibição do crescimento celular (Mossman, 1983 e Riss, 20116).

As amostras que apresentaram ≥75% de inibição foram submetidas à determinação da IC_{50}, utilizando concentrações de 50 a 0,39 µM, em triplicata e em três experimentos independentes. Os valores de IC_{50} foram obtidos por regressão não linear utilizando o GraphPad Prism 8.01.

Resultados e Discussões

As reações ocorreram com rendimentos que variaram de moderados a bons, os resultados estão sumariados na tabela 2. Após serem obtidas, os produtos foram identificados por Ressonância Magnética Nuclear 1H (300 MHz), em CDCl3 e pontos de fusão (PF), e confrontados com a literatura.

Após verificar os resultados dos ensaios biológicos (Tabela 3), pode-se constatar que as chalconas apresentam atividade relevante frente a inibição de fungos leveduriformes do tipo Candida, e atividade biológica frente ao carcinoma colorretal (HTC-116) e não apresentando atividade frente a Próstata Não-Andrógeno e Não-PSA (A549), Glioblastoma Infantil (SNB-19) e Adenocarcinoma de Pulmão de Não-Pequenas Células (A549).

Diante dos resultados supracitados, percebemos que para os ensaios frente a linhagens tumorais todas as chalconas apresentaram atividade frente ao carcinoma colorretal, com exceção do produto 3d que não foi ativo nas condições testadas. A chalcona com um flúor substituído por um átomo de flúor na posição 4, apresentou o menor valor de IC50, 2,23±1,1. Já para os ensaios frente a Candidas, pode-se perceber que todas elas apresentaram pelo menos uma atividade frente a uma cepa. Levando em consideração que o ponto de corte foi de 100% (CIM100), a Candida auris CBS 10913, foi a mais sensível dentre todas as Candidas testadas, sendo a chalcona que a mesmas chalcona, 3c, foi também a mais ativa 8 µg/mL.

Conclusão

Diante dos resultados expostos, pode-se concluir que a síntese de chalconas tem sua importância e é um caminho promissor para o desenvolvimento de novos produtos que nos auxiliem no combate de fungos do gênero Candida, bem como no tratamento de determinados tipos de câncer. Embora os resultados iniciais não sejam os melhores possíveis, ele nos encoraja a propor novas moléculas e novos sistemas para aumentar a atividade biológica.

Agradecimentos

Este estudo só foi possível graças a colaboração com o professor Dr. Rafael Wesley, lotado no centro de Biociências, a Dra. Thais Lima Brito e a professora Cláudia do Ó Pessoa coordenadora do projeto INCT T-BIO2. Aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq.

Referências

[1] CASE, N. T.; GURR, S.; FISHER, M. C. et al. Fungal impacts on Earth's ecosystems. Nature, v. 638, p. 49–57, 2025. DOI:https://doi.org/10.1038/s41586-024-08419-4.

[2] CLSI. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), 2017. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts; approved standard—third edition. CLSI document M27-A3. Clinical and Laboratory Standards Institute, Wayne, PA.

[3] DASGUPTA, A.; RAJESH, R.; DAS, P. K.; MATADA, G. S. P.; DHIWAR, P.; PAIK, A. Medicinal chemistry perspective of chalcone derivatives as anticancer agents: synthetic strategy, biological activity, and structure-activity relationship. Molecular

Diversity, v. 30, p. 4975–5015, 2026. DOI:https://doi.org/10.1007/s11030-025-11434-w.

[4] ELKANZI, N. A. A.; HRICHI, H.; ALOLAYAN, R. A.; DERAFA, W.; ZAHOU, F.; BAKR, R. Synthesis of chalcones derivatives and their biological activities: a review. ACS Omega, v. 7, p. 27769–27786, 2022. DOI:https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01779.

[5] FISHER, M. C.; ALASTRUEY-IZQUIERDO, A.; BERMAN, J. et al. Tackling the emerging threat of antifungal resistance to human health. Nature Reviews Microbiology, v. 20, p. 557–571, 2022. DOI:https://doi.org/10.1038/s41579-022-00720-1.

[6] FISHER, M. C.; GURR, S. J.; CUOMO, C. A. et al. Threats posed by the fungal kingdom to humans, wildlife, and agriculture. mBio, v. 11, 2020. DOI:https://doi.org/10.1128/mbio.00449-20.

[7] FRÍAS-DE-LEÓN, M. G.; HERNÁNDEZ-CASTRO, R.; VITE-GARÍN, T.; ARENAS, R.; BONIFAZ, A.; CASTAÑÓN-OLIVARES, L.; ACOSTA-ALTAMIRANO, G.; MARTÍNEZ-HERRERA, E. Antifungal resistance in Candida auris: molecular determinants. Antibiotics, v. 9, p. 568, 2020. DOI:https://doi.org/10.3390/antibiotics9090568.

[8] GAONKAR, S. L.; VIGNESH, U. N. Synthesis and pharmacological properties of chalcones: a review. Research on Chemical Intermediates, v. 43, n. 11, p. 6043–6077, 2017. DOI:https://doi.org/10.1007/s11164-017-2977-5.

[9] GO, M. L.; WU, X.; LIU, X. L. Chalcones: An Update on Cytotoxic and Chemoprotective Properties. Current Medicinal Chemistry, v. 12, n. 4, p. 483-499, 2005.12 DOI: https://doi.org/10.2174/0929867053363153

[10] HERMENEGILDO, Aline Mol et al. Design and Synthesis of Novel Chalcone Derivatives Targeting Bladder and Liver Cancer: Cytotoxicity Evaluation and Preliminary Mechanistic Studies. ACS Omega, [s. l.], v. 10, p. 60612-60626, 2025. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.5c08480

[11] KAUNDAL, V.; SINGH, D.; VIPASHA, V.; DEVI, A.; JINDAL, S.; ANKALGI, A.; GOYAL, K. A laconic review on chalcones: synthesis, antimicrobial and antioxidant activities. Asian Journal of Research in Pharmaceutical Sciences, 2022. DOI:https://doi.org/10.52711/2231-5659.2022.00005.

[12] MOSSMAN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival:application to proliferation and cytotoxicity assays. J. Immunol. Methods, 65: 55-63, 1983. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4

[13] NARWAL, S.; KUMAR, S.; VERMA, P. Synthesis and biological activity of new chalcone scaffolds as prospective antimicrobial agents. Research on Chemical Intermediates, v. 47, p. 1625–1641, 2021. DOI:https://doi.org/10.1007/s11164-020-04359-6.

[14] Nielsen AT; Houlihan WJ The Aldol Condensation. Org. React 2011, 16, 1–438. DOI: https://doi.org/10.1002/0471264180.or016.01

[15] ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. WHO fungal priority pathogens list to guide research, development and public health action. Geneva: World Health Organization, 2022. Disponível em:https://iris.who.int/server/api/core/bitstreams/69af4379-4f27-4ac4-8973-74d7b52af7bd/content. Acesso em: 1 ago. 2026.

[16] OSSET-TRÉNOR, P.; PASCUAL-AHUIR, A.; PROFT, M. Fungal drug response and antimicrobial resistance. Journal of Fungi, v. 9, p. 565, 2023. DOI:https://doi.org/10.3390/jof9050565.

[17] OUYANG, Yang et al. Chalcone Derivatives: Role in Anticancer Therapy. Biomolecules, v. 11, n. 6, p. 894, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.3390/biom11060894

[18] PALLOTTA, F.; VIALE, P.; BARCHIESI, F. Candida auris: the new fungal threat. Infezioni in Medicina, v. 31, n. 3, p. 323–328, 2023. DOI:https://doi.org/10.53854/liim-3103-6.

[19] RISS, T.L., MARAVEC, R.A., NILES, A.L., DUELLMAN, S., BENINK, H.A.,

WORZELLA, T.J. MINOR, L. Cell Viability Assays. In: Assay Guiadance Manual. Bethesda: Eli Lilly & Company and the National Center for Advancing Translational Sciences. Updated jul 1, 2016.

[20] SAN-MARTIN, A.; DONOSO, V.; LEIVA, S.; BACHO, M.; NUNEZ, S.; GUTIERREZ, M.; ROVIROSA, J.; BAILON-MOSCOSO, N.; CAMACHO, S. C.; AVILES, O. M.; CAZAR, M. E. Molecular docking studies of the antitumoral activity and characterization of new chalcone. Current Topics in Medicinal Chemistry, v. 15, n. 17, p. 1743–1749, 2015. DOI:https://doi.org/10.2174/1568026615666150427125033.

[21] SHARMA, J.; KUMARI, A.; KUMAR, A.; KUMAR, S.; VERMA, S. Synthesis, computational studies, and biological evaluation of chalcones as antifungal agents. Anti-Infective Agents, 2025. DOI:https://doi.org/10.2174/0122113525369092250309111235.

[22] SUNG, Hyuna; FILHO, Adalberto M.; LAVERSANNE, Mathieu; FERLAY, Jacques; SIEGEL, Rebecca L.; SOERJOMATARAM, Isabelle; JEMAL, Ahmedin; BRAY, Freddie. Global cancer statistics 2024: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 34 cancers in 186 countries. CA: A Cancer Journal for Clinicians, v. 76, n. 4, e70090, 2026. DOI: 10.3322/caac.70090.

Anexos



Esquema 1. Reação de condensação aldólica entre acetofenona e diversos benzaldeídos.



Tabela 1. Relação em mmol para formação de cada produto.



Tabela 2. Dados de RMN 1H dos produtos e pontos de fusão.



Tabela 3. Resultados de atividade biológica das chalconas frente a linhagens tumorais e fungos leveduriformes.

CÓDIGO: ET0725

AUTOR: FRANCIMARA CLEMENTINO DA SILVA SILVESTRE

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Desenvolviento e validação de algoritmos de autenticidade para identificação automática de bactérias em imagens digitais de amostras clínicas.

Resumo

Candida auris é um fungo que surgiu em 2009 como uma levedura multirresistente e se consolidou como uma ameaça aos serviços de saúde, se disseminando rapidamente por diversos países. Todavia, o surgimento de quatro clados diferentes do fungo em locais distintos alavancou diversas pesquisas sobre estudos filogenéticos. Neste trabalho, apresentamos uma técnica quimiométrica de autenticação de amostras, o algoritmo DD-SIMCA (Data-Driver Soft Independent Modelling of Class Analogy), combinado com a espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR), para a autenticidade dos quatro clados de Candida auris. O Clado I foi utilizado como amostras de treinamento utilizando métodos que alcançaram uma sensibilidade de 100%. As abordagens demostraram ser tecnologias eficazes de baixo custo para autenticação de clados da Candida auris.

Palavras-chave: Palavras-chave: DD-SIMCA, NIR, Candida auris.

TITLE: Estratégia Quimiométrica Baseada em DD-SIMCA e espectroscopia NIR na Autenticação de clados de Candida auris

Abstract

Candida auris is a fungus that emerged in 2009 as a multidrug-resistant yeast and has established itself as a threat to healthcare services, spreading rapidly across several countries. However, the emergence of four distinct Clades of the fungus in different locations spurred various studies on phylogenetic research. In this work, we present a chemometric technique for sample authentication, the DD-SIMCA (Data-Driven Soft Independent Modelling of Class Analogy) algorithm, combined with Near-Infrared (NIR) spectroscopy, for the authentication of the four Candida auris Clades. Clade I was used as training samples, and the methods achieved 100% sensitivity. The approaches proved to be effective, low-cost technologies for the authentication of Candida auris clades.

Keywords: Keywords: DD-SIMCA, NIR, Candida auris.

Introdução

Candida auris tem sido reconhecida como um patógeno fúngico emergente de grande importância clínica e epidemiológica, principalmente devido à sua vinculação com infecções invasivas. O aparecimento quase concomitante de linhagens geneticamente divergentes em distintas regiões do globo conferiu a essa espécie um caráter singular entre as leveduras de interesse médico, uma vez que sua propagação não se restringe à expansão local de uma única linhagem ancestral. Nesse contexto, a diferenciação entre clados assume papel central para a vigilância epidemiológica. (Lockhart et al., 2017). É fundamental destacar que a identificação de Candida auris ainda impõe dificuldades consideráveis em laboratórios clínicos de rotina. A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), que abrange aproximadamente o intervalo de 780 a 2500 nm, detecta absorções de baixa intensidade decorrentes de sobretons e combinações vibracionais de ligações químicas presentes em sistemas biológicos. Por essa razão, os espectros NIR de microrganismos podem veicular informações indiretas acerca da água intracelular e extracelular, de proteínas, lipídios de membrana, polissacarídeos, ácidos nucleicos e constituintes da parede celular. Todavia, essa informação raramente se manifesta em bandas isoladas, dado que ocorre intensa sobreposição espectral, além de interferências decorrentes de espalhamento e de fatores como condições de cultivo, concentração celular, grau de hidratação e protocolo de preparo da amostra. Diante desse panorama, a quimiometria desempenha papel indispensável. Técnicas multivariadas viabilizam a transformação de sinais espectrais de elevada dimensionalidade em modelos aptos a reconhecer padrões, atenuar ruído, identificar amostras atípicas e estimar o grau de pertencimento a determinadas classes. Dentre essas técnicas, o DD-SIMCA sobressai como método de modelagem de uma única classe, cujo princípio fundamental não reside em alocar todas as amostras a uma das categorias pré-definidas, mas sim em estabelecer uma região estatística de aceitação exclusiva para a classe modelada (Kucheryavskiy, 2024). O presente trabalho tem como objetivo examinar criticamente a aplicação da espectroscopia NIR aliada ao DD-SIMCA na autenticação dos clados de Candida auris, abordando os fundamentos espectroscópicos, as estratégias de pré-processamento, a construção e validação dos modelos e vantagens.

Metodologia

Foram utilizadas cepas de referência dos quatro clados de Candida auris. O Clado I (CBS 12766), Clado II (CBS 10913), Clado III (B11221/MYA-5002) e Clado IV (B11244/MYA-5003). Os isolados foram cultivados em ágar Sabouraud Dextrose a 37 °C por 72 h. Para cada clado, foram adquiridos 50 espectros NIR (cinco colônias por placa, 10 placas de cada clado), no intervalo de 900–2600 nm, em espectrômetro Arcspectro FT Rocket, modo reflectância difusa, resolução de 4 cm^{-1}, sem lavagem ou secagem prévia. Os espectros foram pré-processados. O conjunto do Clado I foi particionado em treino (70%) e teste (30%) pelo algoritmo de Kennard-Stone. O modelo DD-SIMCA foi construído com 3 componentes principais (α = 0,05; gamma = 0,01). Todo o tratamento quimiométrico foi executado no MATLAB R2024b com o pacote mdatools.

Resultados e Discussões

A análise detalhada do DD-SIMCA revelou os motivos de sua difusão em procedimentos de autenticação de amostras, abrangendo controle de qualidade, identificação de fraudes em alimentos (Oliveri; Rodionova; Pomerantsev, 2020), inspeção farmacêutica e, mais recentemente, distinção fenotípica de microrganismos. Seu traço conceitual distintivo, a dispensa de representação de todas as classes externas no conjunto de treinamento, mostrou-se adequado a domínios biológicos, nos quais a variabilidade inerente é extensa e de completa caracterização desafiadora. O critério de decisão do DD-SIMCA contrasta essencialmente com o de métodos multiclasse, em lugar de designar rótulos pré-definidos, o algoritmo verifica a conformidade estatística de cada amostra frente à classe modelada. Tal propriedade confere-lhe vantagem prática significativa, uma vez que classificadores multiclasse geralmente apresentam desempenho degradado ao se depararem com categorias ausentes no treinamento, enquanto o DD-SIMCA as descarta por incongruência estatística com a classe de referência. O formalismo matemático do método, assentado na integração da distância dos scores (h) com a distância ortogonal (q) para constituir a distância total (f), atestou a aptidão do algoritmo em detectar tanto flutuações no subespaço dos componentes principais quanto desvios residuais não apreendidos pelo modelo, conferindo-lhe robustez perante distintas fontes de variação. Os parâmetros alfas e gamma regulam o balanço entre sensibilidade e especificidade, com o alfa mais restritivo diminui falsos negativos, porém pode propiciar a aceitação indevida de amostras anômalas, em sentido contrário, restringe essa aceitação. A fixação de alfa = 0,05 e gamma = 0,01, frequente na literatura, promove padronização e comparabilidade entre estudos, conquanto a seleção ótima deva observar as especificidades de cada aplicação. Dentre as limitações apontadas, salientam-se a dependência da eficácia do pré-processamento e a exigência de um conjunto de treinamento que retrate fielmente a variabilidade da classe de referência. Não obstante, a versatilidade conceitual do DD-SIMCA, a dispensa de representação de classes externas, persiste como seu principal diferencial em relação a abordagens convencionais, sobretudo em contextos biológicos marcados por elevada variabilidade e conhecimento parcial.

Conclusão

Este estudo consolidou a compreensão dos alicerces teóricos e matemáticos do DD-SIMCA, bem como das etapas necessárias à sua construção e validação. Sua vantagem principal reside na estratégia de classe única, que elimina a exigência de representar categorias externas no treinamento, tornando-o apropriado a cenários de elevada variabilidade biológica ou instrumental. A avaliação dos parâmetros alfa e gamma e das figuras de mérito do modelo (sensibilidade e especificidade) reiterou a relevância de um delineamento metodológico criterioso. A aplicação experimental de dados espectroscópicos de amostras fúngicas atestou o potencial do DD-SIMCA como instrumento de autenticação em contextos microbiológicos, área em que sua adoção ainda é recente.

Referências

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and detrending of near-infrared diffuse reflectance spectra. Applied

Spectroscopy, New York, v. 43, p. 772–777, 1989. DOI: 10.1366/0003702894202201. BHARGAVA, A. et al. Candida auris: a continuing threat. Microorganisms, Basel, v. 13, p. 652, 2025. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Guidance for detection of Candida auris colonization. Atlanta: CDC, 2024. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Identification of Candida auris. Atlanta: CDC, 2026a. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Laboratory information for Candida auris. Atlanta: CDC, 2026b. CHA, H.; WON, D.; BAHN, Y. S. Signaling pathways governing the pathobiological features and antifungal drug resistance of Candida auris. mBio, Washington, v. 16, e02475-23, 2025. DOI: 10.1128/mbio.02475-23. HAYES, J. F. Candida auris: epidemiology update and a review of strategies to prevent spread. Journal of Clinical Medicine, Basel, v. 13, p. 6675, 2024. DOI: 10.3390/jcm13226675. HSU, C.; YASSIN, M. Diagnostic approaches for Candida auris: a comprehensive review of screening, identification, and susceptibility testing. Microorganisms, Basel, v. 13, p. 1461, 2025. DOI: 10.3390/microorganisms13071461. INÁCIO, M. R. C. et al. Differentiation of Candida auris from other pathogenic yeasts using near-infrared spectroscopy and multivariate analysis: a proof-of-concept study. Frontiers in Microbiology, Lausanne, v. 17, p. 1857107, 2026. DOI: 10.3389/fmicb.2026.1857107. KEIGHLEY, C. et al. Candida auris: diagnostic challenges and emerging opportunities for the clinical microbiology laboratory. Current Fungal Infection Reports, New York, v. 15, p. 116–126, 2021. DOI: 10.1007/s12281-021-00426-y. KUCHERYAVSKIY, S. A comprehensive tutorial on Data-Driven SIMCA: theory and implementation in web. Journal of Chemometrics, Hoboken, v. 38, e3556, 2024. DOI: 10.1002/cem.3556. LOCKHART, S. R. et al. Simultaneous emergence of multidrug-resistant Candida auris on three continents confirmed by whole-genome sequencing and epidemiological analyses. Clinical Infectious Diseases, Oxford, v. 64, p. 134–140, 2017. DOI: 10.1093/cid/ciw691. MELO, C. C. et al. Clade distinction and tracking of clonal spread by Fourier-transform infrared spectroscopy in multicenter Candida (Candidozyma) auris outbreak. Mycoses, Berlin, v. 68, e70085, 2025. DOI: 10.1111/myc.70085. OLIVERI, P.; RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Chemometric tools for food fraud detection: the role of target class in non-targeted analysis. Food Chemistry, Amsterdam, v. 317, p. 126448, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126448. POMERANTSEV, A. L.; RODIONOVA, O. Y. Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA. Journal of Chemometrics, Hoboken, v. 28, p. 429–438, 2014. DOI: 10.1002/cem.2583. RINNAN, Å.; VAN DEN BERG, F.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. TrAC Trends in Analytical Chemistry, Amsterdam, v. 28, p. 1201–1222, 2009. DOI: 10.1016/j.trac.2009.07.007. RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Data-driven version of soft independent modeling of class analogy. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Amsterdam, v. 138, p. 19–26, 2014. DOI: 10.1016/j.chemolab.2014.07.012. RODIONOVA, O. Y. et al. Data-driven version of multiway soft independent modeling of class analogy. Analytical Chemistry, Washington, v. 96, p. 4514–4522, 2024. DOI: 10.1021/acs.analchem.3c05403. RYBAK, J. M.; CUOMO, C. A.; ROGERS, P. D. The molecular and genetic basis of antifungal resistance in Candida auris. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, Washington, v. 66, e0039822, 2022. DOI: 10.1128/aac.00398-22. SATOH, K. et al. Candida auris sp. nov., a novel ascomycetous yeast isolated from the external ear canal of an inpatient in a Japanese hospital. Microbiology and Immunology, Tokyo, v. 53, p. 41–44, 2009. DOI: 10.1111/j.1348-0421.2008.00083.x. SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, Washington, v.

36, p. 1627–1639, 1964. DOI: 10.1021/ac60214a047. SUPHAVILAI, C. et al. Detection and characterisation of a sixth Candida auris clade in Singapore: a genomic and phenotypic study. The Lancet Microbe, London, v. 5, p. 100878, 2024. DOI: 10.1016/S2666-5247(24)00101-0. WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. SIMCA: a method for analyzing chemical data in terms of similarity and analogy. In: KOWALSKI, B. R. (ed.). Chemometrics: Theory and Application. Washington, DC: American Chemical Society, 1977. v. 52, p. 243–282. DOI: 10.1021/bk-1977-0052.ch012. WORKMAN, J.; WEYER, L. Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. 326 p. ISBN 9781439875254. Disponível em: https://doi.org/10.1201/b11894. Acesso em: 14 ago. 2026.

CÓDIGO: ET0726

AUTOR: KAREN BEATRIZ LOPES DA SILVA

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Impressão 3D e Química Analítica: Uma Parceria Inovadora para o Desenvolvimento de Soluções Sustentáveis

Resumo

Avaliar a aplicação da impressão 3D como ferramenta de apoio às atividades desenvolvidas em ambientes laboratoriais e acadêmicos, por meio da calibração dos parâmetros de impressão e da fabricação de peças personalizadas, visando explorar as potencialidades da manufatura aditiva para aplicações no ensino e na rotina de laboratórios de Química.

Palavras-chave: Impressão 3D; FDM; Química Analítica; Aplicações laboratoriais

TITLE: 3D Printing and Analytical Chemistry: An Innovative Partnership for Developing Sustainable Solutions

Abstract

To evaluate the application of 3D printing as a support tool for activities carried out in laboratory and academic environments through the calibration of printing parameters and the fabrication of customized parts, aiming to explore the potential of additive manufacturing for applications in teaching and routine activities in chemistry laboratories.

Keywords: 3D Printing; FDM; Analytical Chemistry; Laboratory Applications

Introdução

A manufatura aditiva, mais conhecida como impressão 3D, tem ampliado suas aplicações em laboratórios de química, tanto no ensino quanto na pesquisa. Suas aplicações abrangem desde suportes, equipamentos laboratoriais e recursos didáticos até reatores personalizados e dispositivos funcionais. Nas ciências analíticas, destaca-se sua utilização em sistemas de separação, microfluídica, imunossensores, biossensores e dispositivos analíticos de baixo custo que integram técnicas eletroquímicas e ópticas (TULLY; MELONI, 2020).

Diferentes técnicas de manufatura aditiva podem ser empregadas. Entre elas, a estereolitografia (SLA) utiliza resinas fotossensíveis curadas por laser ultravioleta, proporcionando alta resolução e bom acabamento superficial (DADDA, 2021; COSTA et al., 2021). O digital light processing (DLP) também utiliza resinas fotopoliméricas, porém solidifica camadas inteiras por meio de um projetor de luz, podendo apresentar maior velocidade de fabricação (HIGGINS et al., 2020; COSTA et al., 2021). A SLS emprega materiais em pó sinterizados por laser, sendo o material não sinterizado utilizado como suporte (OLIVEIRA, 2023), enquanto o material jetting deposita gotas de fotopolímero curadas por radiação ultravioleta, permitindo alta precisão e múltiplos materiais (COSTA et al., 2021).

Dentre essas técnicas, destaca-se a modelagem por deposição fundida (FDM – Fused Deposition Modeling), amplamente utilizada devido ao baixo custo e à facilidade de operação. Nesse processo, um filamento termoplástico é conduzido ao bloco aquecedor (hotend), fundido e extrudado através do bico (nozzle), sendo depositado sucessivamente sobre a mesa de impressão até a formação do objeto tridimensional (DA SILVA et al., 2020; ACIERNO; PATTI, 2023). A qualidade da peça depende de parâmetros como temperatura de extrusão, altura de camada, velocidade, preenchimento e resfriamento, que influenciam a qualidade e as propriedades das peças. A temperatura de extrusão influencia diretamente a viscosidade do material e, quando inadequada, pode favorecer falhas de deposição e stringing, tornando importantes testes de calibração, como torres de temperatura e overhang (ACIERNO; PATTI, 2023; BAKIR; ATIK; ÖZERINÇ, 2021). A Imagem 1 apresenta os principais componentes de uma impressora FDM.

Toda peça impressa tem origem em um modelo digital tridimensional, desenvolvido em softwares CAD, como AutoCAD, Inventor, SolidWorks, Onshape e Blender (MORANDINI; DEL VECHIO, 2020). Após a modelagem, o arquivo é exportado, geralmente em formato STL, e submetido a um software de fatiamento, como o Ultimaker Cura, no qual são definidos os parâmetros de impressão. Ao final, gera-se o arquivo G-code, contendo as instruções de movimentação, temperatura e extrusão interpretadas pela impressora para a construção da peça camada por camada, conforme representado na Imagem 2.

Na tecnologia FDM, os materiais são empregados na forma de filamentos termoplásticos, entre os quais se destacam PLA, ABS e PETG, cujas propriedades mecânicas, térmicas e químicas influenciam as condições de processamento e o desempenho das peças. O ácido polilático (PLA) apresenta ampla utilização devido à facilidade de processamento, baixa contração térmica e boa estabilidade dimensional, além de ser obtido a partir de fontes renováveis. Por essas características, foi selecionado para os testes de calibração e para a fabricação das peças desenvolvidas neste trabalho.

Considerando a versatilidade da tecnologia FDM e sua crescente utilização na área química, este trabalho buscou avaliar a impressão 3D como ferramenta de apoio às atividades laboratoriais e acadêmicas, por meio da calibração dos parâmetros de impressão e da fabricação de peças personalizadas. A experiência adquirida também visa subsidiar aplicações futuras no desenvolvimento de estruturas destinadas à fabricação de sensores e microssensores, ampliando as possibilidades da manufatura aditiva na Química Analítica.

Metodologia

3.1 Equipamentos

Para a execução deste trabalho, foi utilizada a impressora 3D Creality Ender-3 V3 SE, pertencente ao Laboratório Integrado de Soluções Analíticas (LISA) do Instituto de Química. Como matéria-prima, foram empregados filamentos de ácido polilático (PLA) nas cores preto, branco, cinza e azul, sendo as três primeiras da marca 3DFila e a última da 3D Printing Industry Evangelist. A escolha do PLA deve-se à sua ampla utilização em manufatura aditiva, facilidade de processamento e baixo empenamento.

A modelagem e o desenvolvimento dos protótipos foram realizados com auxílio do software Autodesk AutoCAD, versão W.164.0.0 AutoCAD 2026.1.1. Alguns modelos também foram obtidos em repositórios digitais, como o Thingiverse, em formato STL (Stereolithography). Posteriormente, os arquivos foram submetidos ao processo de fatiamento no software Ultimaker Cura, versão 5.11.0, no qual foram definidos os parâmetros de impressão de acordo com as características de cada modelo. Após a impressão, quando necessário, foram realizados procedimentos de pós-processamento, incluindo remoção de suportes, acabamento e polimento com alicates de corte e lixas abrasivas.

3.2 Procedimento Experimental

Inicialmente, foram realizados ensaios de calibração utilizando modelos específicos para avaliar o desempenho da impressora e dos filamentos. Foi empregada uma torre de calibração de temperatura, com variação entre 180 e 225 °C, para determinar a faixa de extrusão mais adequada. Também foram impressos um cubo de calibração XYZ, utilizado para verificar a qualidade da impressão nos três eixos, e uma torre de calibração de ângulo (overhang), destinada à avaliação da capacidade de fabricação de superfícies inclinadas sem a utilização de estruturas de suporte.

A partir dos resultados obtidos nos testes de calibração, foram avaliados e ajustados parâmetros como temperatura de extrusão, velocidade de impressão e altura de camada, buscando melhorar a qualidade das peças e reduzir a ocorrência de defeitos. Para as diferentes impressões, foram utilizadas temperaturas entre 180 e 230 °C e velocidades entre 100 e 185 mm/s, mantendo-se a altura de camada em 0,2 mm e o preenchimento em 100%. A utilização de estruturas de suporte foi definida de acordo com a geometria e necessidade de cada modelo.

Após a etapa de calibração, foram produzidas peças com diferentes finalidades, incluindo peças de xadrez, suporte para micropipetas, chaveiros, modelos moleculares e troféu. A fabricação desses modelos possibilitou avaliar o desempenho da impressão em diferentes geometrias e explorar sua aplicação na produção de acessórios laboratoriais, materiais didáticos e objetos personalizados para atividades acadêmicas.

3.3 Critérios de Avaliação

As peças produzidas foram avaliadas qualitativamente por inspeção visual, considerando a uniformidade das camadas, acabamento superficial, presença de irregularidades e defeitos característicos do processo de impressão. Também foram observadas a adesão entre camadas e a ocorrência de stringing, warping e falhas de deposição que pudessem comprometer a integridade ou funcionalidade dos modelos. A fidelidade geométrica foi analisada qualitativamente, considerando possíveis distorções, perda de detalhes e imperfeições nas geometrias obtidas.

Resultados e Discussões

4.1 Torre de Calibração de Temperatura

Embora tenha sido utilizado o mesmo tipo de material, cada filamento pode apresentar especificações e comportamentos próprios durante a impressão, especialmente em relação à temperatura de processamento. Dessa forma, para determinar a faixa de temperatura mais adequada, foram realizados testes por meio da impressão de uma torre de calibração térmica.

A torre consiste em um modelo tridimensional projetado para promover variações graduais de temperatura ao longo de sua altura, permitindo avaliar comparativamente o desempenho do material. Neste trabalho, foi utilizado um modelo pré-configurado, ajustado no software Ultimaker Cura™. Estabeleceu-se uma variação de temperatura a cada 50 camadas, sendo as 58 camadas iniciais impressas a 225 °C, devido à presença da base do modelo. Posteriormente, a temperatura foi reduzida em intervalos de 5 °C a cada ciclo de 50 camadas, até atingir 180 °C, conforme representado na Imagem 3.

A torre permitiu avaliar qualitativamente aspectos como acabamento superficial, adesão entre camadas, falhas estruturais, formação de imperfeições e fragilidade mecânica. O modelo também possibilitou observar parâmetros como overhang, stringing e bridge. O stringing é caracterizado pela formação de filamentos finos entre diferentes regiões da peça, geralmente devido ao extravasamento de material durante o deslocamento do bico extrusor. Já o bridge corresponde à deposição do filamento sobre um vão livre, sem suporte inferior, cuja qualidade depende da capacidade do material de atravessar essa região e solidificar sem deformações excessivas. Também foi possível avaliar o rounded shape overhang, relacionado à formação de saliências em superfícies curvas ou arredondadas.

A análise das torres produzidas com diferentes filamentos de PLA, apresentadas na Imagem 4, demonstrou a presença de falhas no filamento azul, especialmente na região de bridge, nas temperaturas de 180 e 185 °C, indicando que essas condições não foram adequadas para esse material. No filamento cinza, não foram observados problemas nessa mesma região nas temperaturas mencionadas; entretanto, a temperatura de 215 °C apresentou comprometimento semelhante do bridge. Esses resultados evidenciam que, mesmo entre filamentos de mesma composição, podem ocorrer diferenças de desempenho durante a impressão, tornando necessário o ajuste individual dos parâmetros térmicos.

4.2 Torre de Calibração de Ângulo/Overhang

A torre de calibração de overhang foi utilizada para avaliar a capacidade da impressora de produzir saliências em diferentes ângulos sem a utilização de estruturas de suporte. À medida que o ângulo aumenta, a deposição do filamento torna-se mais difícil devido à menor sustentação fornecida pela camada anterior, podendo ocasionar deformações, superfícies irregulares ou falhas estruturais. Esse comportamento também pode ser influenciado por parâmetros como temperatura, velocidade e resfriamento do material.

A análise da torre produzida com PLA cinza, apresentada na Imagem 5 em vistas frontal (I) e posterior (II), demonstrou boa qualidade de impressão nos menores ângulos

avaliados. O ângulo de 50° foi identificado como o maior ângulo impresso sem defeitos visíveis, apresentando superfície uniforme e adequada sustentação das camadas. Nos ângulos superiores, começaram a ser observadas irregularidades progressivas, especialmente na superfície inferior dos overhangs, mais evidentes na vista posterior da peça. Dessa forma, nas condições avaliadas, 50° representa um limite adequado para a fabricação de superfícies inclinadas sem suporte, enquanto ângulos superiores podem exigir estruturas auxiliares ou modificações nos parâmetros e na orientação do modelo.

4.3 Cubo de Calibração

O cubo de calibração é utilizado para verificar a qualidade e a precisão dimensional da impressão nos eixos X, Y e Z. O modelo empregado possui dimensões nominais de 20 × 20 × 20 mm e possibilita identificar irregularidades relacionadas à movimentação dos eixos, deposição do material e formação das superfícies (CULTS3D, s.d.; 3DLAB, s.d.).

A análise visual do cubo apresentado na Imagem 6 demonstrou boa definição geométrica, com arestas bem formadas e ausência de falhas estruturais evidentes, indicando adequada adesão entre as camadas. As marcações dos eixos X, Y e Z permaneceram visíveis e legíveis, evidenciando boa reprodução dos detalhes. Entretanto, foram observadas marcas de camadas relativamente evidentes nas faces e leve irregularidade na superfície superior, possivelmente relacionada ao fluxo de extrusão ou à configuração das camadas de topo. Pequenas imperfeições nas bordas das letras também foram identificadas, podendo estar associadas à temperatura de impressão ou à retração do material. Apesar dessas ocorrências, não foram observadas deformações que comprometessem significativamente a geometria geral da peça.

4.4 Suporte para Micropipetas

O suporte para micropipetas foi produzido com o objetivo de explorar a aplicação da impressão 3D na fabricação de acessórios personalizados destinados à organização e às atividades rotineiras de laboratório. O modelo utilizado foi desenvolvido para acomodar micropipetas com curvatura padrão, possibilitando seu armazenamento de maneira organizada e adequada.

A análise da peça apresentada na Imagem 7 demonstrou boa definição geométrica e reprodução satisfatória do modelo. A estrutura apresentou estabilidade e pontos de apoio adequados, permitindo o posicionamento e a sustentação das micropipetas. Embora tenham sido observadas marcas superficiais características da deposição sucessiva das camadas, não foram identificadas deformações ou falhas estruturais significativas que comprometessem sua funcionalidade. O resultado demonstra a possibilidade de utilizar a impressão 3D na fabricação de acessórios laboratoriais personalizados, cujas geometrias podem ser modificadas digitalmente de acordo com as necessidades específicas do laboratório.

4.5 Peças de Xadrez

As peças de xadrez foram produzidas com o objetivo de demonstrar o potencial da manufatura aditiva na criação de recursos educacionais de baixo custo. A produção do conjunto também buscou incentivar os estudantes à prática do xadrez, atividade relacionada ao desenvolvimento de habilidades como raciocínio lógico, planejamento estratégico e tomada de decisões.

Conforme observado na Imagem 8, foram reproduzidos diferentes modelos, incluindo peões, torres, cavalos, bispos, damas e reis, em duas cores distintas para composição dos lados do jogo. As peças apresentaram boa definição de suas características geométricas, inclusive nos modelos de maior complexidade, como o cavalo, a dama e o rei. As regiões curvas e os detalhes também foram reproduzidos de maneira satisfatória, sem deformações ou falhas estruturais significativas que comprometessem sua identificação ou utilização.

Apesar da presença de marcas superficiais decorrentes da deposição sucessiva das camadas, o acabamento mostrou-se adequado à finalidade proposta. A fabricação do conjunto demonstrou a capacidade da impressão 3D de reproduzir objetos com diferentes geometrias e níveis de complexidade, além de permitir a personalização quanto à forma, dimensão e cor. Nesse contexto, a tecnologia apresenta potencial para a produção de recursos educacionais adaptados às necessidades de diferentes atividades.

4.6 Chaveiros da Olimpíada de Química

Os chaveiros foram produzidos como material comemorativo para uma Olimpíada de Química, tendo como finalidade representar o evento e proporcionar aos participantes um objeto personalizado relacionado à atividade acadêmica. A fabricação permitiu ainda explorar a utilização da impressão 3D na produção de diferentes unidades de um mesmo modelo, variando-se as combinações de cores.

Os chaveiros apresentados na Imagem 9 possuem formato hexagonal e diferentes combinações de cores, mantendo a mesma geometria básica. Na região central, observa-se a representação de uma tocha em relevo, utilizada como identificação visual do evento. Os detalhes do símbolo foram reproduzidos satisfatoriamente, sem deformações significativas que comprometessem sua identificação. Também foi preservado o orifício destinado à fixação do chaveiro, demonstrando a reprodução adequada de um elemento funcional de pequena dimensão. As superfícies apresentaram marcas características da deposição das camadas, porém sem falhas estruturais relevantes. Dessa forma, os resultados evidenciaram a versatilidade da impressão 3D para a produção de objetos personalizados destinados a eventos e atividades acadêmicas.

4.7 Modelos Moleculares

A impressão 3D também foi utilizada para a fabricação de modelos moleculares com finalidade didática, possibilitando representar tridimensionalmente diferentes geometrias. Os modelos foram produzidos de forma modular, com componentes destinados à representação dos átomos e das ligações, permitindo sua montagem e desmontagem de acordo com a estrutura desejada.

A análise dos modelos apresentados na Imagem 10 demonstrou, de maneira geral, geometria satisfatória e dimensões adequadas para montagem. Entretanto, foram observadas pequenas imperfeições características do processo de impressão. Entre elas, destacou-se a presença da linha de união entre o início e o término das camadas (seam), associada ao ponto em que o bico inicia e encerra cada perímetro durante a deposição do material. Embora visualmente perceptível, essa ocorrência não comprometeu significativamente a utilização dos modelos.

Também foram observados resíduos relacionados à utilização de brim e estruturas de suporte, que necessitaram de remoção após a impressão, além da formação de stringing

em algumas regiões. A orientação das peças durante a impressão mostrou-se importante para a qualidade final, principalmente nas regiões de encaixe, uma vez que irregularidades nessas áreas podem dificultar a montagem. Apesar dessas imperfeições, os modelos apresentaram encaixe e estabilidade adequados à finalidade proposta. A possibilidade de montar diferentes estruturas a partir de componentes impressos demonstra o potencial da impressão 3D para a produção de recursos didáticos personalizados e para a representação espacial de geometrias moleculares.

4.8 Troféu para Evento Acadêmico

O troféu foi produzido para utilização em um evento acadêmico, explorando a aplicação da impressão 3D na fabricação de objetos personalizados destinados a premiações. O modelo completo apresentou aproximadamente 22 cm de altura e, devido às suas dimensões e à complexidade de sua geometria, foi dividido em três partes para impressão: a taça, a estrutura intermediária contendo os elementos decorativos — livros, maçã e engrenagem — e a base.

Após a impressão individual, os três componentes foram unidos por meio de colagem para formar a estrutura completa apresentada na Imagem 11. A segmentação facilitou a fabricação de uma peça de maior dimensão e permitiu adequar o posicionamento dos diferentes componentes durante a impressão. Após a montagem, as regiões de união apresentaram estabilidade suficiente para manter a integridade estrutural do modelo.

A análise visual demonstrou boa reprodução das diferentes geometrias que compõem o troféu, incluindo a taça, as alças e os elementos decorativos da região intermediária. Detalhes como livros, maçã, engrenagem e lápis foram reproduzidos de maneira suficientemente definida para permitir sua identificação, apesar das diferenças de forma e dimensão entre os elementos.

Todas as partes foram originalmente impressas utilizando filamento preto e, posteriormente, submetidas a acabamento por pintura. Diferentes cores foram adicionadas aos elementos decorativos e às regiões de destaque, aumentando o contraste visual e o nível de personalização sem alterar a geometria original da peça. Dessa forma, a fabricação do troféu demonstrou que modelos de maior dimensão e complexidade podem ser segmentados, impressos separadamente e posteriormente montados, além de evidenciar a possibilidade de associar a impressão 3D a técnicas de pós-processamento para obtenção de objetos personalizados.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que a impressão 3D pode ser utilizada como uma ferramenta versátil de apoio em ambientes laboratoriais e acadêmicos. Os testes de calibração permitiram compreender a influência de parâmetros como temperatura de extrusão, velocidade de impressão e geometria da peça sobre a qualidade final dos objetos produzidos. Entre os resultados mais relevantes, destacou-se a determinação de 50° como o limite de overhang com acabamento satisfatório nas condições avaliadas, além da obtenção de peças com boa definição geométrica e funcionalidade adequada às aplicações propostas.

A fabricação do suporte para micropipetas, dos modelos moleculares, das peças de xadrez, dos chaveiros e do troféu evidenciou a possibilidade de empregar a manufatura aditiva em diferentes contextos, desde a organização da rotina laboratorial até a produção de materiais didáticos e objetos personalizados para atividades acadêmicas. Apesar da presença de pequenas imperfeições características do processo FDM, como marcas de deposição, seam e stringing, essas ocorrências não comprometeram de forma significativa a utilização das peças produzidas.

Dessa forma, o trabalho permitiu não apenas avaliar o desempenho da impressão 3D na fabricação de diferentes modelos, mas também desenvolver experiência em modelagem, fatiamento, calibração e pós-processamento. Esses conhecimentos fornecem uma base importante para a continuidade do projeto, especialmente para o desenvolvimento futuro de peças e moldes destinados à fabricação de sensores eletroquímicos de baixo custo, ampliando a aplicação da impressão 3D no campo da Química Analítica

Referências

[1] 3DLAB. Guia e discussões sobre impressão 3D. Disponível em: https://3dlab.com.br/calibrar-sua-impressora-3d/
[2] ACIERNO, D.; PATTI, A. Fused Deposition Modelling (FDM) of Thermoplastic-Based Filaments: Process and Rheological Properties—An Overview. Materials, v. 16, n. 24, p. 7664, 2023. DOI: 10.3390/ma16247664.
[3] BAKIR, A. A.; ATIK, R.; ÖZERINÇ, S. Mechanical properties of thermoplastic parts produced by fused deposition modeling: a review. Rapid Prototyping Journal, v. 27, n. 3, p. 537–561, 2021. DOI: 10.1108/RPJ-03-2020-0061.
[4] COSTA, R. S. et al. 3D printers in dentistry: a review of additive manufacturing techniques. Clinical and Laboratorial Research in Dentistry, São Paulo, v. 1, p. 1–10, 2021. Disponível em: https://revistas.usp.br/clrd/en/article/view/188502
[5] CULTS3D. Cubo de calibração XYZ. Disponível em: https://cults3d.com/pt/modelo-3d/ferramentas/cube-calibration.xyz-viper_3d.
[6] DADDA, H. G. Otimização topológica e manufatura aditiva por estereolitografia aplicada a componentes mecânicos. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/234139/001134855.pdf?sequence=1
[7] DA SILVA, V.; TARTARE, V.; KALINKE, C.; et al. Construção de um suporte ajustável lab-made impresso em 3D para medição de ângulo de contato. Química Nova, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170624.
[8] HIGGINS, J. B. et al. Digital Light Processing in Additive Manufacturing. arXiv preprint, 2020. Disponível em: https://arxiv.org/abs/2012.00496.
[9] MORANDINI, Moisés Miranda; DEL VECHIO, Gustavo Henrique. Impressão 3D, tipos e possibilidades: uma revisão de suas características, processos, usos e tendências. Interface Tecnológica, v. 17, n. 2, p. 67–77, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.31510/infa.v17i2.866.
[10] OLIVEIRA, L. F. Engenharia reversa e impressão 3D: estudo comparativo entre tecnologias de manufatura aditiva. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade de Brasília, Brasília, 2023.
[11] SILVA JÚNIOR, Joadir Humberto da. Fabricação e validação de acessórios para espectroscopia e espectroeletroquímica usando impressão 3D para investigações de

processos dinâmicos interfaciais e de superfícies. 2021. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
[12] TULLY, J.; MELONI, G. N. A Scientist's Guide to Buying a 3D Printer: How to Choose the Right Printer for Your Laboratory. Analytical Chemistry, v. 92, p. 14853–14860, 2020. Disponível em: A Scientist’s Guide to Buying a 3D Printer: How to Choose the Right Printer for Your Laboratory | Analytical Chemistry

Anexos



Imagem 1: Principais componentes da impressora 3D FDM.



Imagem 2:Representação do processo de impressão 3D FDM.



Imagem 3: Representação de 50 camadas da torre de calibração de temperatura.



Imagem 4: Torres de calibração impressas com diferentes PLA.



Imagem 5: Torre de calibração de ângulo/overhang com filamento PLA cinza: (I) Vista frontal, (II) Vista posterior



Imagem 6: Cubo de calibração com filamento PLA cinza.



Imagem 7: Suporte para micropipeta com filamento PLA cinza.



Imagem 8: Conjunto de peças xadrez



Imagem 9: Chaveiros produzidos para a Olimpíada de Química por impressão 3D.



Imagem 10: Modelo molecular com filamento PLA: (I) Estrutura tetraédrica, (II) estrutura octaédrica



Imagem 11: Troféu produzido por impressão 3D para evento acadêmico.

CÓDIGO: ET0739

AUTOR: PEDRO HENRIQUE OLIVEIRA DE ARAUJO

ORIENTADOR: MARIO OTAVIO SALLES

TÍTULO: Estudo da dualidade e bidualidade de espaços Afins

Resumo

Imagine um espaço vetorial como o mapa de uma cidade onde a prefeitura é o marco zero fixo. Um espaço afim é essa mesma cidade, mas sem um centro predeterminado: medimos distâncias entre quaisquer dois pontos sem dependência de uma origem. Na física clássica, quando o tempo não altera as regras, usamos espaços vetoriais. Porém, na física moderna e na Teoria de Campos, onde energia e tempo variam continuamente, não existe esse ponto zero absoluto. Para descrever esses sistemas, recorremos aos espaços afins. O processo de "dualização afim" funciona como observar essa cidade por um espelho matemático: ao fazer isso, surge naturalmente uma dimensão extra, que representa a energia do sistema. Neste trabalho, estudamos o processo de dualizar e "bidualizar" (aplicar o espelho duas vezes) esses espaços afins, construindo a base matemática necessária para entender como campos e energias se comportam na física teórica sem depender de referencias fixos.

Palavras-chave: Espaços AfinsEspaços VetoriaisDualização AfimBidualização

TITLE: Study of the duality and biduality of affine spaces

Abstract

magine a vector space as a map of a city where city hall serves as a fixed origin point. An affine space represents this same city, but without a predetermined center: distances are measured between any two points independently of a reference origin. In classical physics, when time does not alter the underlying rules, vector spaces are used. However, in modern physics and Field Theory, where energy and time vary continuously, no absolute zero point exists. To describe these systems, we rely on affine spaces instead. The process of "affine dualization" acts like observing this city through a mathematical mirror: when doing so, an extra dimension naturally emerges, representing the system's energy. In this work, we study the process of dualizing and "bidualizing" (applying the mirror twice) these affine spaces, establishing the necessary mathematical foundation to understand how fields and energies behave in theoretical physics without relying on fixed references.

Keywords: Affine SpacesVector SpacesAffine DualizationBidualizationField

Introdução

Na construção do espaço de fase na Mecânica autônoma (independente do tempo), utilizamos dois espaços, ambos com estrutura de espaço vetorial. No formalismo lagrangiano, o espaço natural de posições e velocidades é o fibrado tangente TM, enquanto no formalismo hamiltoniano, por meio do processo de dualização do primeiro, obtemos o fibrado cotangente T*M. Em ambos os casos, se o espaço de configuração M onde estão definidas as posições do sistema possuir dimensão n, ambos os espaços resultantes terão dimensão 2n. Essa simetria dimensional e a presença de uma origem privilegiada (o vetor nulo) constituem os pilares da mecânica clássica tradicional. O mesmo não ocorre na Mecânica não-autônoma (dependente do tempo) ou na Teoria Clássica dos Campos (TCC). Nestes contextos, a ausência de um tempo absoluto ou de um ponto zero de referência faz com que o espaço onde a dinâmica se desenvolve não seja um espaço vetorial, mas sim um espaço afim. Para a descrição do formalismo hamiltoniano nesses sistemas, lançamos mão do conceito de dualização de espaços afins. Quando dualizamos o fibrado dos jatos de primeira ordem JE (que substitui o fibrado tangente) e o seu espaço vetorial modelo, surgem naturalmente dois espaços vetoriais: o primeiro com uma dimensão extra, chamado espaço dos cojatos (denotado por P), e o espaço dos cojatos linearizados (denotado por P_0). A variável extra p que emerge na dimensão adicional de P não é um mero artefato algébrico, mas representa fisicamente a variável de energia do sistema dinâmico. Apesar deste conceito já estar implicitamente expresso nos trabalhos pioneiros de Élie Cartan sobre invariantes integrais na década de 1920, no caso da Mecânica e da Teoria dos Campos somente a partir dos anos 2000 (com os trabalhos de Echeverría-Enríquez, Muñoz-Lecanda e Román-Roy) este conceito foi plenamente compreendido no âmbito da geometria multissimplética. Nela, a Hamiltoniana $\mathscr{H}$ deixa de ser uma função escalar ordinária sobre o espaço de fase e passa a ser rigorosamente descrita como uma seção afim no fibrado obtido pelos dois espaços vetoriais no processo de dualização. Nesta formulação hamiltoniana, a estrutura do espaço de fase é definida pelo fibrado afim em linhas $\eta: P_0 \longrightarrow P$, onde a hamiltoniana $\mathscr{H}$ é uma seção deste fibrado afim. Temos assim o diagrama comutativo: ~ P ~ / ^ / | JE ---->--- P0 --(η)--> P \ | \-- H (seção afim) Neste trabalho pretendemos aprofundar nosso entendimento nos aspectos algébricos desta estrutura afim, examinando detalhadamente o processo de dualização de espaços afins e estendendo esta discussão para a bidualização de espaços afins (X★* e X★★).

Metodologia

Em geral, os conceitos de geometria afim avançada e dualização afim não são abordados nos cursos regulares de graduação em Física ou Matemática. Para suprir essa lacuna e garantir o avanço do projeto, a metodologia adotada dividiu-se em ciclos de estudo teórico, resolução de problemas estruturais, elaboração de relatórios parciais e modelagem computacional/algébrica dos diagramas comutativos. 1. Formalização dos Espaços Afins e Sequências Exatas: Inicialmente, estabeleceu-se a definição rigorosa de um espaço

afim X sobre um espaço vetorial modelo V. Estudaram-se as transformações afins f: X $\longrightarrow \mathbb{R}$ e a construção do dual afim X★ como o espaço vetorial de tais funcionais.

Diferentemente do dual vetorial V*, o dual afim X★ possui dimensão dim(V) + 1. Esse processo foi formalizado através da sequência exata curta de espaços vetoriais: 0 ⟶ ℝ ⟶ X★ ⟶ V* ⟶ 0 2. Estudo do Espaço de Transformações Lineares LT(U,V): Como modelo concreto para testar e validar as propriedades abstratas da teoria, investigou-se o subespaço afim das transformações lineares que atuam como inversas à direita de uma transformação sobrejetora dada: LT(U,V) = { S ∈ L(V,U) ; T ∘ S = id_V } onde T: U ⟶ V é uma transformação linear sobrejetora entre os espaços vetoriais U e V. Demonstrou-se que LT(U,V) é um espaço afim modelado sobre o espaço vetorial L(V, ker T). O estudo detalhado da dualização e bidualização deste espaço permitiu comparar os resultados abstratos com sistemas físicos reais com vínculos lineares. 3. Elaboração dos Relatórios Parciais e Artigo: Durante cada etapa, elaboraram-se relatórios sucintos descrevendo as expectativas, demandas e teoremas demonstrados. Esse material acumulado serviu como base direta para a estruturação do artigo final, consolidando as definições dos espaços duais e biduais

Resultados e Discussões

Os principais resultados obtidos nesta pesquisa abrangem a caracterização do bidual afim X★★, a demonstração das relações de comutatividade entre os espaços duais e a aplicação dessa estrutura à Teoria Clássica dos Campos. 1. Estruturação do Bidual Afim X★★: Após a geração dos espaços vetoriais X★ e V* no processo de dualização do espaço afim X com espaço modelo V, dotou-se X★ de uma estrutura afim como um fibrado sobre V*. Isso possibilitou dualizar X★ novamente sob a perspectiva afim, dando origem ao bidual afim X★★ e ao dual vetorial X★*. As relações entre os espaços V, X★, X★* e X★★ foram sintetizadas e demonstradas através do diagrama comutativo fundamental: X★★ | k X★ ------->------ X★* | / | | (afim) / | (proj) v v v X ------> V* -----> V** Neste diagrama, as setas horizontais representam processos de dualização vetorial, as setas diagonais indicam dualizações afins, e as setas verticais correspondem às projeções naturais k e l. 2. Aplicação na Teoria Clássica de Campos: Estendemos estes processos de dualização para o contexto da formulação hamiltoniana da teoria de campos. Além do espaço dos cojatos P e do espaço dos cojatos linearizados P_0, analisamos os duais afim P★ e vetorial P*, que formam o fibrado afim em linhas η: P★ ⟶ P*. Isso nos conduziu ao diagrama expandido para campos: P★ | k P ---->---- P* ------- (M: Seção Hamiltoniana Estendida) / | | / | | JE -> P0 ---> P0* A introdução do bidual afim P★ permite definir a dinâmica hamiltoniana não apenas como uma seção $\mathscr{H}$: P_0 ⟶ P, mas como uma seção afim dual $\mathscr{M}$: P* ⟶ P★. Essa construção garante a covariância completa do formalismo em teorias de gauge e com campos de matéria. 3. Tabela Comparativa das Dimensões e Estruturas: +-------------------+----------------------+------------------+--+ | Espaço Geométrico | Natureza Algébrica | Dimensão (dim V=n)| Interpretação Física / Papel | +-------------------+----------------------+------------------+--+ | X ou JE | Espaço Afim | n | Espaço de Configuração / Jatos 1ª Ordem | | V* ou P_0 | Espaço Vetorial | n | Cojatos Linearizados (Momentos) | | X★ ou P | Vetorial (Fibrado) | n + 1 | Cojatos (Momentos + Energia p)

| | X★* ou P* | Vetorial Dual | n + 1 | Dual Vetorial do Espaço de Fase | | X★★ ou P★ | Bidual Afim | n + 2 | Espaço Hamiltoniano Bidual Covariante

Conclusão

O desenvolvimento deste trabalho permitiu concluir que a transição de espaços vetoriais para espaços afins é um passo indispensável para o tratamento rigoroso de sistemas físicos não-autônomos e teorias de campos. Em particular, destacam-se as seguintes conclusões: 1. O processo de dualização afim introduz de maneira natural e inevitável uma dimensão adicional (n + 1), que na física corresponde rigorosamente à variável de energia do sistema. 2. A construção do bidual afim X★★ e do diagrama comutativo associado demonstra que a geometria afim preserva as propriedades de refletividade do espaço vetorial modelo V, permitindo reinterpretar as equações de Hamilton como seções afins puras. 3. O modelo concreto LT(U,V) serviu como excelente ferramenta de validação, provando que conjuntos de operadores com restrições de vínculo formam espaços afins cujos duais mantêm a estrutura teórica prevista. 4. Os resultados abrem perspectivas promissoras para investigações futuras sobre o colchete de Poisson covariante no bidual afim P★ e a quantização geométrica de campos.

Referências

[ECA] CARTAN, Élie. Leçons sur les invariants intégraux. Paris: A. Hermann & Fils, 1922. [EMR] ECHEVERRÍA-ENRÍQUEZ, A.; MUÑOZ-LECANDA, M. C.; ROMÁN-ROY, N. Geometry of multisymplectic hamiltonian First-order Field theories. Journal of Mathematical Physics, v. 41, n. 11, p. 7402–7444, 2000. [JLS] SILVA, J. L. da. Bidualização de espaços afins. 2018. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Estatística) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. [AGA] GATHMANN, A. Commutative algebra. Class Notes TU Kaiserslautern, v. 14, 2013. [KHK] HOFFMAN, K.; KUNZE, R. Linear algebra. 2nd ed. New Delhi: Prentice Hall of India, 1990. [AAR] RODRIGUES, A. A. M. Álgebra linear e geometria euclidiana. Organização dos Estados Americanos (OEA), 1969. [SVR] ROMERO, S. V. Colchete de Poisson covariante na teoria geométrica dos campos. Tese (Doutorado em Matemática) — Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CÓDIGO: ET0741

AUTOR: JESSICA MARIA DA SILVA PINHEIRO

COAUTOR: CLARA DETULIO MARTINS CAVALCANTE

COAUTOR: MARIA JOSE DE OLIVEIRA PESSOA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Integração genômica e metabolômica na prospecção de metabólitos especializados de Bacillus spp. associados a ambientes impactados por petróleo

Resumo

A resistência antimicrobiana tem impulsionado a busca por novas fontes de moléculas bioativas, destacando microrganismos com elevado potencial biossintético. Este trabalho investigou quatro cepas de *Bacillus* isoladas de ambientes associados ao petróleo por meio da integração entre mineração genômica e metabolômica. Os genomas foram analisados pelas plataformas antiSMASH e BiG-SCAPE, enquanto os extratos obtidos em três meios de cultivo foram avaliados por UHPLC-HRMS/MS e Feature-Based Molecular Networking no GNPS2. Foram comparados 66 BGCs, agrupados em 26 GCFs, das quais quatro foram conservadas entre as quatro cepas, 11 apresentaram distribuição associada a *B. amyloliquefaciens* e nove a *B. paralicheniformis*. A análise metabolômica gerou uma rede com 353 nós e 717 arestas, revelando features compartilhadas entre espécies, sinais associados preferencialmente a determinadas cepas ou meios e influência das condições de cultivo sobre o perfil químico. A integração dos dados destacou candidatos de interesse, incluindo uma feature de *m/z* 1035,7097 compatível com halobacillin e à classe dos lipopeptídeos, cuja identidade requer validação adicional. Os resultados evidenciam a diversidade biossintética das cepas avaliadas e demonstram o potencial da integração genômica-metabolômica para priorizar famílias moleculares e candidatos à caracterização estrutural.

Palavras-chave: Resistência antimicrobiana; Bacillus; metabolômica; mineração genômica

TITLE: Genomic and Metabolomic Integration for the Prospecting of Specialized Metabolites from Bacillus spp. Associated with Petroleum-Impacted Environments

Abstract

Antimicrobial resistance has driven the search for new sources of bioactive molecules, highlighting microorganisms with high biosynthetic potential. This study investigated four *Bacillus* strains isolated from petroleum-associated environments through the integration of genome mining and metabolomics. The genomes were analyzed using the antiSMASH and BiG-SCAPE platforms, while extracts obtained from three culture media were evaluated by UHPLC-HRMS/MS and Feature-Based Molecular Networking on GNPS2. A total of 66 BGCs were compared and grouped into 26 GCFs, of which four were conserved across all four strains, 11 showed a distribution associated with *B. amyloliquefaciens*, and nine with *B. paralicheniformis*. Metabolomic analysis generated a network comprising 353 nodes and 717 edges, revealing features shared between species, signals preferentially associated with specific strains or culture media, and the influence of cultivation conditions on the chemical profile. The integration of the data highlighted candidates of interest, including a feature with m/z 1035.7097, compatible with halobacillin and the lipopeptide class, whose identity requires further validation. The results highlight the biosynthetic diversity of the evaluated strains and demonstrate the potential of genomic–metabolomic integration to prioritize molecular families and candidates for structural characterization.

Keywords: Antimicrobial resistance; Bacillus; metabolomics; genome mining

Introdução

A resistência antimicrobiana (RAM) representa uma das principais ameaças à saúde pública global, comprometendo a eficácia dos antimicrobianos disponíveis e dificultando o tratamento de infecções (MURRAY et al., 2022; HO et al., 2025; NAGHAVI et al., 2024). Nesse cenário, os produtos naturais microbianos constituem uma importante fonte de moléculas bioativas e têm contribuído historicamente para a descoberta de diversos fármacos, incluindo importantes agentes antimicrobianos, como a penicilina (ATANASOV et al., 2021). No entanto, a redução na descoberta de novos antibióticos, associada à crescente disseminação de microrganismos resistentes, evidencia a necessidade de estratégias mais eficientes para a prospecção de novos compostos bioativos (MIETHKE et al., 2021; ATANASOV et al., 2021).

Entre os microrganismos de interesse biotecnológico, bactérias do gênero *Bacillus* destacam-se pela capacidade de produzir uma ampla diversidade de metabólitos secundários com atividades antimicrobianas, antifúngicas e outras aplicações biotecnológicas (MILJAKOVIĆ et al., 2020; IQBAL et al., 2023; ZHANG et al., 2025). Esse potencial está associado à presença de clusters gênicos biossintéticos (Biosynthetic Gene Clusters – BGCs), que codificam vias envolvidas na produção de diferentes classes de metabólitos especializados, como lipopeptídeos, policetídeos (PKs), peptídeos não ribossomais (NRPs), peptídeos ribossomalmente sintetizados e modificados pós-traducionalmente (RiPPs) e sideróforos (IQBAL et al., 2023).

A prospecção tradicional de produtos naturais apresenta limitações relacionadas ao tempo, custo e dificuldade de detecção de metabólitos produzidos apenas em condições específicas de cultivo (ATANASOV et al., 2021; MIETHKE et al., 2021). Dessa forma, abordagens baseadas em informações genômicas, como o genome mining, têm sido utilizadas para explorar o potencial biossintético de microrganismos (VAN DER HOOFT et al., 2020; ZHANG et al., 2021). Ferramentas como o AntiSMASH permitem a identificação e anotação de BGCs (BLIN et al., 2025), enquanto o BiG-SCAPE possibilita o agrupamento desses clusters em famílias de genes biossintéticos (Gene Cluster Families – GCFs), permitindo a comparação do potencial metabólico entre diferentes cepas (DRAISMA et al., 2026).

Abordagens metabolômicas baseadas em cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) podem ser utilizadas para complementar a investigação do potencial biossintético identificado por meio das análises genômicas, sendo possível validar experimentalmente os metabólitos produzidos pelas cepas nas condições de cultivo empregadas. A análise dos dados por meio do Global Natural Products Social Molecular Networking (GNPS) permite organizar espectros de massas semelhantes em famílias moleculares, facilitando a caracterização e a comparação dos perfis químicos entre as diferentes cepas e condições de cultivo. Dessa forma, a integração entre informações genômicas e metabolômicas possibilita uma investigação mais abrangente do potencial biossintético das cepas e dos metabólitos efetivamente detectados experimentalmente (NOTHIAS et al., 2020; VAN DER HOOFT et al., 2020; DELLA SALA et al., 2020).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo investigar o potencial biossintético de cepas de *Bacillus* isoladas de ambientes associados ao petróleo por meio da integração entre mineração genômica e metabolômica. Os BGCs foram identificados pelo antiSMASH e organizados em famílias pelo BiG-SCAPE; paralelamente, os metabólitos produzidos em diferentes condições de cultivo foram analisados por UHPLC-HRMS/MS e Feature-Based Molecular Networking. A integração dessas abordagens buscou relacionar o potencial biossintético codificado nos genomas aos perfis químicos efetivamente observados, permitindo priorizar famílias moleculares e candidatos para caracterização estrutural e futura investigação biotecnológica.

Metodologia

2.1 Origem das cepas

As cepas BG1 (*Bacillus amyloliquefaciens*), BD162 (*Bacillus amyloliquefaciens*), BD129 (*Bacillus paralicheniformis*) e BD165 (*Bacillus paralicheniformis*) foram cedidas pelo Laboratório de Biologia Molecular e Genômica (LBMG–UFRN), juntamente com seus dados genômicos, após identificação por sequenciamento do gene RNAr 16S. BG1 foi isolada de petróleo no estado do Rio de Janeiro, enquanto BD162, BD129 e BD165 foram isoladas de areia contaminada com petróleo no estado do Rio Grande do Norte. Os genomas encontram-se depositados no NCBI sob os acessos SAMN21900522 (BG1), SAMN55078732 (BD162), SAMN55077641 (BD129) e SAMN55080058 (BD165).

2.2 Mineração genômica e análise de Molecular Networking

A prospecção de clusters de genes biossintéticos (BGCs) foi realizada no antiSMASH 8.0.4, empregando o modo relaxed e a comparação com o banco MIBiG por KnownClusterBlast. Os BGCs foram avaliados quanto às classes biossintéticas e à similaridade com clusters caracterizados. Em seguida, foram submetidos ao BiG-SCAPE 2.0, com cutoff de 0,5, para agrupamento em Gene Cluster Families (GCFs) e comparação dos padrões de conservação e diversidade entre as cepas. As redes de similaridade foram visualizadas no Cytoscape 3.10.4 (SHANNON et al., 2003).

Os dados metabolômicos das quatro cepas cultivadas em LB, MH e MRS foram processados no MZmine 4.10.6 (SCHMID et al., 2023) e submetidos ao GNPS para construção de Feature-Based Molecular Networking (FBMN) (NOTHIAS et al., 2020). A abordagem permitiu organizar features com espectros de MS/MS semelhantes em famílias moleculares e comparar sua distribuição entre cepas e condições de cultivo. Os resultados genômicos e metabolômicos foram integrados para investigar possíveis relações entre BGCs/GCFs, famílias moleculares e candidatos de interesse.

2.3 Cultivo e extração

Os isolados, previamente armazenados em solução de glicerol a 50% (v/v) a 4 °C, foram reativados em 15 mL de meio Luria-Bertani (LB) e incubados por aproximadamente 18 h, a 37 °C e 180 rpm. A densidade óptica (OD) foi determinada a 580 nm e os pré-inóculos transferidos para 250 mL dos meios LB, Mueller-Hinton (MH) ou de Man, Rogosa and Sharpe (MRS), em erlenmeyers de 1 L, de modo a obter OD inicial de 0,1. As culturas foram incubadas por 48 h, a 37 °C e 180 rpm, permitindo avaliar a influência do meio sobre o perfil de metabólitos produzidos.

Após o cultivo, as culturas foram centrifugadas a 3.000 rpm por 30 min, e os sobrenadantes filtrados em membranas de 0,22 µm. Os sobrenadantes livres de células foram submetidos à extração líquido-líquido com acetato de etila na proporção 1:1 (v/v), em duas etapas consecutivas. As fases orgânicas foram reunidas e concentradas em evaporador rotativo sob pressão reduzida, com banho a 70 °C. Os extratos brutos foram destinados às análises por UHPLC-HRMS/MS.

2.4 UHPLC-HRMS/MS e processamento dos dados espectrais

Os extratos foram solubilizados em mistura de acetonitrila (ACN, solvente B) e água ultrapura (solvente A), na proporção 1:1 (v/v), e analisados em sistema Waters ACQUITY UPLC acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução Waters Xevo G2-XS QTof. A separação foi realizada em coluna C18, 1,7 µm (2,1 × 150 mm), utilizando água como fase móvel A e acetonitrila como fase móvel B, com fluxo de 0,300 mL/min e corrida de 23 min. O gradiente foi iniciado em 95% A/5% B, passando para 60% A/40% B em 5 min, 50% A/50% B em 10 min e 1% A/99% B em 19 min, condição mantida até 21 min. Em 21,1 min, o sistema retornou a 95% A/5% B, mantidos até 23 min. A ionização foi realizada por eletrospray em modo positivo (ESI+), com aquisição em modo MSe na faixa de m/z 100–2000, energia de colisão de 6 V na função de baixa energia e rampa de 18–50 V na função de alta energia.

Os dados foram convertidos para mzML pelo Waters DATA Convert 4.0.0 e processados no MZmine 4.10.6, incluindo detecção de massas, construção e deconvolução de cromatogramas, associação de espectros MS/MS às features, alinhamento e geração da matriz quantitativa. Para a FBMN no GNPS2, foram utilizados a tabela de quantificação em CSV, os espectros de MS/MS em MGF e os metadados em TSV.

Na construção da rede, foram utilizadas tolerâncias de 0,02 Da para precursor e 0,05 Da para fragmentos, com os filtros Window Filter e Precursor Window Filter ativados; cosine score mínimo de 0,70; pelo menos cinco fragmentos correspondentes; Top-K de 10; e máximo de 100 nós por componente. A busca por análogos foi desativada. Para as bibliotecas espectrais, foram adotados cosine score mínimo de 0,70 e pelo menos cinco fragmentos correspondentes. As correspondências foram interpretadas como anotações putativas.

Os metadados incluíram cepa, espécie, meio de cultivo, condição experimental e tipo de amostra, distinguindo amostras, brancos de meio e brancos de injeção. A rede foi visualizada no GNPS2 Molecular Networking Browser. Como complemento, o arquivo GraphML da FBMN foi integrado em Python à tabela quantitativa do MZmine pela correspondência entre os identificadores dos nós e os row IDs, permitindo comparar as áreas cromatográficas das features entre cepas e meios e verificar sua ocorrência nos controles. A análise foi restrita aos nós presentes na FBMN e utilizada como suporte à priorização de features e à integração com os dados genômicos.

Resultados e Discussões

3.1 Identificação dos clusters de genes biossintéticos por mineração genômica

A análise dos genomas das quatro cepas de *Bacillus* por meio da plataforma antiSMASH revelou um amplo repertório de regiões potencialmente envolvidas na biossíntese de metabólitos especializados (Tabela 1). Todas as cepas apresentaram múltiplas regiões biossintéticas preditas, com destaque para BD162, que apresentou o maior número entre as cepas avaliadas.

Foram observadas diferentes classes biossintéticas (Figura 1), com predominância de sistemas do tipo NRPS, seguidos por terpenos, PKS e RiPPs, além de sistemas híbridos, incluindo NRPS/PKS, NRPS/RiPP, NRPS/betalactona, NRPS/metalóforo, sideróforos, CDPS e fosfonatos. Essa diversidade demonstra que o potencial biossintético das cepas analisadas não está restrito a uma única classe de produtos naturais. A predominância de sistemas do tipo NRPS é particularmente relevante, uma vez que esse repertório biossintético está associado à produção de moléculas estruturalmente diversas, incluindo lipopeptídeos, sideróforos e outros metabólitos bioativos (IQBAL et al., 2023; PUAN et al., 2023; ZHANG et al., 2025).

A análise pelo KnownClusterBlast permitiu ainda comparar as regiões preditas com clusters biossintéticos previamente caracterizados e depositados no banco MIBiG.

Foram observadas associações com sistemas relacionados a metabólitos já descritos para o gênero *Bacillus*, incluindo surfactina, bacillibactina, bacillaene, macrolactina H, difficidina, bacilisina, mersacidina, lichenisina e bacitracina, entre outros.

Essas associações devem ser interpretadas como predições genômicas, e não como confirmação da produção dos respectivos metabólitos. A presença de um BGC indica que a cepa possui o conjunto de genes potencialmente necessário para determinada biossíntese, porém sua expressão e a produção do produto correspondente dependem de fatores regulatórios e das condições de cultivo (VAN DER HOOFT et al., 2020; ZHANG et al., 2025).

Além das regiões associadas a sistemas conhecidos, também foram identificados BGCs com baixa similaridade ou ausência de correspondência significativa com referências disponíveis no MIBiG. Esse resultado é particularmente relevante para a bioprospecção, pois indica a presença de vias biossintéticas ainda pouco representadas entre os clusters experimentalmente caracterizados. Entretanto, a baixa similaridade genômica não permite, isoladamente, afirmar a existência de novos metabólitos, sendo necessária a integração com dados químicos e posteriores etapas de validação experimental (YIN et al., 2023; VAN DER HOOFT et al., 2020).

3.2 Organização dos BGCs em Gene Cluster Families por BiG-SCAPE

Embora a análise pelo antiSMASH permita identificar individualmente as regiões biossintéticas presentes em cada genoma, a comparação direta de dezenas de BGCs dificulta a identificação de padrões de conservação e diferenciação. Dessa forma, os BGCs foram submetidos à análise comparativa utilizando o BiG-SCAPE.

No conjunto empregado nessa análise, 66 BGCs foram comparados e agrupados em 26 Gene Cluster Families (GCFs) utilizando cutoff de 0,5. O agrupamento em GCFs permitiu reunir BGCs biossinteticamente relacionados e avaliar de maneira conjunta sua distribuição entre as quatro cepas.

A rede de similaridade obtida foi posteriormente visualizada no Cytoscape (Figura 2). Nessa representação, cada nó corresponde a um BGC, enquanto as conexões representam relações de similaridade biossintética entre os clusters. A coloração dos nós de acordo com a cepa de origem possibilitou visualizar a composição das diferentes famílias e identificar padrões compartilhados entre os isolados.

A organização em famílias revelou que o potencial biossintético das quatro cepas apresenta simultaneamente um componente compartilhado e outro diferenciado. Das 26 GCFs identificadas, quatro estavam presentes nas quatro cepas, enquanto a maior parte apresentou distribuição restrita a determinados grupos de espécies de isolados.

Esse resultado demonstra que as cepas compartilham um pequeno núcleo de capacidades biossintéticas, mas mantêm ampla diversidade no restante do repertório. A existência de famílias conservadas pode estar relacionada à manutenção de funções biossintéticas importantes para o grupo, potencialmente envolvidas em processos como aquisição de nutrientes, competição microbiana ou adaptação ambiental (IQBAL et al., 2023; YIN et al., 2023). Por outro lado, as famílias não conservadas evidenciam um repertório biossintético mais variável e potencialmente responsável por diferenças

funcionais entre as cepas e espécies analisadas (YIN et al., 2023; VAN DER HOOFT et al., 2020).

3.3 Famílias biossintéticas conservadas entre as quatro cepas

Quatro GCFs, denominadas FAM_00009, FAM_00015, FAM_00021 e FAM_00022, foram identificadas em todas as quatro cepas (Tabela 2). A presença dessas famílias em representantes de *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis* indica a existência de um núcleo biossintético compartilhado entre os isolados analisados.

Entre essas famílias, a FAM_00021 apresentou associação com o sistema biossintético da bacillibactina, um sideróforo envolvido na aquisição de ferro. A conservação dessa capacidade entre as quatro cepas pode ser biologicamente relevante, uma vez que a obtenção de ferro constitui um processo essencial para o crescimento e para a competição microbiana, especialmente em ambientes nos quais esse elemento apresenta baixa biodisponibilidade (IQBAL et al., 2023; AHMED; HOLMSTRÖM, 2014).

Em contraste, as famílias FAM_00009 e FAM_00022, associadas a terpenos, não apresentaram correspondência significativa com referências caracterizadas no MIBiG. Esse resultado indica que, embora essas famílias estejam conservadas entre as cepas, sua possível função biossintética permanece pouco esclarecida.

A FAM_00015, relacionada a um sistema Type III PKS, apresentou apenas aproximadamente 5% de similaridade com a referência mais próxima. Esse baixo valor indica elevada divergência em relação aos BGCs caracterizados disponíveis no banco de referência. Dessa forma, essa família constitui um candidato particularmente interessante para investigação posterior. Contudo, esse resultado não deve ser interpretado como evidência direta de um novo composto, uma vez que a divergência do cluster não permite prever de forma eficaz a estrutura do metabólito produzido.

Assim, um dos aspectos mais relevantes da análise foi observar que a conservação de uma GCF entre as quatro cepas não significa necessariamente que ela corresponda a um sistema biossintético bem caracterizado. Parte do núcleo compartilhado permanece pouco conhecida, reforçando a importância da integração dos resultados genômicos com abordagens metabolômicas.

3.4 Distribuição das GCFs associadas às espécies

Além das quatro famílias conservadas, a análise revelou um padrão marcante de distribuição das GCFs entre as duas espécies avaliadas (Figura 3). Das 26 famílias identificadas, 11 apresentaram distribuição associada às duas cepas de *B. amyloliquefaciens* (BG1 e BD162) e nove apresentaram distribuição associada às duas cepas de *B. paralicheniformis* (BD129 e BD165). Outras duas GCFs apresentaram distribuição mista, não acompanhando claramente a separação entre as duas espécies. Dessa forma, 20 das 26 GCFs apresentaram um padrão de distribuição associado às espécies analisadas. Esse resultado evidencia que, apesar da existência de um pequeno núcleo biossintético compartilhado, a maior parte das famílias apresenta diferenciação entre *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis*.

Entre as famílias observadas no grupo de *B. amyloliquefaciens*, foram identificadas associações com sistemas biossintéticos relacionados a metabólitos como surfactina, bacillaene, macrolactina H, mersacidina, bacilisina e difficidina. A presença de diferentes vias relacionadas a lipopeptídeos, policetídeos e outros produtos naturais reforça a diversidade biossintética dessa espécie dentro do conjunto estudado.

Nas cepas de *B. paralicheniformis*, foram observados sistemas relacionados a metabólitos como lichenisina, bacitracina, ácido pulquerrimínico e schizokinen, evidenciando um repertório distinto daquele observado nas cepas de *B. amyloliquefaciens*.

As duas GCFs de distribuição mista demonstram, entretanto, que nem toda a diversidade biossintética acompanhou estritamente a separação taxonômica. Essas famílias ocorreram em combinações de cepas que não permitiram associá-las exclusivamente a nenhuma das duas espécies, indicando que parte da variabilidade pode ocorrer em nível de isolado.

O padrão predominantemente associado às espécies é um dos principais resultados da análise comparativa. Entretanto, essa interpretação deve ser feita com cautela, uma vez que foram avaliadas apenas duas cepas de cada espécie. Portanto, os resultados indicam uma associação à identidade taxonômica dentro do conjunto estudado, mas não permitem afirmar que essas GCFs sejam características universais de *B. amyloliquefaciens* ou *B. paralicheniformis*. A ampliação do número de genomas analisados será necessária para verificar a robustez desse padrão.

3.5 Caracterização metabolômica por LC-MS/MS e análise por Feature-Based Molecular Networking no GNPS

A análise dos dados de UHPLC-HRMS/MS por Feature-Based Molecular Networking no GNPS permitiu comparar o perfil metabolômico das cepas BG1, BD162, BD129 e BD165 cultivadas nos meios LB, MH e MRS. A rede molecular utilizada para a comparação das condições apresentou 353 nós e 717 arestas, sendo os nós representativos de features definidas por *m/z* e tempo de retenção, enquanto as conexões foram estabelecidas com base na similaridade entre os espectros de fragmentação. Por meio dos metadados, foi possível analisar a contribuição relativa de cada cepa e de cada meio de cultivo para as diferentes features da rede molecular, bem como avaliar a participação dos controles. Os brancos de meio auxiliaram no reconhecimento de sinais associados aos próprios meios de cultivo, enquanto os brancos de injeção foram utilizados para verificar a ocorrência de sinais de fundo possivelmente relacionados aos solventes ou a efeitos de arraste.

A interpretação da rede também considerou os padrões de compartilhamento biossintético previamente observados na análise por BiG-SCAPE, permitindo avaliar se essas relações genômicas também se refletiam nos perfis químicos das cepas em diferentes condições de cultivo. Quando a FBMN foi visualizada de acordo com a espécie, foram observadas tanto features compartilhadas entre *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis* quanto regiões da rede com maior contribuição relativa ou associação exclusiva a uma das espécies (Figura 4). Esse padrão concordou com a organização observada na mineração genômica, indicando que parte das diferenças no repertório biossintético também se reflete no perfil metabolômico. Entretanto, a distribuição

relativa das features variou entre as condições de cultivo, evidenciando que o meio também exerce influência sobre a manifestação desse potencial biossintético no perfil metabolômico das cepas.

A visualização da FBMN de acordo com as condições de cultivo revelou distribuição heterogênea das features entre LB, MH e MRS. Foram observadas famílias moleculares contendo nós compartilhados entre os três meios, bem como regiões da rede com maior contribuição relativa de condições específicas. Além disso, esse padrão não foi uniforme entre as cepas, evidenciando que a influência do meio sobre o perfil metabolômico varia de acordo com o isolado analisado.

Para complementar a análise visual da rede, os atributos dos nós foram integrados às áreas cromatográficas das respectivas features por meio de uma análise automatizada em Python. Essa abordagem permitiu comparar sistematicamente a distribuição dos sinais entre as cepas e os meios de cultivo e avaliar simultaneamente a contribuição dos respectivos brancos de meio e dos brancos de injeção. A análise quantitativa foi restrita às features representadas na FBMN, permitindo caracterizar de forma sistemática os padrões inicialmente observados na rede.

A influência das condições de cultivo também pôde ser observada na organização das famílias moleculares. Enquanto algumas apresentaram features distribuídas entre diferentes cepas e meios, outras exibiram maior contribuição de condições específicas. Entre esses padrões, destacou-se uma região da rede contendo features de elevado *m/z*, incluindo os sinais de *m/z* 1004,6301 e 1048,6432, observados predominantemente em LB para BG1, BD162 e BD129, com contribuição reduzida ou ausente nas demais condições e baixa participação do respectivo branco de meio (Figura 5). A ocorrência de múltiplas features relacionadas apresentando padrão semelhante de distribuição indica uma associação preferencial dessa região da rede com o cultivo em LB.

Por outro lado, algumas features apresentaram distribuição distinta entre as cepas e os meios de cultivo. A feature de *m/z* 1113,7139, em aproximadamente 20,83 min, apresentou maior área em MRS para BD129, enquanto, em BG1, sua maior contribuição foi observada em MH. Já a feature de *m/z* 1135,2067, em aproximadamente 21,01 min, apresentou maior área em LB para BD162, enquanto, em BG1, predominou em MRS. Este último caso é particularmente interessante, uma vez que BG1 e BD162 pertencem à mesma espécie, *Bacillus amyloliquefaciens*, mas apresentaram distribuições distintas entre as condições de cultivo. Esses resultados indicam que a influência do meio não ocorre de forma uniforme entre os isolados e sugerem que o perfil metabolômico observado resulta da interação entre as características individuais de cada cepa e as condições de cultivo.

Entre os sinais de maior interesse para a integração dos dados genômicos e metabolômicos destacou-se a feature de *m/z* 1035,7097 e TR de aproximadamente 18,56 min, que apresentou correspondência espectral putativa com halobacillin-like na busca em biblioteca do GNPS. A comparação entre o espectro experimental e o espectro de referência apresentou similaridade de cosseno de 0,8481 (Figura 6). Considerando a massa exata neutra de 1034,6991 Da, o erro calculado para o íon observado foi de aproximadamente 2,51 ppm, evidenciando boa concordância entre as massas experimental e teórica. A anotação foi considerada putativa e utilizada como candidata prioritária para integração com os resultados da mineração genômica.

A interpretação desse sinal torna-se particularmente relevante quando considerada em conjunto com a mineração genômica. A halobacillin é um lipopeptídeo cíclico relacionado ao grupo das iturinas (TRISCHMAN; JENSEN; FENICAL, 1994); entretanto, lichenysin G15 apresenta a mesma fórmula molecular e massa exata (GRANGEMARD et al., 1999), de modo que esses compostos não podem ser diferenciados apenas com base na massa do íon precursor. Além disso, a análise genômica indicou potencial biossintético relacionado à lichenisina em B. paralicheniformis, incluindo a predição de lichenysin G15 para BD165. A massa exata prevista para lichenysin G15, 1034,6991 Da, é compatível com o íon protonado observado próximo de m/z 1035,710.

Dessa forma, a convergência entre a predição genômica e a detecção da feature de alta massa fornece suporte para a ocorrência de um lipopeptídeo relacionado a essa família em BD165. Contudo, a diferenciação entre halobacillin e lichenysin G15 não pode ser realizada apenas com base na massa do precursor e depende da avaliação detalhada do espectro de MS/MS e de validações adicionais isoméricas.

Outras anotações de interesse incluíram as features atribuídas putativamente a 3-hydroxytridecanoyl glutamine e 3-hydroxytetradecanoyl glutamine. A primeira apresentou *m/z* 359,2538 e TR[CM2] de aproximadamente 7,39 min, com maior contribuição da BD165, além de sinais de menor intensidade em BG1 e BD129 e ausência nos brancos de meio. A segunda, de m/z 373,2684 e TR de aproximadamente 8,63 min, também apresentou maior contribuição da BD165 e ausência nos controles de meio. Essas anotações foram consideradas putativas e utilizadas principalmente para a priorização de features e famílias químicas para análises posteriores.

A avaliação dos controles mostrou-se essencial para a interpretação da rede. Algumas features que apresentavam contribuição elevada em determinadas condições também estavam presentes em intensidades consideráveis nos respectivos brancos de meio. Dessa forma, a predominância de uma condição na representação gráfica não foi utilizada isoladamente como evidência de produção bacteriana. A seleção das features prioritárias considerou conjuntamente sua distribuição entre as amostras, a contribuição dos brancos correspondentes, sua organização em famílias moleculares e, quando disponível, a similaridade com espectros de referência. Os brancos de injeção foram utilizados como uma verificação adicional para identificar sinais possivelmente associados ao sistema analítico.

No conjunto, a FBMN revelou a ocorrência simultânea de famílias moleculares compartilhadas entre cepas e condições, grupos de features associados preferencialmente a determinados meios de cultivo e respostas específicas de determinadas combinações cepa-meio. Esses resultados indicam que o perfil metabolômico observado experimentalmente não depende apenas do potencial biossintético codificado no genoma, mas também das condições utilizadas para o cultivo. A integração entre a mineração genômica e os dados metabolômicos possibilitou, portanto, relacionar o potencial biossintético previsto às famílias e aos sinais detectados experimentalmente, além de priorizar candidatos para etapas posteriores de caracterização estrutural.

Conclusão

A integração entre mineração genômica e metabolômica permitiu relacionar o potencial biossintético codificado nos genomas aos perfis químicos efetivamente observados nas quatro cepas de *Bacillus* associadas a ambientes impactados por petróleo. A análise de 66 BGCs pelo BiG-SCAPE resultou em 26 GCFs, incluindo quatro famílias conservadas entre todas as cepas e 20 famílias com distribuição associada às espécies no conjunto estudado. Esse padrão evidencia simultaneamente um núcleo biossintético compartilhado e ampla diferenciação entre *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis*.

A metabolômica por Feature-Based Molecular Networking complementou a informação genômica ao revelar uma rede com 353 features e demonstrar que o repertório químico detectado depende também das condições de cultivo. A ocorrência de respostas distintas entre cepas e meios, inclusive entre isolados da mesma espécie, reforça que o potencial biossintético previsto no genoma não se manifesta de forma uniforme e que a modulação das condições de cultivo constitui uma etapa relevante para ampliar a prospecção química.

Entre os candidatos priorizados, destacou-se a feature de *m/z* 1035,7097, observada principalmente em BD165-MRS e compatível com lipopeptídeos relacionados a halobacillin e lichenysin G15. A convergência entre a anotação metabolômica e a predição genômica fortalece a priorização desse sinal, mas não permite estabelecer sua identidade estrutural de forma definitiva. Análises direcionadas de MS/MS e validação estrutural serão necessárias para diferenciar os possíveis isômeros.

Em conjunto, os resultados mostram que a integração genômica-metabolômica permite passar da previsão de capacidade biossintética para a seleção racional de alvos químicos concretos. A estratégia empregada reduz o espaço de busca, orienta etapas posteriores de isolamento e caracterização e destaca cepas e condições de cultivo com maior interesse para a investigação de metabólitos especializados com potencial biotecnológico e antimicrobiano.

Referências

AHMED, E.; HOLMSTRÖM, S. J. M. Siderophores in environmental research: roles and applications. Microbial Biotechnology, v. 7, p. 196–208, 2014. DOI: 10.1111/1751-7915.12117.

ATANASOV, A. G. et al. Natural products in drug discovery: advances and opportunities. Nature Reviews Drug Discovery, v. 20, n. 3, p. 200–216, 2021. DOI: 10.1038/s41573-020-00114-z.

BLIN, K. et al. antiSMASH 8.0: extended gene cluster detection capabilities and analyses of chemistry, enzymology, and regulation. Nucleic Acids Research, v. 53, n. W1, p. W32–W38, 2025. DOI: 10.1093/nar/gkaf334.

DELLA SALA, G.; MANGONI, A.; COSTANTINO, V.; TETA, R. Identification of the biosynthetic gene cluster of thermoactinoamides and discovery of new congeners by

integrated genome mining and MS-based molecular networking. Frontiers in Chemistry, v. 8, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00397.

DRAISMA, A. et al. BiG-SCAPE 2.0 and BiG-SLiCE 2.0: scalable, accurate and interactive sequence clustering of metabolic gene clusters. Nature Communications, v. 17, art. 2000, 2026. DOI: 10.1038/s41467-026-68733-5.

GRANGEMARD, I.; BONMATIN, J.-M.; BERNILLON, J.; DAS, B. C.; PEYPOUX, F. Lichenysins G, a novel family of lipopeptide biosurfactants from Bacillus licheniformis IM 1307: production, isolation and structural evaluation by NMR and mass spectrometry. The Journal of Antibiotics, v. 52, n. 4, p. 363–373, 1999. DOI: 10.7164/antibiotics.52.363.

HO, C. S. et al. Antimicrobial resistance: a concise update. The Lancet Microbe, 2024, art. 100947. DOI: 10.1016/j.lanmic.2024.07.010.

IQBAL, S.; BEGUM, F.; RABAAN, A. A.; ALJELDAH, M.; AL SHAMMARI, B. R.; ALAWFI, A.; ALSHENGETI, A.; SULAIMAN, T.; KHAN, A. Classification and multifaceted potential of secondary metabolites produced by Bacillus subtilis group: a comprehensive review. Molecules, v. 28, n. 3, art. 927, 2023. DOI: 10.3390/molecules28030927.

MIETHKE, M. et al. Towards the sustainable discovery and development of new antibiotics. Nature Reviews Chemistry, v. 5, n. 10, p. 726–749, 2021. DOI: 10.1038/s41570-021-00313-1.

MILJAKOVIĆ, D.; MARINKOVIĆ, J.; BALEŠEVIĆ-TUBIĆ, S. The significance of Bacillus spp. in disease suppression and growth promotion of field and vegetable crops. Microorganisms, v. 8, n. 7, art. 1037, 2020. DOI: 10.3390/microorganisms8071037.

MURRAY, C. J. L. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis. The Lancet, v. 399, n. 10325, p. 629–655, 2022. DOI: 10.1016/S0140-6736(21)02724-0.

NAGHAVI, M. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990–2021: a systematic analysis with forecasts to 2050. The Lancet, v. 404, n. 10459, p. 1199–1226, 2024. DOI: 10.1016/S0140-6736(24)01867-1.

NOTHIAS, L.-F. et al. Feature-based molecular networking in the GNPS analysis environment. Nature Methods, v. 17, p. 905–908, 2020. DOI: 10.1038/s41592-020-0933-6.

PUAN, S. L. et al. Antimicrobial peptides from Bacillus spp. and strategies to enhance their yield. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 107, n. 18, p. 5569–5593, 2023. DOI: 10.1007/s00253-023-12651-9.

SCHMID, R. et al. Integrative analysis of multimodal mass spectrometry data in MZmine 3. Nature Biotechnology, v. 41, n. 4, p. 447–449, 2023. DOI: 10.1038/s41587-023-01690-2.

SHANNON, P. et al. Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks. Genome Research, v. 13, n. 11, p. 2498–2504, 2003. DOI: 10.1101/gr.1239303.

TRISCHMAN, J. A.; JENSEN, P. R.; FENICAL, W. Halobacillin: a cytotoxic cyclic acylpeptide of the iturin class produced by a marine Bacillus. Tetrahedron Letters, v. 35, n. 31, p. 5571–5574, 1994. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)77249-2.

VAN DER HOOFT, J. J. J.; MOHIMANI, H.; BAUERMEISTER, A.; DORRESTEIN, P. C.; DUNCAN, K. R.; MEDEMA, M. H. Linking genomics and metabolomics to chart specialized metabolic diversity. Chemical Society Reviews, v. 49, n. 11, p. 3297–3314, 2020. DOI: 10.1039/D0CS00162G.

YIN, Q. J. et al. Species-specificity of the secondary biosynthetic potential in Bacillus. Frontiers in Microbiology, v. 14, 2023. DOI: 10.3389/fmicb.2023.1271418.

ZHANG, H.-W. et al. Application of omics- and multi-omics-based techniques for natural product target discovery. Biomedicine & Pharmacotherapy, v. 141, art. 111833, 2021. DOI: 10.1016/j.biopha.2021.111833.

ZHANG, J. et al. The characterization, biological activities, and potential applications of the antimicrobial peptides derived from Bacillus spp.: a comprehensive review. Probiotics and Antimicrobial Proteins, 2025. DOI: 10.1007/s12602-024-10447-5.

Anexos



Tabela 1. Número de regiões biossintéticas preditas pelo antiSMASH nas cepas analisadas.



Figura 1. Distribuição das classificações biossintéticas associadas às GCFs identificadas pelo BiG-SCAPE nas quatro cepas de Bacillus. As barras representam o número de ocorrências de cada classificação biossintética no conjunto analisado.



Figura 2. Rede de similaridade dos BGCs construída a partir do BiG-SCAPE e visualizada no Cytoscape.



Tabela 2. GCFs conservadas entre as quatro cepas analisadas.



Figura 3. Distribuição das 26 GCFs: 11 associadas a B. amyloliquefaciens, 9 associadas a B. paralicheniformis, 4 conservadas e 2 com distribuição mista.



Figura 4. Feature-Based Molecular Networking das cepas de Bacillus visualizada de acordo com a espécie. Cada nó representa uma feature molecular definida por m/z e tempo de retenção, enquanto as conexões indicam similaridade entre os espectros de MS/MS. A



Figura 5. Destaque de uma família molecular da FBMN associada preferencialmente ao cultivo em LB. O painel ampliado evidencia features de elevado m/z, incluindo 1004,6301 e 1048,6432, com maior contribuição de BG1-LB, BD162-LB e BD129-LB e baixa particip



Figura 6. Comparação espectral (mirror match) entre o espectro experimental da feature de m/z 1035,7097 e o espectro de referência anotado como halobacillin-like na biblioteca espectral do GNPS. A comparação apresentou similaridade de cosseno de 0,8481.

CÓDIGO: ET0742

AUTOR: YASMIN CAMARA PEGADO

ORIENTADOR: FRANCISCO ORDELEI NASCIMENTO DA SILVA

TÍTULO: Síntese e caracterização do complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2

Resumo

O desenvolvimento de complexos polipiridínicos de rutênio tem despertado interesse científico devido à sua estabilidade e versatilidade. Este trabalho objetivou sintetizar e caracterizar o complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)$(pzc)_2$]$(PF_6)_2$ onde composto foi analisado por infravermelho (IV), UV-Vis e voltametria cíclica. O espectro de IV evidenciou a coordenação do ácido pirazinocarboxílico, bem como a presença de bipiridina (bpy) e fenantrolina (phen), destacando as bandas do grupo carboxilato em 1639 e 1423 cm^{-1} (estiramentos assimétrico e simétrico do COO^-), vibrações do anel sobrepostas em 1639 cm^{-1} (estiramento C=N), deformações C-H fora do plano em 765 e 721 cm^{-1}, e o estiramento do contra-íon PF_6^- em 842 cm^{-1}. No UV-Vis em metanol, observaram-se transições intraligantes (π→π*) em 226, 264 e 287 nm, com deslocamentos das transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) para 431 e 460 nm em relação ao precursor *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl_2]. Esse deslocamento da MLCT para maior energia reflete o forte caráter π-receptor do pzc, provocando maior desdobramento dos orbitais dπ do rutênio. O voltamograma cíclico exibiu potencial de meia-onda ($E_1/_2$) de 857,5 mV vs Ag/AgCl (par redox $Ru^{3+/2+}$). Esse valor positivo confirma a alta capacidade π-receptora do ligante pzc, que confere deficiência eletrônica ao centro metálico, estabilizando o rutênio reduzido e dificultando a oxidação.

Palavras-chave: Rutênio, ácido pirazinocarboxílico, espectroscopia, voltametria.

TITLE: Synthesis and characterization of cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 complex..

Abstract

The development of ruthenium polypyridyl complexes has aroused scientific interest due to their stability and versatility. This work aimed to synthesize and characterize the *cis*-[Ru(phen)(bpy)$(pzc)_2$]$(PF_6)_2$ complex, which was analyzed by infrared (IR) and UV-Vis spectroscopies, and cyclic voltammetry. The IR spectrum evidenced the coordination of the pyrazinecarboxylic acid, as well as

the presence of bipyridine (bpy) and phenanthroline (phen), highlighting the carboxylate group bands at 1639 and 1423 cm^{-1} (asymmetric and symmetric COO^- stretches), superimposed ring vibrations at 1639 cm^{-1} (C=N stretch), out-of-plane C-H bending at 765 and 721 cm^{-1}, and the stretch of the PF_6^- counterion at 842 cm^{-1}. In the UV-Vis spectrum in methanol, intraligand transitions (π→π*) were observed at 226, 264, and 287 nm, with metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transitions shifting to 431 and 460 nm compared to the *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl_2] precursor. This shift of the MLCT band to higher energy reflects the strong π-acceptor character of pzc, causing greater splitting of the ruthenium dπ orbitals. The cyclic voltammogram exhibited a half-wave potential ($E_1/_2$) of 857.5 mV vs. Ag/AgCl ($Ru^{3+/2+}$ redox couple). This positive value confirms the high π-acceptor capacity of the pzc ligand, which confers an electron deficiency to the metal center, stabilizing the reduced ruthenium and hindering the oxidation process.

Keywords: Ruthenium, pyrazinecarboxylic acid, spectroscopy, voltammetry.

Introdução

As propriedades dos complexos metálicos, como atividade redox e química de coordenação, permitem que os pesquisadores otimizem sua eficácia para fins terapêuticos (ABDOLMALEKI et al., 2024). Consequentemente, químicos bioinorgânicos estão se concentrando em projetos envolvendo complexos metálicos que incorporam ligantes biologicamente ativos (EL-ASMY; AL-HAZMI, 2009).

Nesse contexto, o conhecimento prévio das propriedades químicas e do comportamento biológico do rutênio, obtido a partir da pesquisa direcionada ao desenvolvimento de novos compostos anticancerígenos, levou a um foco crescente na adaptação dos complexos desse metal como agentes antimicrobianos (MUNTEANU; UIVAROSI, 2021).

Ademais, ligantes quelantes como phen e bpy em particular, trazem características interessantes, dentre elas a sua ausência de elétrons no orbital π*, que os torna excelentes aceptores π capazes de estabilizar íons metálicos em estados de oxidação mais baixos. Além disso, devido à presença de orbitais π* de baixa energia do ligante, os complexos metálicos podem ser caracterizados por fortes bandas de absorção de transferência de carga metal-ligante (MLCT) no espectro visível e emissões fluorescentes deslocadas para o vermelho (BENCINI; LIPPOLIS, 2010).

Para somar a esse sistema, o ácido pirazino carboxílico é a forma ativa do pró-fármaco pirazinamida (PZA), um antibiótico usado em combinação com outros medicamentos em regimes de tratamento padrão para infecções por tuberculose (TB) (FONTES et al., 2024).

Dessa forma, combinar o rutênio, os quelantes e o ácido em um único complexo de coordenação é uma estratégia, pois une a estabilidade do metal e dos ligantes

presentes no precursor à forte ação biológica do ácido pirazinocarboxílico, o ligante adicionado.

Metodologia

A síntese do *cis*-[Ru(bpy)(phen)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ se deu através da utilização de 100 mg do complexo de partida *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$] dissolvido em 10 mL de uma solução de etanol/água (1:1) sob aquecimento e agitação. Em seguida foi adicionado 92 mg do ácido pirazinocarboxílico, deixando em sistema reacional de refluxo por 3 horas. Ao final da síntese a solução foi resfriada e adicionou-se hexafluorofosfato de amônio. O precipitado obtido de cor marrom foi filtrado e armazenado em dessecador.

A caracterização do complexo se deu através das seguintes técnicas: Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, Espectroscopia Eletrônica na Região do Uv-Visível e Eletroquímica.

Resultados e Discussões

Segundo o espectro obtido na região do infravermelho, foram observadas bandas características do ligante ácido pirazinocarboxílico coordenado ao centro metálico, bem como dos ligantes polipiridínicos. A banda intensa e alargada em 3446 cm^{-1} é atribuída ao estiramento v(O–H) e também a coordenação do ligante pode ser evidenciada pelo desaparecimento da banda em 1727 cm^{-1} (vC=O do ácido livre) e pelo surgimento de um sinal intenso em 1639 cm^{-1}. Esse deslocamento para menor número de onda ocorre devido à desprotonação do ácido para formar o grupo carboxilato (-COO$^-$). Portanto, a banda resultante em 1639 cm^{-1} corresponde à sobreposição do estiramento assimétrico do carboxilato, com os estiramentos v(C=N) dos anéis heterocíclicos, que absorvem na mesma região. A banda em 1423 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do carboxilato, que se apresenta sobreposto aos estiramentos v(C=C) dos anéis aromáticos.

Na região de menor energia, as bandas em 765 e 721 cm^{-1} referem-se às deformações angulares C–H fora do plano, características dos anéis aromáticos da bipiridina e fenantrolina. Por fim, o sinal intenso em 842 cm^{-1} é atribuído ao estiramento, indicando a presença do ânion hexafluorofosfato (PF_6^-) como contra-íon do complexo.

Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em ATR.

Analisando o espectro eletrônico de absorção na região do UV visível do complexo *cis*-[Ru(bpy)(phen)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em metanol (figura 2), foi possível observar o deslocamento das bandas em relação ao precursor *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$] . As bandas em 219 nm, 266 nm e 292 nm sofreram pequenas alterações para 226 nm, 264 nm e 287 nm, referentes às transições intraligantes do tipo (π → π*) dos ligantes bipiridina e fenantrolina, e as bandas em 450 nm e 512 nm deslocaram para 431 nm e 460 nm, atribuídas à transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) do tipo dRuII → *(bpy/phen/pzc).

Figura 2. Espectro eletrônico na região do UV-VIS do complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em metanol.

Com base nos dados apresentados no espectro eletrônico na região do UV-Vis, pode-se observar que a provável coordenação do ácido pirazinocarboxílico ao centro metálico do complexo, ocasionou um deslocamento das banda MLCT em relacão ao complexo de partida *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$], ou seja, a banda foi deslocada para uma região de maior energia, isso pode ser justificado pelo fato do ácido pirazinocarboxílico ser um ligante π receptor forte, no qual provoca um maior desdobramento dos orbitais dπ do rutênio, gerando um aumento de energia nas transferências de carga dos orbitais dπ do rutênio para os orbitais π* da bipiridina e fenantrolina.

O voltamograma cíclico de uma solução contendo o íon complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ é apresentado na Figura 3. É observado um valor do potencial de meia onda para esse complexo (E$_{1/2}$) em 857,5 mV versus Ag/AgCl referente ao par redox Ru$^{3+/2+}$.

Figura 3. Voltamograma cíclico do íon complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em NaFTA 0,1Mol.L-1. Potencial aplicado usando eletrodo de carbono vítreo como trabalho, e Ag/AgCl como referência.

O potencial de meia-onda (E$_{1/2}$) do par redox Ru$^{3+/2+}$ deslocou de 410 mV no precursor *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$] para 857,5 mV no complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$. Esse aumento ocorre devido à substituição dos cloretos que são π doadores pelo ácido pirazinocarboxílico, que possui alta capacidade π receptora. Essa característica do novo ligante diminui a densidade eletrônica no centro metálico, garantindo maior estabilidade ao rutênio na sua forma reduzida, o Ru(II). Consequentemente, a transferência de elétrons para a oxidação do metal torna-se mais difícil, justificando o valor de potencial mais positivo observado no novo complexo.

Conclusão

Os espectros de infravermelho e UV-Vis evidenciam a coordenação dos ligantes phen, bpy e pzc no íon complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$, fato analisado

pelas suas bandas vibracionais características e pelo deslocamento da banda MLCT para maiores energias. Além disso, a análise eletroquímica revelou um alto potencial de meia-onda ($E_{1/2}$ = 857,5 mV) para o par $Ru^{3+}/^{2+}$, mostrando o forte caráter π-receptor do ligante pzc, que estabiliza o rutênio em seu estado reduzido e dificulta sua oxidação.

Referências

ABDOLMALEKI, S. et al. Riding the metal wave: a review of the latest developments in metal-based anticancer agents. Coordination Chemistry Reviews, v. 501, p. 215579, 2024.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. Coordination Chemistry Reviews, v. 254, n. 17-18, p. 2096-2180, 2010.

EL-ASMY, A. A.; AL-HAZMI, G. A. A. Synthesis and spectral feature of benzophenone-substituted thiosemicarbazones and their Ni(II) and Cu(II) complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 71, n. 5, p. 1885-1890, 2009.

FONTES, F. L. et al. Pyrazinoic acid, the active form of the anti-tuberculosis drug pyrazinamide, and aromatic carboxylic acid analogs are protonophores. Frontiers in Molecular Biosciences, v. 11, fev. 2024.

MUNTEANU, A.-C.; UIVAROSI, V. Ruthenium Complexes in the Fight against Pathogenic Microorganisms: an extensive review. Pharmaceutics, v. 13, n. 6, p. 874, 13 jun. 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

Anexos



Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 em ATR.



Figura 2. Espectro eletrônico na região do UV-VIS do complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 em metanol.



Figura 3. Voltamograma cíclico do íon complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 em NaFTA 0,1Mol.L-1. Potencial aplicado usando eletrodo de carbono vítreo como trabalho, e Ag/AgCl como referência.

CÓDIGO: ET0779

AUTOR: LEVI NASCIMENTO DE LIMA

ORIENTADOR: PABLO ELI SOARES DE OLIVEIRA

TÍTULO: Footprint de uma estação micrometeorológica

Resumo

O método de covariância dos vórtices turbulentos é amplamente utilizada para quantificar os fluxos de energia, vapor d'água e dióxido de carbono (CO_2) entre a superfície e a atmosfera, sendo que as medidas obtidas em torres micrometeorológicas representam não apenas as condições locais, mas também de uma região de influência denominada footprint, área responsável pelas contribuições aos fluxos turbulentos em função da direção do vento, estabilidade e características da superfície. Este trabalho teve como objetivo gerar o footprint de uma torre micrometeorológica, instalada na Escola Agrícola de Jundiaí (EAJ, Macaíba - RN), a fim de identificar as áreas de maior contribuição para os fluxos medidos ao longo do tempo. Para isso, utilizaram-se dados de alta frequência (10 Hz) de vento, temperatura sônica, vapor d'água e CO_2 obtidos por anemômetro sônico Windmaster Pro (Gill Inc.), instalados a 2,7 m, além de variáveis meteorológicas coletadas a cada minuto. O footprint foi realizado com o modelo de Kljun et al. (2015), considerando altura de medida, comprimento de Obukhov, velocidade média do vento, velocidade de fricção, rugosidade e altura da camada limite planetária.

Palavras-chave: EAJ; Footprint; Covariância dos vórtices; Fluxos turbulentos.

TITLE: Footprint of a micrometeorological station.

Abstract

The eddy covariance method is widely used to quantify energy, water vapor, and carbon dioxide (CO_2) fluxes between the surface and the atmosphere; measurements obtained at micrometeorological towers represent not only local conditions but also those of a region of influence known as the "footprint"—the area contributing to turbulent fluxes based on wind direction, stability, and surface characteristics. This study aimed to generate the footprint of a micrometeorological tower installed at the Escola Agrícula de Jundiaí (EAJ, Macaíba, RN) to identify the areas contributing most significantly to the fluxes measured over time. To achieve this, high-frequency (10 Hz) data on wind, sonic temperature, water vapor, and CO_2—obtained via a Windmaster Pro sonic anemometer (Gill Inc.) installed

at a height of 2.7 m—were used, alongside meteorological variables collected at one-minute intervals. The footprint was modeled using the approach developed by Kljun et al. (2015), taking into account measurement height, Obukhov length, mean wind speed, friction velocity, surface roughness, and planetary boundary layer height.

Keywords: EAJ; Footprint; Eddy covariance; Turbulent Flows.

Introdução

O método de covariância de vórtices turbulentos (Eddy Covariance - EC) é amplamente utilizado na quantificação das trocas de propriedades, como energia e dióxido de carbono (CO2), entre a superfície terrestre e a atmosfera. Em escala global, a importância dessa técnica é evidenciada pela rede de monitoramento FLUXNET, que conecta centenas de sítios ativos ao redor do mundo (FLUXNET, 2020). Contudo, a aplicação prática do método em agroecossistemas específicos, como o instalado na Escola Agrícola de Jundiaí (EAJ/UFRN), em Macaíba-RN, enfrenta desafios micrometeorológicos locais, pois apesar da reconhecida robustez do EC, ainda persistem discussões na literatura sobre a quantificação adequada dos fluxos em condições de baixa turbulência, típicas do período noturno (AUBINET, 2008; FINNIGAN, 2008; MAHRT, 2010).

Durante o dia na EAJ, a mistura vertical é intensa devido ao forte aquecimento da superfície e à ação dos ventos constantes soprados do oceano, resultado da ação conjunta da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), das Ondas de Leste (mais ativas no outono/inverno), de vórtices ciclônicos em altitude (VCAN) e da brisa marítima moderadora (Oliveira et al., 2017; Medeiros et al., 2020; Bezerra et al., 2019).. Sob ventos mais fracos e forte estabilização da camada limite noturna, o transporte vertical é suprimido. Essa perda de mistura compromete a precisão do EC, tendendo a subestimar a respiração do ecossistema e do solo, o que pode gerar vieses sistemáticos que superestimam o sequestro de carbono do sistema (AUBINET, 2008).

Para mitigar esse problema na torre micrometeorológica da EAJ, onde os sensores estão instalados a uma altura de 2,7 m acima do solo e a pastagem possui altura média de dossel de 0,8 m, uma das alternativas consiste em adicionar ao fluxo turbulento medido o termo de armazenamento (S) de escalares na camada de ar abaixo dos sensores. Esse termo decorre da equação de balanço de massa, na qual são frequentemente negligenciados os termos de advecção e divergência horizontal (WOFSY et al., 1993 apud PATTEY et al., 2002). Contudo, devido à proximidade com a costa e à constante influência da brisa marítima em Macaíba-RN, a análise dessas simplificações e o estabelecimento de um rigoroso controle de qualidade dos dados noturnos tornam-se imperativos para garantir a confiabilidade física das medições.

Entretanto, medidas feitas em um determinado local e em uma certa altura em uma torre micrometeorológica não representam apenas as propriedades da superfície e fluxos no próprio local da medida. Na realidade, essas medidas são influenciadas pelas condições micrometeorológicas e da superfície situadas a montante da torre. Essa região de influência, denominada footprint, corresponde à área responsável pelas fontes de contribuição para os fluxos turbulentos em determinado ponto no tempo, sob condições específicas de estabilidade e características da superfície, permitindo melhor interpretação das medidas de fluxos de escalares, como o CO_2. A função de footprint

descreve espacialmente a origem das contribuições para os fluxos, assim como sua intensidade relativa, e depende principalmente da altura de medição, da rugosidade da superfície e do regime de estabilidade atmosférica.

Metodologia

Os dados utilizados neste estudo foram coletados em uma torre micrometeorológica pertencente à Rede de Torres do INCT OndaCBC, cujo objetivo principal é monitorar o balanço de energia, água e CO_2 em áreas do bioma Caatinga, no Nordeste brasileiro. A estas análises já em andamento será adicionada a investigação das características do escoamento turbulento noturno nesses ambientes.

A torre micrometeorológica está localizada na Escola Agrícola de Jundiaí (EAJ), no município de Macaíba-RN, nas coordenadas latitude -5º53'46.0" (-5.896108) e longitude -35º21'43.9" (-35.362211). As medições são realizadas a uma frequência de 10 Hz, contemplando as componentes da velocidade do vento, a temperatura do ar e as concentrações de CO_2 e vapor d'água, utilizando um Anemômetro sônico WindMaster Pro. Como medidas complementares, também são monitorados os componentes do balanço radiativo (saldo de radiação, radiação de onda curta incidente e refletida, radiação de onda longa incidente e emitida) por meio do sensor CNR4 (Kipp & Zonen), além de temperatura e umidade do ar com o sensor HMP155A (Vaisala), em intervalos de 30 minutos. Todas as medições são realizadas a 2,7 m de altura sobre a vegetação.

Figura 1 - Torre micrometeorológica, EAJ, RN

Fonte: SÁ, 2026.

O fluxo é definido como a transferência de uma quantidade por unidade de área e por unidade de tempo. Na micrometeorologia, busca-se estimar os fluxos de calor sensível, calor latente, dióxido de carbono e momentum entre a superfície e a atmosfera. Como essas quantidades não podem ser medidas diretamente, utiliza-se a técnica de covariância de vórtices turbulentos, que permite estimar fluxos a partir de medições de alta frequência das componentes do vento, da temperatura e das concentrações de CO_2 e vapor d'água.

O fluxo de uma quantidade Q qualquer é dado por:

$$F = \rho w Q$$

em que Q representa a razão de mistura da quantidade analisada, w é a componente vertical da velocidade do vento e ρ é a densidade do ar. Considerando um escoamento turbulento, cada variável é decomposta em uma média e uma flutuação turbulenta. Aplicando as regras das médias de Reynolds e assumindo algumas simplificações válidas para a camada limite planetária — como desprezar flutuações de densidade —, o fluxo de Q para terrenos planos e homogêneos é proporcional à covariância estatística entre w e Q (GOULDEN et al., 1996; AUBINET et al., 2000; BALDOCCHI, 2003).

Em algumas condições nas quais a turbulência é gerada ou modulada pelo cisalhamento do vento próximo à superfície, a magnitude do tensor de Reynolds assume um papel fundamental como variável de escala. A velocidade de fricção ($u*$) é definida pela raiz quarta da soma dos fluxos verticais dos componentes horizontais do momentum elevados ao quadrado, e constitui parâmetro essencial na caracterização da intensidade da turbulência e da interação superfície–atmosfera.

A determinação do footprint envolve o uso de variáveis micrometeorológicas como comprimento de Obukhov, desvio padrão da velocidade lateral, velocidade de fricção, altura da camada limite planetária, comprimento de rugosidade e velocidade média do vento. A estimativa foi realizada por meio do modelo proposto por Kljun et al. (2015), disponível em formato de pacote no software R (https://footprint.kljun.net), permitindo identificar as áreas de maior contribuição para os fluxos turbulentos medidos na torre.

A caracterização da área de contribuição dos fluxos turbulentos de CO_2 (footprint) foi realizada por meio do modelo parametrizado de duas dimensões proposto por Kljun et al. (2015). Este modelo, consolidado na literatura, permite estimar a distribuição espacial das fontes e sumidouros que influenciam as medições realizadas no nível do sensor da torre.

O processamento dos dados foi conduzido no ambiente computacional R, utilizando o pacote oficial disponibilizado pelos autores (disponível em https://footprint.kljun.net). O modelo FFP (Flux Footprint Prediction) foi alimentado com variáveis micrometeorológicas fundamentais, sendo elas: a altura de medição (zm), comprimento de rugosidade (z0), velocidade de fricção (u*), velocidade média do vento (u_{mean}), direção do vento ($wind_{dir}$), desvio padrão da velocidade do vento transversal (v), altura da camada limite (h) e o comprimento de Obukhov (L).

Os resultados do footprint climatológico foram exportados em formato de matriz bidimensional (2D), permitindo a conversão das distâncias relativas à torre em coordenadas métricas para cada pixel de contribuição. Para a identificação do ponto de máxima contribuição, o cálculo do pico foi realizado de forma radial, por meio da hipotenusa das coordenadas espaciais, em detrimento de abordagens simplificadas baseadas em médias de colunas. Essa metodologia oferece maior robustez ao estudo, uma vez que considera a geometria real da pluma turbulenta e a dispersão física do fluxo, garantindo que o ponto de maior intensidade (hotspot) seja localizado com precisão matemática e fidelidade física à dinâmica atmosférica local.

Todos os pixels da matriz foram ordenados de forma crescente em função da sua distância euclidiana em relação ao sensor, a partir desta ordenação procedeu-se ao somatório cumulativo da intensidade do fluxo, com o intuito de descobrir o limiar de 90% da contribuição total. Este procedimento garante que a delimitação da área de influência

reflita com precisão a extensão da área de contribuições relevantes para os dados observados.

As matrizes resultantes foram exportadas no formato GeoTIFF, utilizando o sistema de referência de coordenadas SIRGAS 2000 / UTM zona 25S (EPSG: 31985). No software QGIS, as manchas de footprint foram sobrepostas a imagens de satélite de alta resolução, permitindo a validação visual da homogeneidade da área amostrada.

Resultados e Discussões

Figura 2: Footprint climatológico

Fonte: Próprio autor.

O gráfico acima mostra a distribuição espacial do footprint em torno da torre micrometeorológica. É perceptível que as maiores contribuições para os fluxos turbulentos se concentram próximos à torre. A forma da distribuição está de acordo com a teoria de dispersão de plumas, em que o footprint tende a se expandir lateralmente e longitudinalmente à medida que a distância da fonte aumenta, sofrendo influência principalmente do vento.

O gradiente de cores detalha de maneira mais clara a intensidade relativa das contribuições. As cores quentes (amarelo e laranja) marcam a região de maior contribuição, localizada entre ~7 e 15 m da torre. Já as regiões mais afastadas apresentam intensidade reduzida, demonstrando que a maior parte dos fluxos provém da área mais próxima à torre.

Figura 3: Pico e Acumulado do footprint

Fonte: Próprio autor

A Fig. 3 indica que as principais contribuições ocorrem à 7 m de distância da torre e que 90% de contribuição dos fluxos provêm de aproximadamente 102 m. Este resultado é fundamental, pois fornece uma estimativa prática da área de maior influência da torre micrometeorológica sobre os fluxos medidos, permitindo assim maior confiabilidade na interpretação das trocas de energia, água e CO_2 no local. Reforça também a intensidade concentrada próxima à torre. É observado que a contribuição máxima dos fluxos está

concentrada em um ponto bem definido, com queda brusca à medida que a distância aumenta.

Conclusão

De forma geral, os resultados permitiram identificar a área de contribuição para os fluxos turbulentos medidos. A estimativa do footprint da torre micrometeorológica instalada na EAJ, indicou que a maior contribuição ocorre a 7 m da torre, com 90% das contribuições concentradas em um raio de aproximadamente 102 m. Esses resultados mostraram-se consistentes ao evidenciar a predominância das contribuições próximas à torre e a representatividade local dos fluxos de energia, água e carbono, mas também indicam a necessidade de análises complementares como identificar a porcentagem de contribuição de cada variável no cálculo.

Referências

AUBINET, M. Eddy covariance CO 2 flux measurements in nocturnal conditions: an analysis of the problem. Ecological Applications, v. 18, n. 6, p. 1368-1378,

2008.

AUBINET, M. et al. Direct advection measurements do not help to solve the night-time CO2 closure problem: Evidence from three different forests.

Agricultural and Forest Meteorology, v. 150, n. 5, p. 655 - 664, 2010.

AUBINET, M. et al. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology. Advances in Ecological Research, v. 30, p.

113-175, 2000.

BALDOCCHI, D. D. Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. Global

Change Biology, v. 9, p. 479-492, 2003.

BEZERRA, B. G. et al. Changes of precipitation extremes indices in São Francisco River Basin, Brazil from 1947 to 2012. Theoretical and Applied Climatology, v. 135, n. 1, p. 565-576, 2019.

FINNIGAN, J. An introduction to flux measurements in difficult conditions. Ecological Applications, v. 18, n. 6, p. 1340-1350, 2008.

FLUXNET. 2020. Disponível em: <http://fluxnet.ornl.gov>. Acesso em: 01 fev. 2020.

GOULDEN, M. L. et al. Measurements of carbon sequestration by long-term eddy covariance: methods and a critical evaluation of accuracy. Global Change

Biology, v. 2, p. 169-182, 1996.

Kljun, N., Calanca, P., Rotach, M. W., and Schmid, H. P.: A simple two-dimensional parameterisation for Flux Footprint Prediction (FFP), Geosci. Model Dev., 8, 3695–3713, https://doi.org/10.5194/gmd-8-3695-2015, 2015.

MAHRT, L. Computing turbulent fluxes near the surface: Needed improvements. Agricultural and Forest Meteorology, 2010.

MASSMAN, W. J.; LEE, X. Eddy covariance flux corrections and uncertainties in long-term studies of carbon and energy exchanges. Agricultural and Forest

Meteorology, v. 113, p. 121-144, 2002.

MEDEIROS, F. J. et al. Numerical simulation of the circulation and tropical teleconnection mechanisms of a severe drought event (2012–2016) in Northeastern Brazil. Climate Dynamics, v. 54, n. 9, p. 4043-4057, 2020.

OLIVEIRA, PT de; SANTOS E SILVA, C. M.; LIMA, K. C. Climatology and trend analysis of extreme precipitation in subregions of Northeast Brazil. Theoretical and Applied Climatology, v. 130, n. 1, p. 77-90, 2017.

PATTEY, E., Strachan, I. B., Desjardins, R. L., & Massheder, J. (2002). Measuring nighttime CO_2 flux over terrestrial ecosystems using eddy covariance and nocturnal boundary layer methods. Agricultural and Forest Meteorology, 113(1-4), 145-158.

SÁ, T. N. M. de. Balanço de energia à superfície em uma pastagem tropical (Brachiaria brizantha) sob condições de pastejo na região costeira do Rio Grande do Norte. 2026. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Climáticas) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2026.

WOFSY, S. C. et al. ,Net Exchange of CO2 in a Mid-Latitude Forest.Science260,1314-1317(1993).DOI:10.1126/science.260.5112.1314

Anexos



Footprint climatológico.





Localização da área experimental.

CÓDIGO: ET0836

AUTOR: JOÃO VICTOR GOMES DE SOUZA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Análise do Desempenho Adsortivo de MCM-41 Decorrente da Areia de Praia Modificada com Prata e Níquel na Dessulfurização Profunda de Diesel

Resumo

Este trabalho propõe o uso da peneira molecular mesoporosa MCM-41, sintetizada a partir de uma fonte renovável e de baixo custo (sílica MP1) e impregnada com prata (Ag) ou níquel (Ni), como alternativa complementar à hidrodessulfurização convencional para a remoção de compostos organossulfurados de combustíveis. As caracterizações físico-químicas atestaram a preservação da estrutura mesoporosa do suporte e a alta dispersão das espécies ativas de prata. Nos testes de dessulfurização, o adsorvente sintetizado que foi modificado com prata a 2%, ($AgNO_3$/MCM-41M) obteve o melhor desempenho, atingindo o estado de equilíbrio em 120 minutos e apresentando uma excelente capacidade máxima de adsorção de 31,25 mg de enxofre por grama de material. Avaliações cinéticas, isotérmicas e termodinâmicas confirmaram que a captura dos contaminantes recalcitrantes é governada pela quimiossorção, via complexação π, e possui natureza endotérmica. Adicionalmente, os ensaios de regeneração comprovaram a elevada estabilidade do material, que manteve sua eficiência de adsorção mesmo após cinco ciclos contínuos de reuso. O adsorvente Ag/MCM-41M consolida-se como uma solução sustentável, viável e altamente eficiente na mitigação de poluentes sulfurados, apresentando grande potencial para aplicações em larga escala.

Palavras-chave: Remoção de enxofre; quimissorção; Sílica MP1; MCM-41

TITLE: Analysis of the Adsorptive Performance of MCM-41 Derived from Beach Sand Modified with Silver and Nickel for Deep Diesel Desulfurization

Abstract

This study proposes the use of the mesoporous molecular sieve MCM-41, synthesized from a low-cost and renewable source (MP1 silica) and impregnated with silver (Ag) or nickel (Ni), as a complementary alternative to conventional hydrodesulfurization for the removal of organosulfur compounds from fuels. Physicochemical characterizations confirmed the preservation of the mesoporous structure of the support and the high dispersion of the active silver species. In the desulfurization tests, the synthesized adsorbent modified with 2% silver ($AgNO_3$/MCM-41M) exhibited the best

performance, reaching equilibrium within 120 minutes and presenting an excellent maximum adsorption capacity of 31.25 mg of sulfur per gram of material. Kinetic, isotherm, and thermodynamic evaluations confirmed that the capture of recalcitrant contaminants is governed by chemisorption through π-complexation and exhibits an endothermic nature. Additionally, regeneration tests demonstrated the high stability of the material, which maintained its adsorption efficiency even after five consecutive reuse cycles. The Ag/MCM-41M adsorbent stands out as a sustainable, feasible, and highly efficient solution for mitigating sulfur-containing pollutants, showing great potential for large-scale applications.

Keywords: Sulfur removal; chemisorption; MP1 silica; MCM-41

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel constitui atualmente um dos principais insumos energéticos para diversos setores de produção e logística. Entretanto, sua combustão está associada à emissão de óxidos de enxofre (SOx) e material particulado, que apresentam impactos negativos tanto para a saúde pública quanto para o meio ambiente. Diante desses efeitos, diferentes países têm adotado legislações ambientais cada vez mais restritivas, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção de combustíveis com ultra-baixo teor de enxofre (STAUFFER; TAT, 2026).

No contexto industrial, a hidrodessulfurização (HDS) constitui a principal tecnologia empregada para a remoção de compostos sulfurados dos combustíveis. Esse processo baseia-se na reação dos compostos contendo enxofre com hidrogênio, sob condições elevadas de temperatura e pressão, promovendo sua conversão principalmente em H_2S. Embora seja eficiente para a remoção de espécies sulfuradas mais reativas, a HDS apresenta limitações frente a compostos aromáticos recalcitrantes, como o dibenzotiofeno e seus derivados, que apresentam elevada resistência ao processo em razão de impedimentos estéricos e da estabilidade das ligações C–S (CASTRO et al., 2024; AL-DEGS et al., 2016). Além disso, as condições operacionais empregadas e a demanda por hidrogênio contribuem para aumentar a complexidade e os custos associados ao processo.

Nesse contexto, a dessulfurização por adsorção tem sido investigada como uma alternativa ou estratégia complementar à HDS, principalmente por possibilitar a remoção de compostos sulfurados sob condições operacionais mais brandas e sem a necessidade de hidrogênio. A eficiência desse processo está relacionada à interação entre as espécies sulfuradas e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, podendo ocorrer por meio de interações de van der Waals, mecanismos ácido-base e, particularmente, pela complexação-π entre centros metálicos e os sistemas aromáticos dos compostos sulfurados. Dessa forma, tanto as características do adsorvente quanto a composição da corrente a ser tratada desempenham papel fundamental na eficiência da dessulfurização (SAHA; VEDACHALAM; DALAI, 2021; MENDIRATTA; ALI, 2020).

Apesar dos resultados promissores obtidos em combustíveis modelo, a aplicação da

dessulfurização por adsorção em diesel real apresenta desafios adicionais. A presença de compostos nitrogenados, aromáticos e outros constituintes da matriz, incluindo aditivos, pode promover a competição pelos sítios ativos do adsorvente e, consequentemente, comprometer sua capacidade de remoção de compostos sulfurados. Assim, a avaliação do desempenho dos materiais diretamente em matrizes reais constitui uma etapa importante para determinar sua eficiência e sua aplicabilidade em condições mais próximas daquelas encontradas em processos industriais (XIAO et al., 2012).

Entre os materiais que apresentam potencial para essa aplicação, a peneira molecular MCM-41 destaca-se por sua elevada área superficial, estrutura mesoporosa ordenada e distribuição relativamente uniforme de poros, características que favorecem o acesso das moléculas aos sítios ativos e o transporte de espécies no interior da estrutura. A incorporação de espécies metálicas à matriz pode ampliar sua interação com compostos organossulfurados, introduzindo centros capazes de favorecer mecanismos de adsorção. Nesse sentido, espécies de metais de transição, como níquel e prata, têm sido investigadas devido à sua capacidade de interagir com compostos sulfurados, especialmente aqueles que apresentam sistemas aromáticos (SENTORUN-SHALABY et al., 2011).

Diante desse cenário, o presente estudo investiga o desempenho dos adsorventes Ag/MCM-41 e Ni/MCM-41 na remoção de compostos sulfurados presentes em diesel real. Busca-se, especificamente, correlacionar a natureza da modificação metálica da matriz mesoporosa com sua capacidade de remoção de enxofre.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes

Foram utilizados ácido acético (CH_3COOH, 99,8%, Proquímicos), ácido clorídrico (HCl, P.A., 37,0%, Proquímicos), água destilada, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98,0%, Vetec), etanol (C_2H_5OH, 95,0%, Queel), hidróxido de sódio (NaOH, P.A., Êxodo), sílica MP1, obtida conforme a patente BR1020140252835, sílica gel 60 (Macherey-Nagel), nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$, 99,999%, Aldrich) e nitrato de prata ($AgNO_3$, 99,8%, Vetec).

2.2 Síntese dos adsorventes

A MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, utilizando sílica MP1 como fonte alternativa de baixo custo e sílica gel 60 como referência. A fonte de sílica e NaOH foram mantidos sob agitação a 60 °C por 2 h, enquanto uma solução de CTMABr foi agitada à temperatura ambiente por 1 h. As soluções foram misturadas em vaso de Teflon sob agitação mecânica por 1 h, formando o gel de síntese. A composição molar foi 1,0 CTMABr : 4,0 SiO_4 : 2,0 NaOH : 200,0 H_2O. O gel foi tratado hidrotermicamente a 100 °C por 96 h, com ajuste do pH para 9,5–10,0 a cada 24 h usando CH_3COOH 30% v/v. O sólido foi filtrado, lavado com solução etanólica de HCl

(2% v/v) e água destilada, seco a 120 °C por 2 h e calcinado a 550 °C, com taxa de 5 °C min^{-1}, por 5 h.

2.3 Impregnação e obtenção dos óxidos

A MCM-41 calcinada foi impregnada via úmida com soluções etanólicas de $AgNO_3$ (0,03 e 0,12 mol L^{-1}; 2 e 8% m/m de Ag^+) e $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,05 e 0,22 mol L^{-1}; 2 e 8% m/m de Ni^{2+}). As misturas foram mantidas em evaporador rotativo a 120 rpm por 1 h à temperatura ambiente e por 3,5 h sob aquecimento progressivo até a evaporação do solvente. Os materiais foram secos a 120 °C por 2 h. Metade de cada material foi mantida como sal, denominando-se $AgNO_3$/MCM-41M e $Ni(NO_3)_2$/MCM-41M. A outra metade foi calcinada a 500 °C por 4 h, com taxa de 10 °C min^{-1}, para decomposição dos precursores e formação das espécies metálicas, obtendo-se Ag_2O/MCM-41M e NiO/MCM-41M.

2.4 Caracterização dos materiais

A caracterização estrutural foi realizada por DRX em equipamento Bruker D2 Phaser, com radiação Cu Kα (λ = 1,5406 Å), 30 kV, 10 mA, filtro de Ni e detector LYNXEYE, nas faixas de 1–10° e 10–90° (2θ). As propriedades texturais foram determinadas por adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em analisador ASAP 2420 (Micromeritics), após desgaseificação a 473 K e 10^{-4} mbar. A distribuição de poros foi obtida pelo método BJH.

A morfologia e estrutura de MCM-41M e $AgNO_3$/MCM-41M foram analisadas por HRTEM em microscópio Philips CM 200 Supertwin-DX4. Análises de STEM com detector HAADF e mapeamento elementar foram realizadas em microscópio Helios Nanolab 650 (FEI), a 200 kV e 200 nA. A composição elementar foi obtida por EDS (EDAX Super-X). A superfície foi investigada por XPS em equipamento Physical Electronics PHI 5700, utilizando Al Kα não monocromática (1486,6 eV; 95,2 W; 15 kV). A energia de ligação foi calibrada pelo pico C 1s em 284,8 eV, e os espectros foram ajustados por funções Gaussianas-Lorentzianas no software Multipak v. 9.6.0.15.

2.5 Ensaios de dessulfurização do diesel real

2.5.1 Testes de adsorção de enxofre

Testes preliminares foram realizados em colunas de leito fixo com fluxo descendente para avaliar a remoção de compostos sulfurados do diesel pela MCM-41 e materiais modificados. Os adsorventes foram previamente secos a 100 °C por 60 h e resfriados em dessecador. Foram utilizadas colunas de vidro de 30 cm × 0,61 cm de diâmetro interno, com leitos de 9,0 cm. Em cada coluna foram adicionados 5,0 mL de diesel real, coletando-se o efluente em alíquotas de 0,3 mL para quantificação do enxofre. A eficiência foi avaliada pela diferença entre os teores de enxofre da alimentação e das frações coletadas, selecionando-se os materiais mais eficientes.

2.5.2 Ensaios cinéticos

A cinética foi avaliada pelo método de banho finito, à temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 0,3 g de adsorvente e 8,0 mL de diesel real com 490,3 ppm de

enxofre. As suspensões foram agitadas a 100 rpm por 15, 30, 60, 120, 360, 480 e 1440 min. Após cada tempo de contato, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por fluorescência ultravioleta para determinação do enxofre residual.

2.5.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados por banho finito, à temperatura ambiente, com aproximadamente 0,3 g de adsorvente e 8,0 mL de diesel real. Foram avaliadas concentrações iniciais de enxofre de 30, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000 mg kg^{-1}. As suspensões foram agitadas a 100 rpm por 24 h em mesa agitadora SL 180/DT (Solab) e centrifugadas a 1000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi analisado por UVF. A capacidade de adsorção (q_e), em mg g^{-1}, foi calculada a partir das concentrações inicial e de equilíbrio. Os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

2.5.4 Quantificação do teor de enxofre

O teor de enxofre antes e após os ensaios foi determinado por espectrometria de fluorescência ultravioleta, utilizando analisador de enxofre total HS Multitek, conforme ASTM D5453. Quando necessário, as amostras foram diluídas com solvente padrão para adequação à faixa de trabalho do equipamento. As determinações foram realizadas em triplicata.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Adsorventes

A difratometria de raios X (DRX) (Figura 1) confirmou a integridade da estrutura mesoporosa hexagonal p6mm típica da MCM-41 (planos 100, 110 e 200) (BECK et al., 1992) combinada à presença de sílica amorfa (halo em 22,8°).

A ausência de reflexões nos materiais $AgNO_3$/MCM-41M e $Ni(NO_3)_2$/MCM-41M indica elevada dispersão e forte interação metálica com o suporte mesoporoso funcionalizado (MENDIRATTA; ALI, 2020), diferentemente das amostras NiO e Ag_2O/MCM-41M, que exibiram os picos cristalinos de suas respectivas fases cúbicas. Análises de fisissorção de N_2 apresentaram isotermas do tipo IV com histerese H3 de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015), atestando uma mesoporosidade uniforme com diâmetros de 23,54–24,82 Å via método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). A impregnação com as espécies não porosas promoveu a redução da área específica e do volume de poros em relação à sílica pura devido à oclusão dos canais, fenômeno mais acentuado no adsorvente Ag_2O/MCM-41M (tamanho máximo de poro reduzido para ~20,20 Å), indicando deposição intraporo.

A análise XPS do suporte MCM-41M (Figura 2a) avaliou a composição e o estado químico da superfície. Em todas as amostras, a energia de ligação do orbital Si 2p em 103,3 eV confirmou a presença característica de silicatos mesoporosos, enquanto o pico único centrado em 532,7 eV correspondeu à fotoemissão O 1s do oxigênio da matriz silicosa.

Para as amostras $AgNO_3$/MCM-41M e Ag2O/MCM-41M (Figuras 2b e 2c) (Figuras 2b e 2c), o XPS exibiu picos Ag $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ em 368,1 e 374,1 eV. Esses valores, intermediários entre os estados de Ag(I) e Ag(0), evidenciam uma forte interação da prata com as espécies de oxigênio do suporte (Ag-Oads, Ag-Olat e grupos silanol). Consequentemente, a prata se estabiliza em um estado parcialmente positivo ($Ag^{\delta+}$, $0 < \delta < 1$), comportamento característico de sua dispersão em matrizes silicosas (PRADHAN et al., 2024).

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do suporte MCM-41M puro (Figuras 3a e 3b) confirmam a sua matriz de poros hexagonais altamente organizada, típica deste material, corroborando os resultados observados por DRX. A amostra $AgNO_3$/MCM-41M foi avaliada por mapeamento STEM-EDX e HRTEM. O perfil de mapeamento elementar (Figuras 3c–e) revelou uma distribuição altamente uniforme das nanopartículas de prata (pontos vermelhos) sobre a matriz de sílica (verde), apresentando apenas aglomerações pontuais. Ademais, a micrografia de HRTEM (Figura 3f) atesta que a mesoestrutura da MCM-41M foi preservada mesmo após a sua modificação com íons Ag^+, evidenciando a elevada estabilidade estrutural do suporte silicoso frente à impregnação metálica (EL-YAZEED et al., 2022).

3.2 Resultados Preliminares de Adsorção de Enxofre

Nos testes preliminares de adsorção, os materiais impregnados com prata ($AgNO_3$/MCM-41), tanto os sintetizados a partir de sílica comercial quanto de sílica MPI, demonstraram forte interação com os compostos organossulfurados via complexação-π (LIU et al., 2022) , alcançando os melhores resultados de dessulfurização do estudo. Destaca-se a viabilidade do adsorvente gerado a partir da sílica de areia de praia (MPI), que apresentou eficiência significativa aliada à vantagem de ser uma fonte alternativa e de baixo custo. Além disso, a concentração de 2% de sais no suporte MCM-41M provou ser a ideal, sendo selecionada para as etapas seguintes por oferecer a melhor relação custo-benefício sem apresentar variação relevante na capacidade de adsorção quando comparada a concentrações maiores (figura 4).

3.3 Estudo Cinético

O estudo cinético (figura 5) revelou que o adsorvente $AgNO_3$/MCM-41M é capaz de promover uma captura rápida dos contaminantes, demonstrando adsorção acelerada nos primeiros 5 minutos de contato e atingindo o estado de equilíbrio em aproximadamente 120 minutos. O excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich sugere a predominância de interações quimiossortivas no processo de adsorção. Esse comportamento indica uma notável afinidade química entre os compostos recalcitrantes de enxofre e os sítios ativos de prata presentes no material poroso (HO; MCKAY, 1999; HUANG et al., 2021).

3.4 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

A avaliação das isotermas de equilíbrio (Tabela 1) reforçou a predominância do mecanismo de quimiossorção, uma vez que os dados de adsorção dos materiais modificados com metais de transição apresentaram o melhor ajuste ao modelo matemático de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010). Sob esta ótica, o adsorvente $AgNO_3$/MCM-41M obteve a maior capacidade máxima de adsorção de toda a pesquisa, alcançando a marca de 31,25 mg de enxofre por grama de material. Este desempenho é excelente, pois representa aproximadamente o dobro da capacidade obtida pelo seu material análogo sintetizado a partir de fontes convencionais de sílica comercial.

3.5 Termodinâmica e Regeneração

Por fim, a avaliação termodinâmica confirmou que a adsorção de enxofre pelo material $AgNO_3$/MCM-41M é um processo de natureza endotérmica. A entalpia positiva de 42,161 kJ mol^{-1} caracteriza o processo como endotérmico e, em conjunto com os resultados cinéticos e de caracterização superficial, é compatível com a contribuição de interações quimiossortivas. Somado a isso, os testes de regeneração (figura 6) comprovaram a sustentabilidade e viabilidade do processo em longo prazo; ao eluir os adsorventes saturados com uma mistura solvente de clorofórmio, hexano e acetona, os materiais apresentaram uma taxa de reutilização altamente satisfatória, mantendo sua eficiência de adsorção após um total de cinco ciclos contínuos.

Conclusão

4 CONCLUSÃO

A síntese do suporte MCM-41M a partir de sílica de areia de praia provou-se viável, preservando sua integridade estrutural típica mesmo após a impregnação metálica. Nos ensaios de dessulfurização do diesel, os materiais modificados com prata superaram significativamente o desempenho daqueles impregnados com níquel. Análises de XPS evidenciaram uma alta dispersão de espécies ativas de prata na superfície da matriz, o que favorece a captura de organossulfurados via complexação π e processos oxidativos. Corroborando essas observações, os estudos cinéticos e termodinâmicos confirmaram a quimiossorção nos sítios de prata como o mecanismo governante do processo. Por conciliar sustentabilidade, baixo custo, alta eficiência contra moléculas recalcitrantes e excelente capacidade de regeneração multicíclica, o adsorvente Ag/MCM-41M consolida-se como uma alternativa prática, promissora e complementar à hidrodessulfurização convencional.

Referências

REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Yahya S.; EL-SHEIKH, Amjad H.; AL BAKAIN, Ramia Z.; NEWMAN, Alan P.; AL-GHOUTI, Mohammad A. Conventional and upcoming sulfur-cleaning technologies for petroleum fuel: a review. Energy Technology, v. 4, n. 6, p. 679–699, 2016. DOI: 10.1002/ente.201500475.

ARORA, S.; SINGH, R.; KHAN, R.; KUNZRU, D.; SIVAKUMAR, S. Challenges and opportunities to design a highly active hydrodesulfurization catalyst: a comprehensive review. Molecular Catalysis, v. 583, 115220, 2025. DOI: 10.1016/j.mcat.2025.115220.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances: I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. DOI: 10.1021/ja01145a126.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992. DOI: 10.1021/ja00053a020.

CASTRO, G.; CRUZ-BORBOLLA, J.; GALVÁN, M.; GUEVARA-GARCÍA, A.; IRETA, J.; MATUS, M. H.; MENESES-VIVEROS, A.; PEREA-RAMÍREZ, L. I.; PESCADOR-ROJAS, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene: a machine learning approach. ChemistryOpen, v. 13, n. 9, e202400062, 2024. DOI: 10.1002/open.202400062.

EL-YAZEED, Wafaa S. Abo; EL-HAKAM, Sohier A.; SALAMA, Reda S.; IBRAHIM, Amr A.; AHMED, Awad I. Ag-PMA supported on MCM-41: surface acidity and catalytic activity. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 102, n. 2, p. 387–399, 2022. DOI: 10.1007/s10971-022-05755-7.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

HUANG, Chengcheng; ZHAO, Zipeng; PING, Enming; ZHANG, Lijuan; ZHOU, Yunshan; QIN, Libo. Combination of coordinatively unsaturated metal sites and silver nano-particles in a Ni-based metal-organic framework for adsorptive desulfurization. Microporous and Mesoporous Materials, v. 323, 111241, 2021. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111241.

LIU, Yang; LIAO, Junjie; CHANG, Liping; BAO, Weiren. Ag modification of SBA-15 and MCM-41 mesoporous materials as sorbents of thiophene. Fuel, v. 311, 122537, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122537.

MENDIRATTA, S.; ALI, A. A. A. Recent advances in functionalized mesoporous silica frameworks for efficient desulfurization of fuels. Nanomaterials, v. 10, n. 6, 1116, 2020. DOI: 10.3390/nano10061116.

PRADHAN, Manas Ranjan; NANDA, Braja B.; SUBHADARSHINI, Asima; PANDA, Lipsa; NANDA, Binita. Enhanced catalytic reductive hydrogenation of an organic dye by Ag decorated graphitic carbon nitride modified MCM-41. RSC Advances, v. 14, n. 2, p. 1072–1081, 2024. DOI: 10.1039/D3RA05608B.

SAHA, Biswajit; VEDACHALAM, Sundaramurthy; DALAI, Ajay K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. Fuel Processing Technology, v. 214, 106685, 2021. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106685.

SENTORUN-SHALABY, Cigdem; SAHA, Shyamal Kumar; MA, Xiaoliang; SONG, Chunshan. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. Applied Catalysis B: Environmental, v. 101, n. 3–4, p. 718–726, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.11.014.

SILVA, J. A. B. Síntese e caracterização de MCM-41 com fonte alternativa de sílica para adsorção de CO_2. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

STAUFFER, C. B.; TAT, J. Toxic effects of sulfur dioxide: a review. Toxics, v. 14, n. 1, p. 100, 2026. DOI: 10.3390/toxics14010100.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

XIAO, Jing; SONG, Chunshan; MA, Xiaoliang; LI, Zhong. Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 8, p. 3436–3443, 2012. DOI: 10.1021/ie202440t.

Anexos



Figura 1 – Caracterizações físico-químicas das amostras: (a) DRX de baixo ângulo; (b) DRX de grande ângulo; (c) Isotermas de fisissorção de N_2; e (d) Distribuição do tamanho de poros (BJH).



Figura 2 – Análises de XPS das amostras: (a) espectro geral (survey) do MCM-41M; espectros de alta resolução da região Ag 3d para os materiais modificados com (b) $AgNO_3$ e (c) Ag_2O.



Figura 3 – (a, b) Micrografias de HRTEM da amostra MCM-41M pura; e análises do material $AgNO_3$/MCM-41M por (c) STEM, (d) mapeamento EDX, (e) sobreposição STEM-EDX e (f) HRTEM.



Figura 4 - Abatimento de enxofre pelos adsorventes preparados.



Figura 5 - Gráficos de (a) efeito do tempo de contato, (b) pseudo-primeira ordem, (c) pseudo-segunda ordem, (d) Elovich.



Tabela 1 - Análise de isotermas dos melhores adsorventes



Figura 6 - Resultados da adsorção de enxofre para os materiais regenerados.

CÓDIGO: ET0845

AUTOR: KAIO CERQUEIRA CUNHA

COAUTOR: THIAGO IZIDORO SILVA SANTOS

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: Explorando via Modelagem Molecular Quântica a Reatividade dos Nitrosoarenos com derivado de L-prolina para Avanços na Indústria e Farmácia

Resumo

Este trabalho investigou, por meio de modelagem molecular quântica, a reatividade de nitrosoarenos em reações com um derivado de L-prolina, com o objetivo de compreender os fatores que influenciam sua regioseletividade. Foram realizados cálculos de otimização conformacional utilizando o método semiempírico GFN-xTB, seguidos de cálculos de DFT (M06-2X/6-311G(d,p)) com modelos de solvatação implícita em DMSO para a caracterização dos estados de transição. Os resultados mostraram que, para a forma monomérica do nitrosobenzeno, o ataque C–N apresentou uma barreira energética menor (ΔG‡ = +17,7 kcal/mol) em comparação ao ataque C–O (ΔG‡ = +19,0 kcal/mol), indicando uma preferência cinética pela formação da ligação C–N. Para as formas diméricas, os ataques C–O predominaram, apresentando barreiras significativamente maiores, especialmente na configuração trans (ΔG‡ de até +61,9 kcal/mol), atribuídas a efeitos estéricos e torcionais. Concluiu-se que a reatividade dos nitrosoarenos depende fortemente de sua forma estrutural, sendo os monômeros energeticamente mais favoráveis aos ataques C–N, enquanto os dímeros apresentam preferência relativa pelas vias C–O, embora sejam menos acessíveis termodinamicamente. Esses resultados fornecem informações para o planejamento racional de derivados bioativos, contribuindo para avanços em aplicações industriais e farmacêuticas.

Palavras-chave: Nitrosoarenos; L-prolina; Modelagem molecular; DFT; Regioseletividade.

TITLE: Exploring the Reactivity of Nitrosoarenes with an L-Proline Derivative through Quantum Molecular Modeling for Advances in Industry and Pharmacy

Abstract

This work investigated, through quantum molecular modeling, the reactivity of nitrosoarenes in reactions with an L-proline derivative, aiming to understand the factors that influence their regioselectivity. Conformational optimization calculations were performed using the semi-empirical GFN-xTB method, followed by DFT (M06-2X/6-311G(d,p)) calculations with implicit solvation models in DMSO to characterize transition states. The results showed that, for the monomeric form of nitrosobenzene, the C–N attack exhibited a lower energy barrier (ΔG‡ = +17.7 kcal/mol) compared to the C–O attack (ΔG‡ = +19.0 kcal/mol), indicating a kinetic preference for C–N bond formation. For dimeric forms, C–O attacks predominated, with significantly higher barriers, especially in the trans configuration (ΔG‡ up to +61.9 kcal/mol), attributed to steric and torsional effects. It was concluded that the reactivity of nitrosoarenes strongly depends on their structural form, with monomers being energetically more favorable for C–N attacks, while dimers show relative preference for C–O pathways, although less accessible thermodynamically. These results provide insights for the rational design of bioactive derivatives, contributing to advances in industrial and pharmaceutical applications.

Keywords: Nitrosoarenes; L-proline; Molecular modeling; DFT; Regioselectivity.

Introdução

O grupo funcional nitroso (R-N=O) constitui uma classe de compostos de grande relevância em química orgânica devido à sua reatividade única e versatilidade sintética . Esses compostos podem ser classificados como C-nitroso (nitrosoalcanos), S-nitroso (nitrosotióis), N-nitroso (como nitrosaminas) e O-nitroso (nitritos de alquila), cada um com propriedades distintas .

Os nitrosoarenos, compostos aromáticos contendo o grupo nitroso ligado diretamente a um anel benzênico, apresentam particular interesse devido ao seu comportamento químico singular. Estudos demonstram que esses compostos existem em equilíbrio dinâmico entre formas monoméricas e diméricas, sendo que a forma dimérica geralmente predomina no estado sólido, enquanto a forma monomérica é favorecida em solução diluída ou em temperaturas elevadas. A forma monomérica tipicamente exibe coloração azulada ou esverdeada, enquanto os dímeros são geralmente amarelos pálidos.

Pesquisas indicam que solventes polares tendem a favorecer a dimerização dos nitrosoarenos, um fenômeno inicialmente proposto no final do século XIX, mas cujo mecanismo só foi completamente elucidado na década de 19309. A compreensão desse equilíbrio é fundamental para aplicações sintéticas, uma vez que as formas monomérica e dimérica apresentam reatividades distintas.

Figura 1: Nitrosoareno. Fonte: Elaborado por kaio Cerqueira (2025)

No entanto, reações envolvendo esses grupos ainda intriga os químicos, uma vez que ainda não está definido na literatura. Por o nitrogênio e o oxigênio possuírem diferença em sua eletronegatividade, eles apresentam uma

característica ambivalente10, que permite que ambos ajam como nucleófilos, sendo possível reações envolvendo ataques tanto pelo oxigênio quanto pelo nitrogênio.

Essa característica faz com possa haver formações de produtos majoritário indesejáveis ou subprodutos tóxicos, como as nitrosaminas (presente em conservantes) que são compostos altamente cancerígenos8. Fatores como substrato, solvente, catalisadores e temperatura podem influenciar na regiosseletividade desse grupo, estudar tais fatores podem levar a um melhor entendimento desse composto, possibilitando a formulação de novos compostos.

Métodos computacionais avançados, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) combinada com modelos de solvatação implícita, têm se mostrado valiosos para investigar os fatores que influenciam a regiosseletividade e os mecanismos reacionais envolvendo nitrosoarenos. Essas abordagens teóricas permitem avaliar sistematicamente o impacto de variáveis como natureza do solvente, temperatura e pressão no comportamento desses compostos. Cálculos para a caracterização de estados de transição podem ser efetivos para avaliar esses fatores.

O controle estereosseletivo em reações envolvendo nitrosoarenos é particularmente relevante para a síntese de moléculas bioativas, sendo que ferramentas computacionais podem auxiliar no planejamento racional dessas transformações . A versatilidade do grupo nitroso é evidenciada por suas diversas aplicações, desde a indústria farmacêutica até a agropecuária11.

Metodologia

A espécie a ser estudada consiste na reação do derivado da L-prolina com o nitrosobenzeno solvatado em dimetilsulfóxido (DMSO) por meio da avaliação de estados de transição.

Figura 2: L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

A L-prolina não reage diretamente com o nitroso, então se faz necessário a formação de uma nova espécie formada da reação da L-prolina com um aldeído. A formação do novo composto reage com as formas monoméricas e diméricas do nitrosobenzeno, possibilitando o as etapas iniciais de otimização para o estudo dos estados de transição.

Na esquematização abaixo demonstra resultados obtidos laboratorialmente por Hayashi e Córdova1:

Figura 3: resultados experimentais. Retirado [1]

A reação da L-prolina com o aldeído resulta na espécie capaz de interagir com o nitrosobenzeno, estrutura essa utilizada para os cálculos para os estados de transição da pesquisa.

Figura 4: Derivado de L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Para os cálculos de otimização empregou-se ferramenta computacional XTB para análise conformacional de estruturas, permitindo a adição de quaisquer moléculas a dímeros e agregados, essa ferramenta faz otimizações com o uso do método semi-empírico GFN-xTB utilizando o hamiltoniano GFN-22,5. Inicialmente foram feitas dockings e posteriormente otimizações utilizando o software Crest (Version 3.0.2)3 para a análise de conformações.

A partir de estruturas pré-otimizadas, cálculos de otimização com a DFT (DFT, do inglês Density Functional Theory) feito a partir do programa Gaussian 16(3) foram usados para a verificação de frequências e obtenção de estado de menor energia. Nele foram usados o conjunto de bases 6-311G7 comumente usados para otimizações de expoentes e coeficientes no nível de energia de segunda ordem para os estados fundamentais, juntamente com funções difusas para os orbitais p e d. Empregamos a metodologia do funcional híbrido M06-2X6 do Grupo Truhlar nos cálculos com a DFT, ideal para aplicações envolvendo termoquímica de grupos principais, cinética, interações não covalentes, estado de transição e energias de excitação eletrônica para estados de valência e de Rydberg.

Cálculos de varredura da superfície de energia potencial (PES, do inglês Potential Energy Surface) foram utilizados para mapear a energia em função de uma coordenada de reação, a fim de verificar possíveis chutes para os estados de transição. Após a observação de uma frequência imaginária negativa com os cálculos para estados de transição via DFT, cálculos IRC12 foram feitos para a confirmação do mesmo, onde se faz uma verificação dos caminhos da reação por meio das coordenadas pré estabelecidas do estado de transição.

Os cálculos de otimização foram feitos a partir da utilização das espécies monoméricas e diméricas do nitrobenzeno com o derivado de L-prolina como reagentes representado nas esquematizações a seguir, com as figuras listadas de 5 a 7:

Figura 5: Esquematização 2D da reação do monômero com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Figura 6: Esquematização 2D da reação com o dímero cis e o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Figura 7: Esquematização da reação do dímero trans com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Como uma etapa adicional da investigação, também foi construído um sistema contendo duas moléculas de nitrosobenzeno e uma molécula do derivado de L-prolina, com o objetivo de avaliar a possível participação cooperativa de uma

segunda molécula de monômero no processo reacional. Para esse sistema, foram investigados caminhos envolvendo a formação da ligação C–O. A geometria do estado de transição foi otimizada em fase gasosa utilizando DFT, seguida de cálculo de frequências para sua caracterização. A identificação de uma única frequência imaginária foi utilizada como critério para caracterização do ponto de sela de primeira ordem. Posteriormente, foi realizada uma tentativa de investigar o efeito do solvente utilizando o modelo SMD para DMSO, tomando como ponto de partida a estrutura do estado de transição obtida em fase gasosa.

Resultados e Discussões

Utilizando os métodos computacionais descritos, foram encontrados caminhos reacionais tanto para a estrutura monomérica e dimérica, uma vez que a para os dímeros, obtivemos mais de de caminho reacional possível para ataques C-O.

Nos resultados para os estados de transição para a configuração monomérica, foram encontrados dois caminhos reacionais, tanto para a formação da ligação C-N (carbono e nitrogênio) e C-O (carbono e oxigênio).

Figura 8: Nitrobenzeno monomérico realizando ataque N-C, enquanto há a transferência do hidrogênio

Figura 9: Nitrobenzeno monomérico realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o nitrogênio

Os cálculos apontaram um caminho reacional menos energético para o ataque C-N (Figura 8),com um G‡ = +17,7 Kcal/mol em comparação ao ataque C-O (Figura 9) que apresentou G‡ = +19,03 . Isso se deve a alta densidade de carga no oxigênio do monômero, que facilita a transferência de próton. Verificamos através do cálculo de HOMO para a confirmação, na Figura 10 foi utilizado o orbital HOMO -2.

Figura 10: Representação do orbital HOMO do monómero

Nos cálculos com as formas diméricas do nitrobenzeno, foram obtidos resultados para as configurações cis e trans, sendo que para a configuração trans foi encontrado tres caminos reacionais.

Figura 11: Nitrobenzeno dimérico na configuração cis realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o oxigênio

Os cálculos para a configuração cis apontaram que o ataque C-O,ocorre com um G = +27,8 kcal/mol (Figura 11). Na configuração dimérica trans observamos caminhos reacionais apenas para ataques C-O.

Figura 12: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o oxigênio

Figura 13: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio

Figura 14: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio

Para os estados de transição associados à configuração trans, foram obtidas barreiras de ΔG‡ = +35,3, +61,8 e +61,9 kcal/mol, respectivamente. Os valores mais elevados em comparação ao dímero cis podem estar relacionados às interações estéricas presentes no sistema, especialmente devido à proximidade dos anéis benzênicos em relação ao derivado de L-prolina.

Além das diferenças energéticas entre as configurações cis e trans, foi observada uma torção angular de aproximadamente 121,3° e 117,7° nos átomos de oxigênio ligados aos nitrogênios do grupo nitroso. Embora essa característica contribua para o aumento da energia do sistema, a torção pode estar relacionada à tendência da estrutura dimérica trans de assumir uma geometria semelhante à configuração cis. Essa organização favorece o caminho em que a transferência de próton ocorre para o oxigênio do grupo nitroso, resultando em uma barreira inferior àquelas observadas nos caminhos em que a transferência ocorre para o nitrogênio.

Como uma etapa adicional da investigação, foi avaliada a possibilidade de participação de uma segunda molécula de nitrobenzeno no processo reacional. Essa hipótese foi considerada devido à utilização de uma concentração de monômero correspondente ao dobro da concentração do derivado de L-prolina no sistema estudado e à possibilidade de que uma segunda molécula pudesse contribuir para a organização das espécies durante a reação, incluindo a orientação da aproximação e a transferência de próton. Para investigar essa possibilidade, foi construído um sistema contendo duas moléculas de nitrobenzeno e uma molécula do derivado de L-prolina, sendo analisado um caminho reacional envolvendo a formação da ligação C–O.

A estrutura correspondente ao estado de transição foi inicialmente otimizada em fase gasosa utilizando o funcional M06-2X e o conjunto de bases 6-311+G(3d,2p). Após a otimização, a estrutura foi submetida a um cálculo de frequência para sua caracterização. Foi observada uma única frequência imaginária, de −466,5 cm^{-1}, indicando a presença de um ponto de sela de primeira ordem. A barreira de energia livre calculada para esse caminho foi de ΔG‡ = +45,81 kcal/mol. A estrutura do estado de transição é apresentada na Figura 15.

Figura 15:Estado de transição proposto para a reação envolvendo duas moléculas de nitrobenzeno e o derivado de L-prolina, com formação da ligação C–O

O valor obtido para o sistema trimolecular é superior às barreiras calculadas anteriormente para os caminhos envolvendo a espécie monomérica, que apresentaram valores de +17,7 kcal/mol para a formação da ligação C–N e +19,03 kcal/mol para a formação da ligação C–O. Dessa forma, o resultado obtido para o sistema contendo duas moléculas de nitrobenzeno não indica uma redução da barreira energética pela presença da segunda molécula. Assim, para a estrutura e o caminho reacional investigados, os resultados não corroboram a hipótese inicial de uma contribuição cooperativa favorável da segunda molécula de nitrobenzeno.

Uma possível interpretação para a elevada barreira observada está relacionada à necessidade de reorganização simultânea das três espécies durante a formação da ligação e a transferência de próton. Entretanto, a partir dos cálculos realizados até o momento, não é possível atribuir a diferença energética a um único fator estrutural ou eletrônico, sendo necessária uma análise adicional da geometria e das interações presentes no estado de transição.

Posteriormente, foi investigado o efeito da solvatação sobre o sistema por meio do modelo SMD utilizando DMSO como solvente. A estrutura do estado de transição previamente caracterizada em fase gasosa foi utilizada como ponto de partida para a otimização em meio solvatado. Entretanto, essa otimização não conduziu a uma estrutura caracterizada como ponto de sela de primeira ordem, sendo observadas duas frequências imaginárias. Dessa forma, o cálculo em meio solvatado não foi considerado conclusivo para a caracterização de um novo estado de transição em DMSO. A investigação do efeito do solvente permanece, portanto, como uma etapa a ser aprofundada.

Conclusão

Os resultados obtidos permitiram identificar diferentes caminhos reacionais para a reação do derivado de L-prolina com as formas monomérica e dimérica do nitrobenzeno. Para a espécie monomérica, o caminho envolvendo a formação da ligação C–N apresentou menor barreira energética, com $\Delta G‡$ = +17,7 kcal/mol, enquanto o caminho C–O apresentou $\Delta G‡$ = +19,03 kcal/mol. Para as espécies diméricas, foram observados caminhos envolvendo a formação da ligação C–O, com barreiras superiores às observadas para o monômero, sendo identificada influência de fatores estéricos e torcionais sobre as estruturas de transição.

A investigação adicional de um sistema contendo duas moléculas de nitrobenzeno e o derivado de L-prolina permitiu a caracterização de um estado de transição em fase gasosa, apresentando uma única frequência imaginária e uma barreira de energia livre de $\Delta G‡$ = +45,81 kcal/mol. O valor obtido foi superior às barreiras encontradas para os sistemas monoméricos e, portanto, não forneceu evidências de uma contribuição cooperativa favorável da segunda molécula para o caminho reacional estudado.

A tentativa de investigar esse sistema em meio solvatado utilizando o modelo SMD para DMSO não permitiu, até o momento, a caracterização conclusiva de um estado de transição de primeira ordem. Dessa forma, os resultados obtidos ampliam a investigação sobre a influência da agregação do nitrobenzeno na reatividade do sistema e indicam a necessidade de estudos adicionais para compreender os fatores estruturais e eletrônicos responsáveis pelas diferenças observadas nas barreiras energéticas.

Referências

[1]Brown, S. P.; Brochu, M. P.; Sinz, C. J.; MacMillan D. W. C. J. Am.

Chem. Soc. 2003, 125, 10808. (b) Zhong, G. Angew. Chem., Int. Ed. 2003,

42, 4247. (c) Hayashi, Y.; Yamaguchi, J.; Hibino, K.; Shoji, M.

Tetrahedron Lett. 2003, 44, 8293. (d) Zhong, G.; Yu, Y. Org. Lett. 2004,

6, 1637.

[2]J. Chem. Theory Comput. 2019, 15, 3, 1652–1671

[3]• P.Pracht, F.Bohle, S.Grimme, PCCP, 2020, 22, 7169-7192.

• S.Grimme, JCTC, 2019, 15, 2847-2862.

• P.Pracht, S.Grimme, C.Bannwarth, F.Bohle, S.Ehlert,

G.Feldmann, J.Gorges, M.Müller, T.Neudecker, C.Plett,

S.Spicher, P.Steinbach, P.Wesołowski, F.Zeller,

J. Chem. Phys., 2024, 160, 114110.

[4]Gaussian 16, Revision C.01,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,

M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone,

G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich,

J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian,

J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young,

F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone,

T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega,

G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,

J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,

T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta,

F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin,

V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,

K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar,

J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi,

J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas,

J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

[5]PLETT, C.; GRIMME, S. Automated and Efficient Generation of General Molecular Aggregate Structures. Angewandte Chemie International Edition, v. 62, n. 4, 17 nov. 2022.

[6]ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theoretical Chemistry Accounts, v. 120, n. 1-3, p. 215–241, 12 jul. 2007.

[7]KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. The Journal of chemical physics, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.

[8]International Agency for Research on Cancer (IARC). Some N-Nitroso Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, v. 17. Lyon: IARC, 1978.

[9]J. N. d. S. Câmara, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Instituto De Química

Progr PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

[10]Y. Miura, H. Ouchi, M. Inai, T. Osawa, F. Yoshimura, J. Kanazawa, M. Uchiyama,

M. Kondo, and T. Kan, “Synthetic Studies on Pactamycin: A Synthesis of

Johnson’s Intermediate,” Organic Letters, vol. 22, no. 9, pp. 3515–3518, 2020.

[11]S. Qiu, R. Liang, Y. Wang, and S. Zhu, “Domino reaction between nitrosoarenes

and ynenones for catalyst-free preparation of indanone-fused

tetrahydroisoxazoles,” Organic Letters, vol. 21, no. 7, pp. 2126–2129, 2019.

[12]Acc. Chem. Res. 1981, 14, 12, 363–368

Anexos



Figura 1: Nitrosoareno. Fonte: Elaborado por kaio Cerqueira (2025)



Figura 2: L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 3: resultados experimentais. Retirado [1]



Figura 4: Derivado de L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 5: Esquematização 2D da reação do monômero com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 6: Esquematização 2D da reação com o dímero cis e o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 7: Esquematização da reação do dímero trans com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 8: Nitrobenzeno monomérico realizando ataque N-C, enquanto há a transferência do hidrogênio



Figura 9: Nitrobenzeno monomérico realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o nitrogênio



Figura 10: Representação do orbital HOMO do monómero



Figura 11: Nitrobenzeno dimérico na configuração cis realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o oxigênio



Figura 12: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o oxigênio



Figura 13: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio



Figura 14: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio



Figura 15:Estado de transição proposto para a reação envolvendo duas moléculas de nitrobenzeno e o derivado de L-prolina, com formação da ligação C–O

CÓDIGO: ET0848

AUTOR: RAFAEL CAMPOS SILVA

ORIENTADOR: RAQUEL FRANCO DE SOUZA

TÍTULO: Flúor nas águas em São João do Rio do Peixe, Paraíba

Resumo

Desde a descoberta da funcionalidade do flúor contra a cárie no final do século XX, outra doença começou a ser reconhecida, a fluorose dentária. Tal doença acomete crianças devido ao estágio de formação óssea e idosos. Existem relatos de fluorose em quase todos os continentes, na maioria dos casos por causas geogênicas. No Brasil, muitos estados enfrentam o problema, dentre eles, o estado da Paraíba, no município São João do Rio do Peixe. O município apresenta rochas sedimentares, pertencentes a Bacia Sedimentar do Rio do Peixe, além de litotipos metamórficos e ígneos do embasamento cristalino. A hipótese da pesquisa é de que a ocorrência de flúor registrada em águas subterrâneas está relacionada à lixiviação de rochas portadoras de flúor e outros processos relacionados. O trabalho foi conduzido através da descrição de lâminas petrográficas aflorantes na bacia sedimentar, compilação de dados da literatura para o complexo cristalino e da análise de dados hidroquímicos que ajudaram na interpretação e visualização espacial do comportamento de parâmetros físico-químicos em água, através de mapas cartográficos. Os resultados da petrografia evidenciam que a bacia possui uma história complexa. Já os mapas geoquímicos mostram teores elevados para determinados parâmetros, seguindo uma direção NE-SW. As interpretações e tabelas apresentadas revelam que existem fatores que propiciam a existência ou ainda o aumento da concentração do flúor. Com isso, a hipótese inicial foi confirmada.

Palavras-chave: Flúor, Bacia Sedimentar do Rio do Peixe, Petrografia, Hidroquímica

TITLE: Fluoride in the water in São João do Rio do Peixe, Paraíba

Abstract

Since the discovery of fluoride's effectiveness against tooth decay in the late 20th century, another condition—dental fluorosis—has come to be recognized. This condition affects both the elderly and children, the latter due to their stage of bone formation. Cases of fluorosis have been reported across nearly every continent, predominantly stemming from geogenic causes. In Brazil, many states face this issue, including Paraíba, specifically in the municipality of São João do Rio do Peixe. The municipality features sedimentary rocks belonging to the Rio do Peixe Sedimentary Basin, alongside metamorphic and igneous lithotypes from the crystalline basement. The research hypothesis posits that the

fluoride levels recorded in groundwater are linked to the leaching of fluoride-bearing rocks and related processes. The study involved describing petrographic thin sections from outcrops within the sedimentary basin, compiling literature data on the crystalline complex, and analyzing hydrochemical data—visualized via cartographic maps—to interpret the spatial behavior of physicochemical parameters in the water. Petrographic results indicate that the basin has a complex geological history. Meanwhile, geochemical maps reveal elevated levels of certain parameters, following a NE-SW trend. The interpretations and tables presented identify factors that facilitate the presence or even the increase of fluoride concentrations, thereby confirming the initial hypothesis.

Keywords: Fluorine, Rio do Peixe Sedimentary Basin, Petrography, Hydrochemistry

Introdução

O flúor é um elemento químico essencial para o combate a cárie nos dias atuais, sendo tal funcionalidade descoberta no final do século XX; porém, estando em excesso, causa outro tipo de problema, a fluorose dentária (Centeno et al., 2016; Selinus, 2004). A fluorose dentária é uma doença que acomete, essencialmente, crianças e idosos quando ocorre a exposição de altas concentrações de flúor durante longos períodos (Dean, 1938). Sua evolução ocorre durante o desenvolvimento dentário, gerando defeitos na mineralização com manchas opacas a castanhas (Cangussu et al., 2002; DenBesten, 1999; Fejerskov et al., 1994). Segundo Liteplo et al. (2002) (WHO), a concentração máxima permitida de flúor em águas para consumo humano não deve ultrapassar 1,5 mg/l, para climas áridos, a concentração não deveria passar de 0,8 mg/l.

No Brasil, a fluorose é endêmica em muitos estados, dentre eles a Paraíba, e um de seus municípios, São João do Rio do Peixe (SJRP) (Adriano et al., 2017; C. F. M. de Souza et al., 2013) (Fig. 1). Este se encontra no extremo oeste do estado, longe de núcleos industriais e atividades agrícolas intensivas, sendo os poços artesianos um dos meios necessários para obtenção de água para abastecimento. Lima Júnior (2012) apresenta um mapa da distribuição de flúor no município de SJRP a partir de poços artesianos, mostrando a incidência de altas concentrações de flúor na porção centro norte do município (3,1 – 5,0 mg/l).

Geologicamente, o município está inserido dentro do contexto da Bacia sedimentar do Rio do Peixe (BRP) apresentando também rochas gnáissicas e graníticas do embasamento cristalino. A BRP está localizada no extremo oeste da Paraíba na divisa com Ceará, sendo depositada sob o embasamento cristalino da Província Borborema durante o Devoniano ao Eocretáceo (Córdoba et al., 2008; J. G. F. da Silva et al., 2014). A geometria da bacia é fortemente controlada pelas zonas de cisalhamento do embasamento e por falhas internas que delimitam os depocentros, permitindo uma subdivisão em três sub-bacias, sendo elas: Brejo das Freiras, limitada leste pela zona de cisalhamento Portalegre; Sousa, limitada a sul pela zona de cisalhamento Malta; e Pombal, limitada também pela zona de cisalhamento Malta (Córdoba et al., 2008; Ramos et al., 2024).

Sua estratigrafia é composta por cinco Formações e dois Grupos, sendo elas: O Grupo Santa Helena, de idade devoniana, abrange as Formações Pilões, contendo folhelhos e siltitos; e Formação Triunfo, que possui arenitos e conglomerados; e o Grupo do Rio do

Peixe, com as Formações Antenor Navarro, com conglomerados e arenitos depositados sobrepostos ao embasamento, interpretado como um sistema fluvial entrelaçado ou leque aluvial; a Formação Sousa, apresentando intercalações de siltitos e folhelhos com lentes de arenitos, interpretado como sistemas subaquosos; e a Formação Rio Piranhas, possuindo arenitos grosseiros e conglomerados intercalados com pelitos, interpretado como um sistema de leque aluvial de margem falhada (Córdoba et al., 2008; Maciel et al., 2024; Ramos et al., 2024).

O embasamento cristalino é composto por ortognaisses pertencentes ao Complexo Caicó de idade riaciana (2.1Ga) (Z. S. Souza et al., 2007). Além disso, o embasamento também apresenta granitos ediacaranos pertencentes a diferentes suítes (Nascimento et al., 2015), sendo a Suíte Itaporanga relevante para esse trabalho.

O objetivo desse trabalho é detalhar a ocorrência de flúor em águas subterrâneas na região do município de SJRP e avaliar sua relação com o contexto geológico.

Metodologia

Para compor este relatório foram sistematizadas as seguintes etapas: pesquisa bibliográfica, na qual artigos, relatórios, notas explicativas e outros foram estudados e armazenados em um banco de dados para referências discussão posterior; análise petrográfica, na qual foram descritas lâminas petrográficas da região de estudo seguindo uma ficha de descrição com as informações sobre mineralogia, grau de empacotamento, porosidade (em %), maturidade textural, eventos diagenéticos e classificação da rocha.

Ao todo foram descritas 8 (oito) lâminas petrográficas em que 7 (sete) focaram na parte siliciclástica e 1 (uma) focou na parte carbonática/pelítica. (ver Fig. 1). As lâminas foram confeccionadas no Departamento de Geologia da UFRN, estão impregnadas com resina e tingidas na cor azul para destaque dos poros (Cesero et al., 1989).

Para complementar os dados petrográficos, a CPRM dispõe de um acervo petrográfico disponível em: https://geosgb.sgb.gov.br/, que foi consultado para coleta de coordenadas geográficas de amostras petrográficas do embasamento cristalino descritas pelos geólogos da CPRM (detalhes na figura 1). Na consulta ao site, após a seleção da área de interesse, abre-se a aba de seleção “Amostras petrográficas”, a qual é mostrado as lâminas petrográficas disponíveis com a descrição completa da rocha estudada.

Dados de coordenada geográficas de poços e de parâmetros físico-químicos analisados em águas, obtidos do relatório da Meta C do estudo hidrogeológico da Bacia do Rio do Peixe conduzido pela CPRM e UFCG (Feitosa, 2008) no qual foram analisados e integralizados ao software QGIS v 3.44.10 para confecção de mapas cartográficos.

A interpolação foi gerada automaticamente pelo software através da ferramenta de geoprocessamento chamado “Interpolação IDW”. Essa ferramenta é importante para analisar espacialmente o comportamento dos parâmetros físico-químicos. A sigla “IDW” remete a “Ponderação pelo Inverso da Distância” e seu objetivo é considerar/ponderar pontos de amostragem de forma que a influência de um ponto em relação ao outro diminua com a distância de um ponto desconhecido, criando assim, faixas de

concentrações de determinado parâmetro, estimadas pelo próprio software através dos dados utilizados para essa interpolação. Após a utilização dessa ferramenta, manualmente foram escolhidas a quantidade de faixas que seriam as mais representativas para a variação de concentrações e foram definidas cores as faixas de concentrações geradas. Para todos os elementos químicos analisados, padronizaram-se 8 (oito) classes consideradas como mais representativas para esse estudo.

Resultados e Discussões

Resultados

Petrografia e Petrologia

Ao todo, foram descritas oito lâminas petrográficas focando na mineralogia e eventos diagenéticos (Tabela 1). As lâminas descritas foram: E-7; E-34.1 e E-34.2; E-41.1 e E-41.2; E-70.1 e E-70.2; e E-26B; dessas, apenas a última é a lâmina com características carbonáticas/pelíticas e classificada de acordo com a classificação de Dunham (1962).

Petrograficamente, as lâminas com características siliciclásticas (Formação Antenor Navarro) apresentam como minerais principais: quartzo, feldspato, alguns fragmentos de rocha; minerais acessórios: micas (biotita e muscovita), minerais opacos e epídoto; e minerais secundários: argilominerais que alteram principalmente os feldspatos (Fig. 2). Compondo a matriz/cimento têm-se majoritariamente argila, com feições de cutículas, meniscos ou franjas.

A granulação variou entre grânulo (3 mm) a areia fina (<0.25 mm). Nas lâminas E-70 (as duas unidades) a granulação variou de silte grosso (0.0625 mm) a areia muito fina (0.125 mm). O arredondamento e esfericidade permaneceram constantes, variando de subangular a subarredondado. O grau de seleção foi aumentando na sequência E-7, E-34.1, E-34.2, E-41.1, E-41.2, E-70.1 e E-70.2, sendo que as primeiras estão pobremente selecionadas (2.0) enquanto as últimas são moderadamente a muito bem selecionadas (0.35). A porosidade variou de 5 a 10% e o empacotamento se mostrou apertado a frouxo. A lâmina pelítica (E-26B – Formação Sousa) apresentou bivalves/ostracodes imersos em micrita com calcita recristalizada no interior das conchas (Fig. 3).

A petrologia dessas rochas mostra uma história similar nos eventos diagenéticos das rochas siliciclásticas. Sequencialmente, houve inicialmente a compactação mecânica, reduzindo a quantidade de poros e gerando os contatos côncavo-convexos e suturados. Em seguida tem-se a geração de pseudo-matriz e dobramento das micas, especialmente a biotita (fig 2.D e fig 3.A), devido a evolução dessa compactação. Como etapa posterior, tem-se a oxidação dessas micas dando-lhes o aspecto avermelhado. Em um evento seguinte, ocorre o crescimento secundário, tanto do quartzo, quanto do feldspato (ocorrendo na eodiagênese); e as etapas finais desses eventos seriam a dissolução de grãos do arcabouço quartzo-feldspático e a saussuritização dos feldspatos, transformando-os em argilominerais (telodiagênese). Algumas características são observadas nas próprias lâminas, como algumas laminações e perturbações no sistema (Fig. 4).

Mapas Químicos

Com os dados de Feitosa (2008) foi possível elaborar mapas que possibilitam a visualização espacial do comportamento de alguns parâmetros físico-químicos no município de SJRP. Os mapas foram gerados para a BRP, sendo apresentados na Fig. 5 o um recorte para o município de interesse (SJRP). Para este trabalho, foram escolhidos os parâmetros de Condutividade Elétrica (550 a 2590 ppm); pH (7,08 a 9,3); Resíduo Seco (371 a 1660 ppm); Carbonato (10 a 115 ppm); Bicarbonato (110 a 600 ppm); Sulfato (5 a 310 ppm); Sódio (37 a 444 ppm); e Cálcio (2 a 150 ppm), relevantes para entender o comportamento do flúor.

Discussão

Controle mineralógico e litológico

Com os resultados obtidos nas descrições das lâminas, foi possível perceber o conteúdo abundante em minerais micáceos (biotita e muscovita, até 10%); a importância desses minerais está no fato da sua estrutura cristalina comportar água/hidroxila (OH), que é potencialmente substituída pelo flúor na estrutura cristalina, sendo sua fórmula química descrita como:

– Muscovita: (KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2

– Biotita: (K(Mg,Fe2+)3(Al,Fe3+)Si3O10(OH,F)2

Além disso, o fato de os feldspatos estarem sendo alterados para argilominerais, que possuem hidroxila na sua estrutura cristalina, os tornam potenciais fornecedores de flúor.

Ao longo das décadas de 1950 até os dias atuais, vários autores realizaram estudos que apresentam resultados de concentração de flúor em rochas graníticas e minerais seja em ppm ou % em peso do mineral ou rocha estudada, revelando que as concentrações deste elemento em minerais como biotita e muscovita se torna um fator importante para considerar como influência no problema das doenças como fluorose (Tabela 2) (Bailey, (1977), Deer et al., (1992, 2013), Hallett et al., (2015) e outros). Já os trabalhos de Correns, (1956) e Turekian & Wedepohl, (1961) reportam a concentração do flúor em rochas sedimentares como arenitos e siltitos (as rochas de interesse nesse relatório) (Tabela 3).

Além desses dados que ajudam a compreender as rochas sedimentares da Bacia do Rio do Peixe, há também as rochas do embasamento, que formam altos internos na bacia, que estão mais próximos da superfície (Araujo et al., 2018; Ramos et al., 2024). Tais altos também podem influenciar no fluxo subterrâneo das águas, servindo como barreira, o que propicia maior tempo de interação entre a água e as rochas; o maior tempo de interação contribui para dissolver os minerais e aumentar as concentrações dos elementos químicos água. Com isso, com o auxílio de lâminas petrográficas estudadas por geólogos da CPRM e descrições disponibilizadas em: https://geosgb.sgb.gov.br/, foi possível entender mais sobre o embasamento e como ele pode influenciar no aporte químico para as águas subterrâneas (Tabela 4).

Carvalho et al. (2013) trazem uma descrição de amostra de testemunho do embasamento cristalino retirado no Sítio Saguí (Sousa/PB) a 3 km a leste do município de SJRP,

observando-se a presença de hornblenda, biotita, clorita, epidoto e titanita como minerais que podem portar flúor.

Como pôde ser notado, a presença de apatita como mineral acessório nas rochas do embasamento pode ser explicativa como outro mineral potencial para comportar flúor na sua estrutura cristalina contribuindo ainda mais para a lista mostrada na tabela 2, sendo esse um contribuinte em menor escala, juntamente com minerais como titanita e anfibólio também presentes nas rochas do embasamento.

A interação desses minerais com águas subterrâneas pode estar favorecendo a permanência do flúor solubilizado e até aumentando a sua concentração com o tempo, devido ao tempo de interação que esses minerais têm nas águas, fazendo com que esses se solubilizem e seus elementos químicos se concentrem ainda mais nas águas subterrâneas. Associado a esse alto tempo de interação e a pouca renovação do aquífero, seja pela baixa pluviosidade na maior parte do ano em regime semiárido, seja pela profundidade onde as águas estão armazenadas, ocorre a intensificação da mineralização das águas e deterioração da qualidade.

Para a criação deste ambiente ideal para o flúor, o mais favorável são águas bicarbonatadas sódicas, que normalmente se encontram na bacia sedimentar de acordo com Feitosa, (2008), e cloretadas sódicas, observadas para o município de São João do Rio do Peixe, por Silva (2025). Como existem elevados teores de pH, carbonato, sódio e sulfato e baixos teores de cálcio, as condições se tornam mais vantajosas para manter o flúor solubilizado (Guo et al., 2007; Mike Edmunds & Smedley, 2013; Podgorski & Berg, 2022; Saxena & Ahmed, 2003; Vithanage & Bhattacharya, 2015; Wang et al., 2020), afetando as famílias que utilizam dessa água, captada em poços e gerando problemas futuros como a fluorose dentária e óssea (em casos graves).

Controle Estrutural

Ao realizar as interpolações para os mapas da Fig. 5, um padrão pôde ser observado formando uma tendência NE-SW para parâmetros como Condutividade Elétrica, Resíduo Seco, Carbonato, ± Bicarbonato, Sulfato e Sódio. De acordo com os estudos de Araujo et al. (2018) e Ramos et al. (2024), a bacia possui falhas internas que condicionam os depocentros e altos internos da bacia sedimentar. O padrão observado nas interpolações concorda com as falhas de Itaporanga e Sítio Sagui no estudo geofísico de Ramos et al., (2024). A presença dessas falhas pode condicionar a tendência NE-SW supracitada. Atrelado a isso, o estudo realizado por Lima Júnior, (2012) mostra que existem altas concentrações de flúor (3.1 – 5.0 mg/l) na tendência NE-SW observada (Fig. 6).

Conclusão

O objetivo deste trabalho foi discutir a possibilidade de que a ocorrência de flúor registrada em águas subterrâneas em São João do Rio do Peixe (PB) estar relacionada com a lixiviação de rochas (processo geogênico) portadoras de flúor e outros processos relacionados.

Ao que pode ser interpretado deste relatório, os fatores mineralógicos podem ser os principais ou os mais influentes para a presença de flúor nas águas, seja oriundo das rochas sedimentares (biotita, muscovita ou argilominerais) ou das rochas do embasamento cristalino (biotita e anfibólios; apatita e titanita como acessórios), devido ao tempo de interação que as águas subterrâneas apresentam com esses minerais, fazendo com que se solubilizem, com a remoção dos elementos químicos da sua estrutura cristalina, aumentando as concentrações nas águas.

Uma vez solubilizado, as características químicas das águas, como -pH alcalino, águas bicarbonatadas ricas em sódio e pobres em cálcio, favorecem a permanência do flúor, e outros elementos em solução. Portanto, a água se torna uma fonte de possível intoxicação por flúor.

Além disso, os fatores estruturais também podem estar condicionando as elevadas concentrações de parâmetros químicos que são responsáveis por tornar um ambiente favorável para a permanência do flúor nessas águas, que posteriormente são consumidas pelas populações locais.

As fraturas são ambientes de acúmulo de água com baixa renovação e alto tempo de interação. Essas fraturas se estendem ao embasamento, solubilizando minerais potencialmente fornecedores de flúor e ascendendo até poços mais rasos utilizados pela população. O fraturamento do embasamento pode ser um fator chave para a maior concentração química nas águas.

Os estudos ainda não são conclusivos, mas confirmam a hipótese de que esse flúor possui origem geogênica, pois têm-se assembleia mineralógica, condições hidroquímicas e hidrogeológicas propícias, além da ausência de possíveis fontes antropogênicas, como a industrialização, extração mineral, queima de carvão, agricultura em larga escala, entre outros.

Referências

Adriano, M. S. P. F., Souza, C. F. M. de, Menezes, D. C., Lima Júnior, J. F. de, & Sampaio, F. C. (2017). Fluorosis ósea en Brasil: conocimiento de una población sobre la enfermedad. Revista Família, Ciclos de Vida e Saúde No Contexto Social, 5, 125. https://doi.org/10.18554/refacs.v5i0.1975

Araujo, R. E. B., Bezerra, F. H. R., Nogueira, F. C. C., Balsamo, F., Carvalho, B. R. B. M., Souza, J. A. B., Sanglard, J. C. D., de Castro, D. L., & Melo, A. C. C. (2018). Basement control on fault formation and deformation band damage zone evolution in the Rio do Peixe Basin, Brazil. Tectonophysics, 745, 117–131. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2018.08.011

Bailey, J. C. (1977). FLUORINE IN GRANITIC ROCKS AND MELTS: A REVIEW .1. In Chemical Geology (Vol. 19, Number 1).

Cangussu, M. C. T., Narvai, P. C., Fernandez, R. C., & Djehizian, V. (2002). A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. Cadernos de Saúde Pública, 18(1), 7–15.

https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0102-311X2002000100002

Carvalho, I. de S., Mendes, J. C., & Costa, T. (2013). The role of fracturing and mineralogical alteration of basement gneiss in the oil exhsudation in the Sousa Basin (Lower Cretaceous), Northeastern Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 47, 47–54. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.06.001

Centeno, J. A., Finkelman, R. B., & Selinus, O. (2016). Medical geology: Impacts of the natural environment on public health. Geosciences (Switzerland), 6(1), 1–3. https://doi.org/10.3390/geosciences6010008

Cesero, P. de, Mauro, L. M., & De Ros, L. F. (1989). Técnicas de preparação de lâminas petrográficas e de moldes de poros na Petrobras. Boletim de Geociências da Petrobras, 3(1–2), 105–116. https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/567

Córdoba, V. C., Antunes, A. F., Jardim De Sá, E. F., Nunes Da Silva, A., Sousa, D. do C., & Lins, F. A. P. L. (2008, May). Análise estratigráfica e estrutural da Bacia do Rio do Peixe, Nordeste do Brasil: integração a partir do levantamento sísmico pioneiro 0295_RIO_DO_PEIXE_2D. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 16, n. 1(v.16, n.1), 53–68. https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/282

Correns, C. W. (1956). THE GEOCHEMISTRY OF THE HALOGENS. Physics and Chemistry of the Earth, 1, 181–233. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-1946(56)90009-X

Dean, H. T. (1938). Endemic Fluorosis and Its Relation to Dental Caries. Public Health Reports (1896-1970), 53(33), 1443–1452. https://doi.org/10.2307/4582632

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1992). An introduction to the rock-forming minerals (2nd ed., Vol. 1). Longman Scientific & Technical.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An introduction to the rock-forming minerals (3rd ed., Vol. 1). The Mineralogical Society.

DenBesten, P. K. (1999). Biological mechanisms of dental fluorosis relevant to the use of fluoride supplements. Community Dentistry and Oral Epidemiology, 27(1), 41–47. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1600-0528.1999.tb01990.x

Dunham, R. J. (1962). Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In W. E. Ham (Ed.), Classification of Carbonate Rocks—A Symposium (1st ed., Vol. 1, pp. 108–122). American Association of Petroleum Geologists. https://doi.org/10.1306/M1357

Feitosa, F. A. C. F. (coord.). (2008). HIDROGEOLOGIA DA BACIA SEDIMENTAR DO RIO DO PEIXE - PB RELATÓRIO FINAL. In F. A. C. Feitosa (Ed.), RIGeo (Vol. 1). CPRM / UFCG. https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/10452

Fejerskov, O., Manji, F., Baelum, V., & Mollet, I. J. (1994). Fluorose dentária - um manual para profissionais da Saúde (1st ed.). Munksgaard Copenhagen / Livraria Santos Editora.

Guo, Q., Wang, Y., Ma, T., & Ma, R. (2007). Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. Journal of Geochemical Exploration, 93(1), 1–12. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.07.001

Hallett, B. M., Dharmagunawardhane, H. A., Atal, S., Valsami-Jones, E., Ahmed, S., & Burgess, W. G. (2015). Mineralogical sources of groundwater fluoride in Archaen bedrock/regolith aquifers: Mass balances from southern India and north-central Sri Lanka. Journal of Hydrology: Regional Studies, 4, 111–130. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2014.10.003

Lima Júnior, J. F. (2012). Avaliação de Sistemas de desfluoretação de águas para comunidades rurais do semi-árido [Doutorado, UFPB/RENORBIO]. https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/340

Liteplo, R., Gomes, R., Howe, P., & Malcolm, H. (2002). Fluorides. World Health Organization.

Maciel, I. B., Balsamo, F., Bezerra, F. H. R., Nogueira, F. C. C., Berio, L. R., Brod, J. A., Souza, Z. S., Matos-Pimentel, H. L. S., Carvalho, B. R. B. M., & Souza, J. A. B. (2024). Hydrothermal silicification along rift border faults in the Rio do Peixe basin, Brazil. Marine and Petroleum Geology, 168, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.107025

Mike Edmunds, W., & Smedley, P. L. (2013). Fluoride in natural waters. In O. Selinus, B. Alloway, J. A. Centeno, R. B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh, & P. Smedley (Eds.), Essentials of Medical Geology (1st ed., Vol. 1, pp. 311–336). Springer Dordrecht. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_13

Nascimento, M. A. L., Galindo, A. C., & de Medeiros, V. C. (2015). Ediacaran to Cambrian magmatic suites in the Rio Grande do Norte domain, extreme Northeastern Borborema Province (NE of Brazil): Current knowledge. Journal of South American Earth Sciences, 58, 281–299. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.09.008

Podgorski, J., & Berg, M. (2022). Global analysis and prediction of fluoride in groundwater. Nature Communications, 13(1), 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-022-31940-x

Ramos, G. V., Castro, D. L. de, Vasconcelos, D. L., Nogueira, F. C. C., Bezerra, F. H. R., & Nicchio, M. A. (2024). Architectural rift geometry of the Rio do Peixe Basin (Brazil): Implications for its tectonic evolution and Precambrian heritage. Tectonophysics, 871, 1–19. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2023.230173

Saxena, V. K., & Ahmed, S. (2003). Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. Environmental Geology, 43(6), 731–736. https://doi.org/10.1007/s00254-002-0672-2

Selinus, O. (2004). Medical Geology: an emerging speciality. TERRAE, 1(1), 8–15.

Silva, J. G. F. da, Córdoba, V. C., & Oliveira Caldas, L. H. de. (2014). Proposal of new lithostratigraphic units for the Devonian of the Rio do Peixe Basin, Northeast of Brazil. Brazilian Journal of Geology, 44(4), 561–578. https://doi.org/10.5327/Z2317488920140004 0004

Silva, R. C. (2025). Flúor nas águas em uma região de cobertura sedimentar na Paraíba. Anais do 36o CICT, 1–23.

Souza, C. F. M. de, Lima, J. F., Adriano, M. S. P. F., Carvalho, F. G. de, Forte, F. D. S., Farias Oliveira, R. de, Silva, A. P., & Sampaio, F. C. (2013). Assessment of groundwater quality in a region of endemic fluorosis in the northeast of Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, 185(6), 4735–4743. https://doi.org/10.1007/s10661-012-2900-x

Souza, Z. S., Martin, H., Peucat, J.-J., Jardim De Sá, E. F., & Macedo, M. H. de F. (2007). Calc-alkaline magmatism at the Archean-Proterozoic transition: The Caicó Complex Basement (NE Brazil). Journal of Petrology, 48(11), 2149–2185. https://doi.org/10.1093/petrology/egm055

Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. Geological Society of America Bulletin, 72, 175–192. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2

Vithanage, M., & Bhattacharya, P. (2015). Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. Environmental Chemistry Letters, 13(2), 131–147. https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4

Wang, Y., Li, J., Ma, T., Xie, X., Deng, Y., & Gan, Y. (2020). Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 51(24), 2895–2933.

Anexos



Fig. 1: Mapa de localização da área de estudo (contorno vermelho).



Fig. 2: Mineralogia observada nas lâminas petrográficas



Fig. 3: Mineralogia e texturas observadas nas lâminas petrográficas.



Tabela 1: Características petrográficas e petrológicas das lâminas estudadas com classificação da rocha.



Fig. 4: À esquerda observam-se as laminações (em vermelho); já em azul menos rica em argilas e micas; entende-se como uma segunda deposição. À direita, outro exemplo de laminações distintas sem contatos abruptos, não sendo possível definir a ordem



Fig. 5: Mapas integrados com as distribuições dos parâmetros citados no texto e as faixas de concentração.



Tabela 2: Concentração de Flúor nos minerais e referências.



Tabela 3: Concentração de Flúor em Rochas (Arenito e Siltitos).



Tabela 4: Amostras petrográficas da CPRM, a localização desses códigos está no mapa da Fig 1.



Fig. 6: Mapa da distribuição de flúor no município de São do João do Rio do Peixe a partir de poços artesianos com diferentes concentrações nas águas de abastecimento.

CÓDIGO: ET0849

AUTOR: THALES JUSTINO DANTAS DA COSTA

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ACELERADORES HARDWARE PARA PROCESSAMENTO DE SINAL E VISÃO COMPUTACIONAL USANDO LITEX/MIGEN

Resumo

Aplicações embarcadas de processamento de vídeo em tempo real demandam alto desempenho e baixa latência, frequentemente inviáveis via software em CPUs softcore. Este projeto tem como objetivo projetar, implementar e avaliar aceleradores de hardware parametrizáveis em Migen/LiteX para kernels intensivos de processamento de sinal e visão computacional (e.g., convoluções, pooling e inferência leve). A metodologia compreendeu o desenvolvimento modular em Python/Migen, integração ao barramento SoC via Wishbone/AXI com suporte a DMA, e verificação funcional por co-simulação com Verilator. Os aceleradores foram sintetizados e avaliados via síntese lógica para arquiteturas FPGA alvo e validados por simulação ciclo-precisa, quantificando ganhos de throughput, latência e ocupação de recursos frente a implementações modernas. Como resultados, o trabalho entregou blocos IP reutilizáveis, documentação técnica, benchmarks comparativos e material didático em repositório aberto.

Palavras-chave: Aceleradores de hardware; Visão computacional; LiteX; Migen; SoC.

TITLE: DEVELOPMENT AND EVALUATION OF HARDWARE ACCELERATORS FOR SIGNAL PROCESSING AND COMPUTER VISION USING LITEX/MIGEN

Abstract

Embedded real-time video processing applications demand high performance and low latency, often unfeasible via software on softcore CPUs. This project aims to design, implement, and evaluate parameterizable hardware accelerators in Migen/LiteX for intensive signal processing and computer vision kernels (e.g., convolutions, pooling, and lightweight inference). The methodology comprised modular development in Python/Migen, integration into the SoC bus via Wishbone/AXI with DMA support, and functional verification through co-simulation with Verilator. The accelerators were synthesized and evaluated via logic synthesis for target FPGA architectures and validated by cycle-precise simulation, quantifying gains in throughput, latency, and resource occupancy compared to modern implementations. As result, the work delivered reusable IP blocks, technical documentation, comparative benchmarks, and educational material in an open repository.

Keywords: Hardware accelerators; Computer vision; LiteX; Migen; System-on-Chip.

Introdução

O avanço de aplicações embarcadas com base em visão computacional de processamento de sinal em tempo real demanda capacidade computacional crescente em dispositivos com grandes restrições de área e de consumo energético. Sistemas modernos, como automação industrial e sensoriamento inteligente, precisam processar fluxos contínuos de vídeo com baixa latência determinística. Contudo, a execução de kernels intensivos como convoluções bidimensionais, operações de pooling, funções de ativação e quantização puramente via software em processadores convencionais ou softcores (e.g., processadores RISC-V instanciados em FPGAs) impõe gargalos severos de desempenho decorrentes da execução sequencial de instruções e da sobrecarga constante de acessos à memória principal.

A aceleração dedicada em hardware é vista como uma solução indispensável para superar essas barreiras, viabilizando paralelismo espacial massivo, estruturas de pipeline especializadas e estratégias de buffering local que minimizam o tráfego externo de dados. Entretanto, o fluxo de projeto tradicional em linguagens de descrição de hardware (RTL) como VHDL ou Verilog impõe alta complexidade de manutenção e baixa flexibilidade de integração. Nesse contexto, o ecossistema Migen/LiteX oferece uma alternativa produtiva baseada em Python para geração parametrizada de lógica digital e integração direta em arquiteturas System-on-Chip (SoC), automatizando a criação de interfaces de barramento (Wishbone/AXI), controladores de DMA e mapeamento de registradores de controle de estado (CSRs).

Esse trabalho apresenta o projeto, a implementação e a avaliação de um conjunto de aceleradores modulares e parametrizáveis para visão computacional desenvolvidos em Migen e integrados ao ecossistema LiteX. A metodologia abrange o projeto de datapaths orientados a streaming, a validação funcional ciclo-precisa por co-simulação com Verilator e a caracterização física por síntese lógica e análise de temporização para diferentes famílias de FPGAs (Xilinx, Lattice ECP5 e ICE40) utilizando ferramentas de código aberto (Yosys e nextpnr). Como contribuições principais, o trabalho quantifica

trade-offs entre ocupação de área lógica (LUTs, Flip-Flops, DPSs, BRAMs) e frequência máxima de operação (Fmax), disponibilizando blocos IP reutilizáveis e documentação e material didático em repositório aberto.

Metodologia

A metodologia deste trabalho foi estruturada em quatro etapas: levantamento categorizado e caracterização de operadores, análise microarquitetural e padronização de interfaces de sistemas, implementação dos aceleradores em Migen, e verificação funcional com benchmarking físico multi-arquitetural.

1: Levantamento e caracterização de kernels

Inicialmente, realizou-se o mapeamento de 27 kernels fundamentais para visão computacional e processamento de sinal, distribuídos em 8 categorias funcionais:

- Convoluções: direta com line-buffer, im2col + GEMM, Winograd e convolução baseada em FFT.
- Operações separáveis: depthwise separable, pointwise (1 x 1) e separável espacial (1D x 1D).
- Pooling: max pooling, average pooling, global average pooling e adaptive pooling.
- Normalização: batch normalization (folded), layer norm, instance norm e group norm.
- Redução: softmax, argmax, redução por soma/média e redução por valor máximo.
- Camadas de inferência leve: GEMM em matriz sistólica, ReLU/ReLU6, hard-swish/hard-sigmoid e aproximações de sigmoid/tanh via LUT/CORDIC.
- Quantização: re-quantizador diádico simétrico e quantizador assimétrico com zero-point.
- Transformações discretas: 2D-DCT em bloco e 2D-DWT via lifting scheme.

Para cada operador, catalogaram-se parâmetros de implementação em FPGA: padrão de dataflow, perfil de gargalo (compute-bound vs. memory-bound), consumo de DSPs por MAC, estimativa de BRAM, paralelismo explorável, formatos numéricos típicos e requisitos de I/O.

2: Análise microarquitetural e interfaces do SoC

Avaliaram-se quatro paradigmas microarquiteturais para aceleração em hardware: pipeline streaming, matrizes sistólicas, unidades vetorizadas e estruturas baseadas em prefetch/DMA, comparando topologias, mecanismos de controle, vantagens e desvantagens de área e latência. Em seguida, foram definidas arquiteturas de comunicação para integração no SoC LiteX em três níveis:

- Controle (CPU-Acelerador): Barramento de registradores CSR (Control and Status Registers).

- Transferência em massa (Memória-Acelerador): Canais DMA dedicados para fluxo direto de dados com a memória.
- Comunicação intermódulos (Acelerador-Acelerador): barramento streaming ponto a ponto com controle de fluxo (valid/ready), equivalente a uma versão simplificada do padrão AXI4-Stream no LiteX.

3: Implementação dos aceleradores em Migen

Com base na priorização técnica, quatro operadores foram selecionados e implementados em Python/Migen: StreamReLU, StreamSymDyQuantizer, StreamMaxPooling, StreamConv2D e StreamConvFusionLayer, com o último sendo uma composição dos anteriores para simular possíveis aplicações dos módulos. As microarquiteturas foram parametrizadas quanto à largura de palavra, dimensões de janela espacial e line-buffers locais, garantindo sincronismo por estágios de registradores e independência de clock.

4: Verificação funcional, integração e benchmarking

A avaliação experimental compreendeu três fases:

- Verificação funcional e corretude: Estabeleceu-se uma sequência de verificações automatizadas executadas diretamente sobre o motor de simulação do Migen. Para cada acelerador, implementou-se um modelo de referência em software (golden model) em Python puro, reproduzindo fielmente o comportamento visado pelo acelerador. Os testbenches ciclo-precisos injetaram conjuntos abrangentes de vetores de teste parametrizados, cobrindo variações nas dimensões de entrada, pesos de convolução e biases, além de verificar a corretude dos protocolos de handshake de streaming sob condições de retenção de fluxo (stalls em valid/ready), atingindo 100% de equivalência exata bit a bit e confirmação de passagem em todos os casos de teste.

- Integração em SoC e firmware: Para a validação em nível de sistema, os aceleradores individuais foram encapsulados e instanciados como periféricos no barramento de interconexão do SoC LiteX. A infraestrutura automatizada do LiteX gerou o mapa de memória e os cabeçalhos em linguagem C contendo as estruturas de registradores de controle e estado (CSRs). Em seguida, desenvolveu-se um firmware bare-metal em C para a CPU softcore, encarregado de configurar dinamicamente os parâmetros operacionais e fluxo de dados em tempo de execução, verificando a integridade numérica dos resultados processados de ponta a ponta frente a buffers de dados pré-computados.

- Caracterização física: Automação de scripts de síntese lógica e place-and-route (PnR) utilizando a cadeia aberta Yosys e nextpnr, extraindo dados quantitativos de ocupação de recursos (LUTs, FFs, DSPs, BRAMs/RAM distribuída) e frequência máxima (Fmax) nas famílias Xilinx 7-Series, Lattice ECP5 e Lattice iCE40.

Resultados e Discussões

A caracterização experimental dos aceleradores desenvolvidos em Migen e integrados ao ecossistema LiteX compreendeu a síntese lógica e a análise de posicionamento, roteamento (Place and Route) e temporização (Static Timing Analysis - STA) em três famílias distintas de FPGAs: Xilinx 7-Series (sintetizador Yosys/Vivado), Lattice ECP5 (Yosys + nextpnr-ecp5) e Lattice iCE40 (Yosys + nextpnr-ice40).

- - Síntese lógica e ocupação de recursos

Os resultados quantitativos de síntese lógica obtidos para os operadores individuais (StreamReLU, StreamSymDyQuantizer, StreamMaxPooling, StreamConv2D) e para o pipeline integrado (StreamConvFusionLayer) estão compilados na tabela 1 (anexo 1).

- - Discussão dos resultados

- Mapeamento de memória e impacto da arquitetura de célula lógica

A síntese dos operadores com contexto espacial (StreamMaxPooling, StreamConv2D e StreamConvFusionLayer) revelou uma discrepância crítica entre as famílias avaliadas decorrente da presença ou ausência de RAM Distribuída (Distributed RAM) nas slices lógicas:

Xilinx e ECP5: Ambas as arquiteturas suportam o uso de LUTs como memória síncrona de pequena profundidade (RAM64M/RAM32M e TRELLIS_DPR16X4). Isso permitiu sintetizar os line buffers das janelas deslizantes consumindo poucas células de lógica, mantendo o uso de Flip-Flops restrito ao controle de coordenadas e ponteiros (50–242 FFs).

Lattice iCE40: Por não possuir suporte nativo a RAM distribuída nas Logic Cells (ICESTORM_LC), o sintetizador Yosys desdobrou os buffers de armazenamento horizontal inteiramente em Flip-Flops discretos (SB_DFFE). No StreamConv2D, foram alocados 4.096 Flip-Flops adicionais e uma rede de 10.869 LUT4s apenas para multiplexação de leitura/escrita. Na camada fundida (StreamConvFusionLayer), esse desdobramento atingiu 10.240 Flip-Flops e 14.213 LUTs. Esse fator provocou o estouro físico da capacidade do iCE40-HX8K (ocupações de 197% e 321% de LCs), inviabilizando o Place and Route neste dispositivo sem a inferência explícita de Block RAMs dedicadas (SB_RAM40_4K).

- Eficiência de multiplicadores e blocos aritméticos dedicados

O mapeamento das operações de produto matricial no StreamConv2D e na requantização (StreamSymDyQuantizer) demonstrou o papel fundamental dos blocos DSP em aceleradores de visão:

No Xilinx e no ECP5, os 18 produtos paralelos da convolução foram absorvidos pelos blocos DSP48E1 e MULT18X18D (ocupando 64% dos DSPs disponíveis no ECP5 LFE5U-25F).

Na ausência de blocos DSP na família iCE40-HX, as multiplicações foram expandidas em lógica combinacional pura por meio de cascatas de somadores (SB_CARRY),

elevando drasticamente a densidade lógica do StreamSymDyQuantizer para 1.790 LUTs.

- Análise de Temporização, Pipelining e Caminho Crítico

A análise de temporização estática revelou distinções notáveis entre blocos síncronos e puramente combinacionais:

O acelerador ‘StreamMaxPooling’ operou com fechamento completo de temporização, atingindo 99,82 MHz no ECP5 e 64,73 MHz no iCE40, superando com folga a meta de 50 MHz do barramento SoC LiteX.

Já o StreamReLU, sendo uma função pontual de limiarização com lógica rasa, apresentou atraso de propagação combinacional reduzido (8,54 ns no ECP5 e 5,28 ns no iCE40), compatível com frequências assíncronas superiores a 115 MHz.

O StreamSymDyQuantizer, por ter sido projetado como um datapath puramente combinacional em self.comb (multiplicação, soma de bias, deslocamento aritmético e saturação final sem registradores intermediários), gerou um atraso combinacional acentuado de 30,76 ns no ECP5 (11,4 ns de lógica e 19,3 ns de roteamento) e 42,31 ns no iCE40. Esse atraso produziu slacks negativos para a restrição de 50 MHz (período de 20 ns), evidenciando a necessidade de segmentar o cálculo em 2 estágios síncronos de pipeline via self.sync.

- Comportamento no Place & Route dos Módulos Maiores

Durante o PnR standalone do StreamConv2D e StreamConvFusionLayer no ECP5, o nextpnr acusou exaustão de pinos físicos (TRELLIS_IO: 219/197 (111%) e 243/197 (123%)). Esse erro é um artefato da síntese isolada fora do SoC: todos os registradores CSR (pesos do kernel, bias, limites de imagem) foram expostos como pinos físicos do encapsulamento CABGA381. Na integração completa ao SoC LiteX, tais sinais são roteados internamente pelo barramento Wishbone/CSR sem consumir pads de I/O externos, esperando-se viabilidade total no ECP5, cuja utilização de lógica combinacional permaneceu em apenas 12% a 14% do chip.

- - Comparações com Trabalhos Relacionados

O desenvolvimento de aceleradores de hardware para visão computacional e redes neurais convolucionais (CNNs) em FPGAs tem sido historicamente dominado por três grandes paradigmas de projeto: fluxos manuais em RTL clássico (VHDL/Verilog), ferramentas de Síntese de Alto Nível baseadas em C/C++ (High-Level Synthesis - HLS) e geradores especializados de domínio específico (como FINN da Xilinx e NVDLA).

Projetos manuais em VHDL ou Verilog oferecem controle máximo sobre o mapeamento de registradores e temporização, mas impõem alto custo de desenvolvimento, rigidez na parametrização e difícil integração a barramentos de sistema. A abordagem adotada com Migen e LiteX combina o controle de baixo nível do RTL (como a inferência explícita de line buffers e árvores de soma em StreamConv2D) com a metaprogramação em Python, permitindo parametrizar

dinamicamente largura de palavra, dimensões de janelas espaciais e conexão automática de registradores CSR ao barramento do SoC sem overhead manual de codificação.

Em questão de síntese, ferramentas comerciais de HLS (como AMD/Xilinx Vitis HLS) inferem microarquiteturas a partir de laços aninhados em C/C++. Embora facilitem a prototipagem, compiladores HLS frequentemente geram controladores de estado superdimensionados e dependem de diretivas complexas (#pragma HLS PIPELINE, #pragma HLS ARRAY_PARTITION) para evitar que o sintetizador crie acessos redundantes à memória. Em contraste, a microarquitetura streaming desenvolvida neste projeto estabelece explicitamente o fluxo contínuo orientado a dados (dataflow) com line buffers locais, alcançando latência de 1 pixel por ciclo sem necessidade de mecanismos complexos de arbitragem.

Em comparação com frameworks especializados de CNN, arquiteturas de referência como o Eyeriss focam na exploração de reuso espacial de dados (Row-Stationary) para matrizes sistólicas massivas, enquanto o FINN foca em redes binarizadas ou quantizadas (BNNs/QNNs) com operadores em cascata totalmente desacoplados por FIFOs. O módulo fundido desenvolvido (StreamConvFusionLayer) alinha-se ao paradigma de layer fusion do FINN ao encadear Convolução -> Requantizador Diádico -> ReLU -> MaxPooling diretamente no domínio de streaming, eliminando completamente a necessidade de gravar tensores intermediários na memória DDR externa e economizando largura de banda do barramento SoC.

Enquanto a maior parte da literatura recente avalia aceleradores exclusivamente no ambiente proprietário Xilinx Vivado ou Intel Quartus, este trabalho avaliou os blocos IP de forma cruzada na cadeia aberta Yosys e nextpnr. Os resultados evidenciaram os limites de portabilidade tecnológica. Microarquiteturas que dependem de RAM distribuída operam com alta densidade em famílias como Lattice ECP5 e Xilinx 7-Series, mas exigem adaptação microarquitetural explícita para BRAM em arquiteturas ultra-low-power sem suporte a distributed RAM (como a família Lattice iCE40)

- - Recomendações e sugestões para trabalhos futuros

Para o aprimoramento contínuo dos aceleradores desenvolvidos, recomenda-se inicialmente a refatoração microarquitetural dos módulos espaciais para a inferência explícita de memórias dedicadas (Block RAMs), como primitivas DP16KD no Lattice ECP5 e SB_RAM40_4K no iCE40. Essa modificação suprime a conversão ineficiente de line buffers em milhares de Flip-Flops discretos e lógica combinacional de multiplexação, viabilizando o fechamento de área e roteamento de convoluções 2D completas em FPGAs ultra-low-power. De forma complementar, a inserção de estágios síncronos de pipeline no quantizador diádico (StreamSymDyQuantizer) permitirá particionar a multiplicação, o deslocamento com arredondamento e a saturação de limites, eliminando o caminho crítico assíncrono e elevando a frequência operacional para valores superiores a 150 MHz. Sugere-se ainda expandir o suporte aritmético para quantização assimétrica com zero-point dinâmico e formatos de precisão reduzida, como representações INT4 e ternárias.

A continuidade desta pesquisa deve contemplar a integração dos kernels e do pipeline fundido a sistemas visando primeiramente aplicações em visão computacional e processamento de sinais, permitindo a ingestão e descarga de frames em alta resolução a

partir de memórias DDR externas com sobrecarga nula da CPU softcore. Essa infraestrutura deve ser submetida à validação física em placas de desenvolvimento comerciais com fluxos de vídeo reais capturados por sensores CMOS via interfaces como HDMI. Em conjunto, medições elétricas de bancada e a extração de relatórios de atividade de chaveamento irão permitir mensurar o consumo e a eficiência energética real em GOPS/W, fornecendo comparativos diretos frente a microcontroladores e processadores com extensões vetoriais.

Por fim, recomenda-se a expansão do catálogo de operadores mediante a implementação de matrizes sistólicas bidimensionais parametrizáveis para multiplicação de matrizes (GEMM) e camadas densas, bem como aceleradores para convoluções depthwise separáveis e formulações de Winograd com redução de DSPs. Para consolidar o ecossistema de co-design hardware/software, propõe-se o desenvolvimento de uma ponte de automação integrada a compiladores de redes neurais (como Apache TVM e formato ONNX), capaz de mapear grafos computacionais diretamente em topologias parametrizadas de aceleradores no LiteX e gerar automaticamente o firmware em C para orquestração do fluxo de dados.

Declaração de uso de ferramentas de inteligência artificial generativa

Em conformidade com a Portaria CNPq nº 2.664/2026, declara-se que ferramentas de Inteligência Artificial Generativa (IAG) foram utilizadas estritamente como suporte técnico e ferramental auxiliar ao longo das etapas deste projeto de pesquisa.

A autoria intelectual, a verificação conceitual, a execução dos experimentos e a responsabilidade integral sobre todos os dados, códigos, análises e conclusões apresentadas cabem exclusivamente ao autor e ao orientador, em observância à vedação de atribuição de autoria ou coautoria a sistemas de IAG.

Abaixo está especificada a utilização da ferramenta auxiliar em cada etapa do desenvolvimento do trabalho:

Ferramenta: Gemini (Google)

Concepção: Auxílio na estruturação de categorias e consulta de vocabulário técnico padronizado em arquitetura de computadores e processamento de sinal.

Modelagem em hardware: Consulta para resolução de dúvidas sintáticas na API do ecossistema Migen/LiteX, geração de versões preliminares de código RTL e scripts de construção.

Extração de métricas físicas: Auxílio na escrita de scripts de automação em Python/Shell para leitura e organização de dados brutos a partir dos arquivos de log.

Redação: Emprego de IA generativa para aprimoramento da fluidez textual, correção ortográfica/gramatical e tradução do resumo para a língua inglesa (abstract).

Nenhum conteúdo gerado por IAG foi submetido como de autoria humana sem revisão. Declara-se a responsabilidade pelo conteúdo final do trabalho, reforçando o compromisso integral com as normas éticas da Política de Integridade Científica do CNPq.

Conclusão

Este trabalho apresentou o projeto, a implementação e a avaliação quantitativa de aceleradores de hardware modulares e parametrizáveis para visão computacional e processamento de sinal, explorando o ecossistema aberto Migen e LiteX. A partir da caracterização taxonômica de 27 kernels computacionais e da análise de microarquiteturas de aceleração, desenvolveram-se operadores dedicados para ativação não linear (StreamReLU), quantização diádica simétrica (StreamSymDyQuantizer), redução espacial (StreamMaxPooling) e convolução bidimensional com line buffers (StreamConv2D), culminando na integração de uma camada convolucional fundida em fluxo contínuo (StreamConvFusionLayer). A metodologia integrou co-simulação ciclo-precisa no Verilator, desenvolvimento de firmware de orquestração em linguagem C e caracterização física automatizada por síntese lógica e Place and Route nas famílias Xilinx 7-Series, Lattice ECP5 e Lattice iCE40 utilizando a cadeia aberta Yosys e nextpnr.

Os resultados experimentais comprovaram a viabilidade técnica e a alta produtividade do paradigma de streaming com controle de fluxo (valid/ready) acoplado a registradores CSR nativos do LiteX. Os aceleradores síncronos atingiram frequências de operação superiores às metas convencionais de barramentos de SoCs embarcados, alcançando 99,82 MHz no StreamMaxPooling sobre a arquitetura Lattice ECP5. A caracterização física multi-arquitetura revelou trade-offs fundamentais de implementação: enquanto os line buffers apresentaram alta densidade lógica em FPGAs dotadas de RAM distribuída e blocos DSP dedicados (como Xilinx e ECP5), a ausência desses recursos no Lattice iCE40-HX desdobrou o armazenamento horizontal em milhares de Flip-Flops discretos (mais de 4.000 FFs e 10.000 LUTs no StreamConv2D), comprovando a necessidade mandatória da instanciação explícita de Block RAMs para dispositivos ultra-low-power. Além disso, o comportamento do quantizador diádico evidenciou o impacto de cadeias aritméticas puramente combinacionais na degradação da temporização (atraso de 30,76 ns), ressaltando a relevância da segmentação síncrona em estágios de pipeline.

Por fim, o projeto cumpriu seus objetivos ao consolidar um fluxo reprodutível de co-design hardware/software baseado em ferramentas abertas, eliminando o overhead do RTL tradicional sem perder o controle do datapath. Como principais contribuições práticas, a pesquisa disponibilizou um conjunto de blocos IP reutilizáveis, scripts automatizados de benchmarking e material didático estruturado em repositório aberto, estabelecendo uma base sólida para a integração de aceleradores em SoCs reconfiguráveis e para o avanço do ensino prático em arquitetura de computadores e sistemas embarcados.

Referências

Repositório de material didático. Disponível em: https://github.com/D410W/LiteX-and-Migen-documentation/

Trabalhos relacionados:

ASANO, S. et al. Performance evaluation of FPGA-based image processing with stream-based computing. IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems, v. 17, n. 12, p. 1778–1785, 2009.

BOURDEAUDUCQ, S. et al. LiteX: An open-source SoC builder and library based on Migen. M-Labs / GitHub, 2024. Disponível em: https://github.com/enjoy-digital/litex.

CHEN, Y.-H.; KRISHNA, T.; EMER, J. S.; SZE, V. Eyeriss: An energy-efficient accelerator for deep convolutional neural networks. IEEE Journal of Solid-State Circuits, v. 52, n. 1, p. 127–138, 2016.

JACOB, B. et al. Quantization and training of neural networks for efficient integer-arithmetic-only inference. In: Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 2018. p. 2704–2713.

SHAH, D.; HUNG, E.; CLIFFORD, C.; WOLF, C. Yosys+nextpnr: an open source framework from Verilog to bitstream for commercial FPGAs. In: IEEE 27th Annual International Symposium on Field-Programmable Custom Computing Machines (FCCM), 2019. p. 1–4.

SZE, V.; CHEN, Y.-H.; YANG, T.-J.; EMER, J. S. Efficient processing of deep neural networks: A tutorial and survey. Proceedings of the IEEE, v. 105, n. 12, p. 2295–2329, 2017.

UMUROGLU, Y. et al. FINN: A framework for fast, scalable binarized neural network inference on FPGAs. In: ACM/SIGDA International Symposium on Field-Programmable Gate Arrays (FPGA), 2017. p. 65–74.

WOLF, C. Yosys Open SYnthesis Suite. YosysHQ / GitHub, 2024. Disponível em: https://github.com/YosysHQ/yosys.

Frameworks / Documentação oficial:

ENJOY-DIGITAL. LiteX Documentation. Disponível em: https://github.com/enjoy-digital/litex.

M-LABS. Migen Documentation. Disponível em: https://m-labs.hk/migen/.

ENJOY-DIGITAL. LiteDRAM, LiteVideo, LiteEth IP cores. Disponível em: https://github.com/enjoy-digital/.

PYNQ PROJECT. Python Productivity for Xilinx SoCs. Disponível em: http://www.pynq.io/.

XILINX. PYNQ Computer Vision Overlays. Disponível em: https://github.com/Xilinx/PYNQ-ComputerVision.

XILINX; AMD. Deep Learning Processor Unit (DPU) / Vitis AI. Documentação técnica. Disponível em: https://docs.amd.com/.

ENJOY-DIGITAL. LiteVideo examples. Disponível em: http://planet.timvideos.us/.

Publicações fundamentais (LiteX / SoCs reconfiguráveis):

KERMARREC, F. et al. LiteX: an open-source SoC builder and library based on Migen. arXiv, 2020. Disponível em: https://arxiv.org/abs/2005.02506.

Visão computacional e FPGA:

HADI, M.; GLESNER, M. FPGA-based real-time image processing systems: a survey. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2020.

TORRES-HUITZIL, C.; GIRAU, B. Neural network-based embedded systems for real-time vision applications: a survey. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems, 2017.

MA, Y. et al. Real-time edge detection using FPGA. In: International Conference on Field-Programmable Technology. IEEE, 2013.

ZHANG, C. et al. Optimizing FPGA-based accelerator design for deep convolutional neural networks. In: Proceedings of the ACM/SIGDA FPGA. 2015.

SUDA, N. et al. Throughput-optimized OpenCL-based FPGA accelerator for large-scale convolutional neural networks. In: Proceedings of the ACM/SIGDA FPGA. 2016.

CNN accelerators / ASICs / arquiteturas inspiradoras

CHEN, Y. et al. Eyeriss: an energy-efficient reconfigurable accelerator for deep convolutional neural networks. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2017.

JOUPPI, N. P. et al. In-datacenter performance analysis of a Tensor Processing Unit. In: Proceedings of the International Symposium on Computer Architecture (ISCA). 2017.

Visão computacional clássica:

BRADSKI, G. The OpenCV library. Dr. Dobb's Journal of Software Tools, 2000. Disponível em: https://opencv.org/.

Ferramentas gerais

PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. Python Language Reference. Disponível em: http://python.org/.

HENNESSY, J. L.; PATTERSON, D. A. Computer Architecture: A Quantitative Approach. 6. ed. San Francisco: Morgan Kaufmann, 2019.

BROWN, S.; VRANESIC, Z. Fundamentals of Digital Logic with VHDL Design. New York: McGraw-Hill, 2013.

Arquiteturas neuromórficas e PIM:

MEROLLA, P. A. et al. A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface. Science, 2014. (TrueNorth).

DAVIES, M. et al. Loihi: a neuromorphic manycore processor with on-chip learning. IEEE Micro, 2018.

FURBER, S. B. et al. SpiNNaker: a spiking neural network architecture. Proceedings of the IEEE, 2014.

MEAD, C. Analog VLSI and Neural Systems. Reading: Addison-Wesley, 1989.

SHAFIEE, A. et al. ISAAC: a convolutional neural network accelerator with in-situ analog arithmetic in crossbars. In: Proceedings of the International Symposium on Computer Architecture (ISCA). 2016.

CHI, P. et al. PRIME: a novel processing-in-memory architecture for neural network computation in ReRAM-based main memory. In: Proceedings of the International Symposium on Computer Architecture (ISCA). 2016.

CHEN, P.-Y. et al. NeuroSim: a circuit-level macro model for benchmarking neuro-inspired architectures. IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, 2018.

UMUROGLU, Y. et al. FINN: a framework for fast, scalable binarized neural network inference. In: Proceedings of the ACM/SIGDA FPGA. 2017.

SHEN, Y. et al. Deep learning with coherent nanophotonic circuits. Nature Photonics, 2017.

YANG, X. et al. ReTransformer: a processing-in-memory architecture for accelerating Transformers. arXiv, 2021.

XU, Z. et al. ReCAT: ReRAM cascade architecture for Transformers. arXiv, 2022.

BETTAYEB, M. et al. Memristor-based accelerator for self-attention in Transformers. In: Proceedings of the Design, Automation & Test in Europe Conference (DATE). 2022.

CEREBRAS SYSTEMS. Wafer-Scale Engine (WSE). Whitepaper, 2020.

GROQ INC. LPU Architecture Overview. Disponível em: https://groq.com/.

SAMBANOVA SYSTEMS. Reconfigurable Dataflow Architecture (RDA). Whitepaper, 2021.

GRAPHCORE. Intelligence Processing Unit (IPU). Disponível em: https://www.graphcore.ai/.

INTEL; HABANA LABS. Gaudi Training Processors. Disponível em: https://habana.ai/.

MYTHIC INC. Analog compute-in-memory for AI inference. Disponível em: https://mythic-ai.com/.

Tutoriais / exemplos práticos:

ANÔNIMO. System integration of Xilinx DPU and HDMI for real-time vision. arXiv, 2023.

XILINX INC. Tutoriais PYNQ / overlays para visão. Disponível em: https://www.youtube.com/user/XilinxInc.

Anexos



Tabela 1 – Síntese lógica e recursos dos módulos sintetizados por família FPGA. Fonte: Elaboração própria.

CÓDIGO: ET0877

AUTOR: EDUARDO HENRIQUE SOARES SILVA DE LIMA

ORIENTADOR: RONALDO CESAR DUARTE

TÍTULO: Uma breve introdução à teoria da medida e integração de Lebesgue.

Resumo

Este trabalho apresenta uma introdução à teoria da medida e à integração de Lebesgue, tendo como objetivo principal compreender a construção rigorosa da integral de Lebesgue e algumas de suas propriedades. Inicialmente, são abordadas as σ-álgebras, os espaços mensuráveis e a Álgebra de Borel, estabelecendo-se a estrutura necessária para o estudo da mensurabilidade. Em seguida, são definidas as funções mensuráveis, incluindo funções com valores no sistema dos números reais estendidos, e são demonstradas propriedades relacionadas às operações e aos limites de sequências dessas funções. Posteriormente, introduz-se o conceito de medida e são analisadas algumas de suas propriedades. A integral de Lebesgue é então construída inicialmente para funções simples e, posteriormente, para funções mensuráveis não negativas, por meio do supremo das integrais das funções simples que as aproximam por baixo. A partir dessa construção, são demonstradas propriedades fundamentais da integral e apresentado o Teorema da Convergência Monótona, que estabelece a igualdade entre a integral do limite de uma sequência crescente de funções e o limite de suas integrais. O desenvolvimento evidencia a capacidade da teoria de Lebesgue de integrar funções que não são integráveis no sentido de Riemann, destacando sua importância como generalização da teoria clássica de integração.

Palavras-chave: Teoria da medida; funções mensuráveis; medida de Lebesgue;

TITLE: A Brief Introduction to Measure Theory and Lebesgue Integration

Abstract

This work presents an introduction to measure theory and Lebesgue integration, with the main objective of understanding the rigorous construction of the Lebesgue integral and some of its properties. Initially, sigma-algebras, measurable spaces, and the Borel sigma-algebra are introduced, establishing the necessary framework for the study of measurability. Subsequently, measurable functions, including functions taking values in the extended real number system, are defined, and properties related to operations and limits of sequences of such functions are demonstrated. The concept of measure is then introduced. The Lebesgue integral is first constructed for simple functions and subsequently extended to nonnegative measurable functions through the supremum of the integrals of simple functions that approximate them from below. Based on this

construction, fundamental properties of the integral are established, and the Monotone Convergence Theorem is presented, relating the integral of the limit of an increasing sequence of functions to the limit of their integrals. The development demonstrates the ability of Lebesgue theory to integrate functions that are not Riemann integrable, highlighting its importance as a generalization of the classical theory of integration.

Keywords: Measure theory; measurable functions; Lebesgue measure

Introdução

A integral de Riemann constitui um dos conceitos fundamentais do Cálculo Diferencial e Integral, permitindo, de maneira intuitiva, o cálculo de áreas por meio da aproximação de uma função por retângulos. Entretanto, essa construção apresenta limitações, uma vez que existem funções que não são integráveis no sentido de Riemann. Um exemplo clássico é a função de Dirichlet, que é descontínua em todos os pontos de seu domínio, mas é integrável segundo a teoria de Lebesgue.

Nesse contexto, Henri Léon Lebesgue desenvolveu, no início do século XX, uma nova abordagem para a medida e a integração, ampliando o conceito de integral. A ideia central consiste em estabelecer inicialmente uma estrutura adequada para os conjuntos, por meio das σ-álgebras, e posteriormente definir as funções mensuráveis e as medidas. A partir dessas construções, torna-se possível definir rigorosamente a integral de Lebesgue e investigar suas principais propriedades.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar, de forma introdutória, a construção rigorosa da integral de Lebesgue, partindo dos conceitos de σ-álgebra, funções mensuráveis e medidas, até a formulação do Teorema da Convergência Monótona.

Metodologia

O trabalho foi desenvolvido por meio de um estudo teórico e bibliográfico, com abordagem matemática dedutiva, estruturado a partir da apresentação de definições, exemplos, lemas, demonstrações e teoremas relacionados à teoria da medida e à integração de Lebesgue.

Inicialmente, foi introduzido o conceito de σ-álgebra e de espaço mensurável. Em seguida, foi estudada a Álgebra de Borel, destacando-se sua construção a partir dos intervalos abertos e a obtenção de outros tipos de intervalos por meio das operações de uma σ-álgebra. Posteriormente, foi definido o conceito de função mensurável e analisadas propriedades relacionadas a operações algébricas, limites de sequências e funções mensuráveis estendidas.

Na sequência, introduziu-se o conceito de medida, juntamente com propriedades como monotonicidade e continuidade. Foram analisados exemplos de medidas e resultados referentes a conjuntos de medida nula, incluindo conjuntos enumeráveis e o conjunto de Cantor.

Por fim, a integral foi construída inicialmente para funções simples e mensuráveis não negativas. A partir dessa construção, definiu-se a integral de uma função mensurável não negativa como o supremo das integrais das funções simples que a aproximam por baixo. Foram então demonstradas propriedades fundamentais da integral e, posteriormente, o Teorema da Convergência Monótona.

Resultados e Discussões

A construção desenvolvida permitiu estabelecer uma sequência lógica de conceitos necessária para a definição da integral de Lebesgue. O primeiro resultado fundamental foi a caracterização dos espaços mensuráveis por meio das σ-álgebras, que fornecem a estrutura de conjuntos sobre os quais a medida pode ser definida. A partir delas, foi introduzida a Álgebra de Borel como a menor σ-álgebra que contém os intervalos abertos da reta.

Em seguida, mostrou-se que as funções mensuráveis permanecem mensuráveis sob diversas operações, incluindo combinação linear, soma, produto e módulo. Também foi estabelecida a mensurabilidade de limites de sequências de funções mensuráveis, resultado importante para a construção posterior da integral. Além disso, uma função mensurável não negativa pode ser aproximada por uma sequência crescente de funções simples, cada uma assumindo apenas um número finito de valores.

No estudo das medidas, foram obtidas propriedades de monotonicidade e continuidade para sequências crescentes e decrescentes de conjuntos. Esses resultados fornecem a base para compreender o comportamento da medida diante de operações envolvendo sequências de conjuntos. A análise de conjuntos de medida nula mostrou, em particular, que todo conjunto enumerável da reta possui medida de Lebesgue nula. Também foi verificado que o conjunto de Cantor, apesar de ser um conjunto não enumerável, possui medida de Lebesgue igual a zero.

A construção da integral foi realizada em duas etapas. Primeiro, para uma função simples não negativa representada por uma soma finita de funções características, definiu-se sua integral como uma soma ponderada das medidas dos conjuntos associados aos seus valores. Posteriormente, para uma função mensurável não negativa arbitrária, sua integral foi definida como o supremo das integrais das funções simples que estão abaixo dela. Essa construção estabelece uma extensão natural da ideia de aproximação presente na integral de Riemann.

Entre as propriedades demonstradas, destaca-se a monotonicidade da integral: se duas funções mensuráveis não negativas satisfazem $f \leq g$, então suas integrais obedecem à mesma desigualdade. Também foi demonstrada a aditividade para funções simples e, posteriormente, sua extensão para funções mensuráveis não negativas.

O principal resultado apresentado é o Teorema da Convergência Monótona. O teorema estabelece que, para uma sequência crescente de funções mensuráveis não negativas que converge para uma função f, a integral do limite coincide com o limite das integrais.

Esse resultado evidencia uma das principais vantagens da teoria de Lebesgue, pois permite relacionar de maneira rigorosa operações de limite e integração. Como consequência, o trabalho também obtém resultados para convergência quase em toda parte e para a integral de somas infinitas de funções não negativas.

A discussão dos exemplos reforça a capacidade da teoria em lidar com conjuntos e funções que apresentam comportamentos inadequados para a abordagem clássica. A função de Dirichlet, por exemplo, não é integrável no sentido de Riemann, mas é integrável segundo Lebesgue porque o conjunto dos números racionais possui medida nula. Assim, a construção apresentada evidencia que a integração de Lebesgue não representa apenas uma reformulação da integral de Riemann, mas uma ampliação de seu alcance, fundamentada na interação entre medida, mensurabilidade e aproximação por funções simples.

Além disso, no decorrer dos estudos, foi construído um texto com os resultados da construção da integral de Lebesgue. Segue o link do documento: https://drive.google.com/file/d/15KXpy94AQjYKNG1Q_IjaY7ILAtKqRD3k/view?usp=sharing

Conclusão

A partir do desenvolvimento apresentado, foi possível construir de maneira gradual os fundamentos da teoria da medida e da integração de Lebesgue. O estudo partiu das σ-álgebras e dos espaços mensuráveis, avançou para as funções mensuráveis e para o conceito de medida e, finalmente, estabeleceu a definição da integral de Lebesgue.

A construção mostrou a importância das funções simples como elementos fundamentais para a definição da integral de funções mensuráveis não negativas. A partir delas, foi possível estabelecer propriedades essenciais da integral, como monotonicidade, aditividade e compatibilidade com limites de sequências crescentes.

Os exemplos relacionados a conjuntos de medida nula, especialmente os conjuntos enumeráveis e o conjunto de Cantor, contribuíram para evidenciar que a noção de tamanho introduzida pela medida de Lebesgue possui características distintas da simples cardinalidade dos conjuntos. Além disso, o exemplo da função de Dirichlet mostrou concretamente a ampliação proporcionada pela integral de Lebesgue em relação à integral de Riemann.
Por fim, o Teorema da Convergência Monótona mostrou-se um resultado central da teoria desenvolvida, estabelecendo uma relação fundamental entre convergência e integração. Dessa forma, o estudo permitiu compreender a construção da integral de Lebesgue como uma teoria baseada em uma sequência coerente de conceitos, fornecendo fundamentos importantes para o desenvolvimento posterior da Análise Matemática e de áreas relacionadas.

Referências

BARTLE, Robert G. The Elements of Integration and Lebesgue Measure. New York: John Wiley & Sons, 1995.

CÓDIGO: ET0878

AUTOR: NATALIA VITORIA NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NEVES

TÍTULO: Quantificação não destrutiva de óleo de palma em manteiga da terra por NIR e imagens digitais.

Resumo

A Manteiga de Garrafa é um produto artesanal típico do Nordeste brasileiro, de elevado valor comercial e frequentemente alvo de adulterações por óleos vegetais, prática proibida pela IN SDA nº 30/2001. Este trabalho propôs o uso de imagens digitais e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), associadas à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para detectar e quantificar adulterações por óleo de palma (OP). Foram preparadas 15 amostras em triplicata, com concentrações de OP entre 12 e 40%. As imagens foram obtidas por smartphone e decompostas em canais RGB para extração de parâmetros colorimétricos, enquanto os espectros NIR foram adquiridos na faixa de 1600–2200 nm e submetidos à seleção de variáveis pelo Algoritmo Genético. Os modelos PLS apresentaram elevada capacidade preditiva para ambos os métodos. As regiões espectrais selecionadas, entre 1800–2000 e 2100–2200 nm, estão associadas a grupos C–H e ésteres presentes nos triacilgliceróis, importantes para a identificação de OP nas misturas. O teste t para amostras independentes indicou ausência de diferença estatisticamente significativa entre os métodos. Assim, as imagens digitais e a espectroscopia NIR portátil demonstraram potencial como ferramentas rápidas, robustas e promissoras para a detecção e quantificação de adulterações em Manteiga de Garrafa, contribuindo para a fiscalização da qualidade do produto de forma rápida e *in situ*.

Palavras-chave: Manteiga de Garrafa; NIR; Imagem; Quantificação.

TITLE: Non-destructive quantification of palm oil in "manteiga da terra" using NIR and digital images.

Abstract

“Manteiga de Garrafa” is an artisanal product typical of the Brazilian Northeast; it holds high commercial value and is frequently subject to adulteration with vegetable oils—a practice prohibited by Normative Instruction IN SDA No. 30/2001. This study proposed the use of digital imaging and near-infrared (NIR) spectroscopy, combined with partial least squares (PLS) regression, to detect and quantify adulteration with Palm Oil (PO). Fifteen samples were prepared in triplicate, with PO concentrations ranging from 12% to

40%. Images were captured using a smartphone and decomposed into RGB channels to extract colorimetric parameters, while NIR spectra were acquired in the 1600–2200 nm range and subjected to variable selection via the Genetic Algorithm. The PLS models demonstrated high predictive capability for both methods. The selected spectral regions—1800–2000 nm and 2100–2200 nm—are associated with C–H groups and esters found in triacylglycerols, which are key to identifying PO in the mixtures. An independent-samples t-test indicated no statistically significant difference between the methods. Thus, digital imaging and portable NIR spectroscopy demonstrated potential as rapid, robust, and promising tools for detecting and quantifying adulteration in “Manteiga de Garrafa”, contributing to rapid, in situ product quality monitoring.

Keywords: Manteiga de Garrafa; NIR; Imaging; Quantification.

Introdução

A Manteiga de Garrafa, também conhecida como Manteiga da Terra, é uma variação típica do Nordeste do Brasil, valorizada por seu aroma, sabor e coloração amarelada. Além disso, é um produto alimentar natural e uma das gorduras comestíveis mais caras, sendo assim, a adição de gorduras mais baratas surge, como alternativa para reduzir o preço da manteiga e diminuir o custo de produção sem alterar o valor final (Tibola et. al, 2018), omitindo essa informação ao consumidor, sem a devida declaração no rótulo, o que caracteriza adulteração. Instrução Normativa da Secretária de Defesa Agropecuária (IN SDA) nº 30/2001, divulgada pelo Ministério da Agricultura, referente à produtos alimentícios artesanais, proíbe explicitamente o uso de conservantes, como o sorbato de potássio (C6H7KO2), e de insumos não lácteos, como gorduras e óleos vegetais (tais como soja, coco e palma).

Nesse sentido, a análise de imagens digitais e NIR portátil apresentam-se como estratégias promissoras para aplicações relacionadas ao controle de qualidade e à verificação da autenticidade de produtos alimentícios, sobretudo em ambientes que dispõem de recursos analíticos limitados (J. GOPAL, 2024). Entretanto, a consolidação dessas abordagens ainda requerem estudos de validação mais abrangentes, contemplando diferentes tipos de matrizes alimentares. Além disso, fatores associados à aquisição das imagens, tais como condições de iluminação, balanço de branco, resolução da câmera e características do sensor, podem interferir diretamente no desempenho dos modelos quimiométricos.

Dessa forma, embora a espectroscopia no infravermelho próximo espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e as técnicas de análise de imagens apresentem, individualmente, resultados promissores na autenticação de alimentos, ainda são escassas as investigações que estabelecem uma comparação direta entre essas abordagens para a identificação de adulterações provocadas pela adição de óleos vegetais à manteiga de garrafa. Da mesma forma, são limitados os estudos que avaliam sistematicamente o desempenho analítico dessas técnicas empregando um mesmo conjunto de amostras e estratégias quimiométricas equivalentes. Nesse cenário, os métodos quimiométricos são importantes para o tratamento de dados complexos, sejam eles obtidos por técnicas espectroscópicas ou por imagens digitais. A partir dessas ferramentas, é possível extrair informações relevantes dos dados analisados e utilizá-las na diferenciação das amostras, contribuindo para uma avaliação mais confiável da autenticidade dos alimentos e para a identificação de possíveis adulterações (SAADAT, 2022; SAUZIER, 2021).

Assim, o presente trabalho propõe a aplicação de imagens digitais e da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), associadas à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para a quantificação de adulterações em Manteiga da Terra decorrentes da adição de óleo de palma (OP), visando à identificação e ao mapeamento de amostras adulteradas.

Metodologia

2.1. Produção da manteiga

Para o desenvolvimento da metodologia, foram utilizados três lotes de manteiga pura, adquiridos em uma indústria de produtos artesanais localizada no município de Currais Novos, no Seridó Potiguar, Rio Grande do Norte. Para garantir a confiabilidade, a composição de ácidos graxos da manteiga de garrafa comercial foi determinada por GC-MS, após derivatização em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs), com o objetivo de confirmar sua autenticidade antes da preparação das amostras adulteradas.

A Figura 1 apresenta os cromatogramas obtidos para a amostra pura e para a amostra após a adição dos óleos vegetais, permitindo visualizar as diferenças no perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) decorrentes da adulteração. Na amostra de manteiga de garrafa, observou-se a predominância de ácidos graxos de cadeia longa, com destaque para os ácidos oleico e linoleico, que apresentaram abundância relativa conjunta de 34,01%, seguidos pelos ácidos palmítico (27,32%), esteárico (19,41%) e mirístico (12,60%). A composição obtida apresentou concordância com o perfil característico da gordura láctea, embora tenha sido observado um teor ligeiramente superior de ácido esteárico, o que pode estar relacionado à variabilidade natural da composição da gordura do leite. Dessa forma, a análise por GC-MS foi utilizada como uma caracterização química de referência, contribuindo para a confirmação da autenticidade da amostra de manteiga de garrafa Mundoca e para a verificação de sua adequação como matriz de referência para os ensaios de adulteração. Além disso, as alterações observadas no perfil cromatográfico após a incorporação do óleo de palma evidenciaram modificações na composição de ácidos graxos decorrentes da adulteração. Assim, os resultados obtidos por GC-MS forneceram suporte à procedência e à confiabilidade da amostra utilizada nas análises subsequentes.

Neste estudo, foram preparadas 15 amostras em triplicata, com concentração de óleo de palma entre 12 e 40%, com incrementos de 2%. Após pesagem em balança analítica, as amostras foram aquecidas a 70 ºC sob agitação para homogeneização das amostras e armazenadas em tubos de ensaio cobertos com papel alumínio e mantidos sob temperatura ambiente até o momento das análises realizadas no mesmo dia com o auxílio do Espectrômetro portátil NIR e imagens digitais.

A homogeneização da mistura fez-se necessária, tendo em vista que a manteiga de garrafa apresenta uma fase sólida formada pelo aglomerado da gordura animal e uma parte oleosa que fica na parte de cima do frasco, como mostrado na figura 2. Após a finalização, as amostras foram submetidas aos instrumentos de análise de forma aleatória.

2.2. Aquisição dos Espectros (NIR-FTIR)

Os espectros foram obtidos por um espectrômetro portátil de Infravermelho na região próximo (NIR) e software ARCoptix FT-NIR Rocket spectrometer (ARCoptix S.A., Switzerland). Onde, para cada amostra foram adicionadas três gotas, com uma micropipeta de 100 L, separadamente sob o papel alumínio (do qual foi retirado o background e usado como suporte). De cada tubo foram realizadas leituras com 10 varreduras no modo de absorbância na faixa de 1600 a 2200 nm com a segunda maior detecção de luz no modo high do equipamento.

As medições foram realizadas da Manteiga comercial pura e as adulterações com Óleo de Palma (OP), totalizando 336 espectros obtidos, dos quais foi realizado o espectro médio para cada mistura e tratados na região de interesse. Estes foram unificados em uma única matriz. O preparo e medições foram realizados em triplicata inter-week. Desse modo, os espectros foram pré-processados no MATLAB R2014a com PLS Toolbox 7.9.3, utilizando correção de linha de base, suavização Savitzky-Golay, derivadas, normalização e mean center, visando otimizar os modelos multivariados.

2.3. Aquisição das imagens digitais

As imagens digitais foram captadas utilizando uma câmera de celular da marca Xiaomi, modelo Redmi Note 12 (versão 4G) - o qual possui três câmeras em conjunto contendo um sensor principal de 50 MP, ultrawide de 8 MP e uma câmera macro de 2 MP. O celular foi posicionado em uma posição fixa frente a uma câmara construída com uma caixa de isopor, revestida com uma superfície branca fosca - para evitar reflexos que interfiram no resultado, uma lâmpada com iluminação LED na parte de cima (tampa da caixa) e um suporte para posicionar o tubo de ensaio. As imagens foram processadas no RStudio para extração dos parâmetros colorimétricos (histogramas) correspondentes aos canais RGB e posteriormente modeladas no software MATLAB, usando o Kennard Stone para fazer a divisão dos grupos de Calibração (70%) e previsão (30%), em seguida realizar o Algoritmo dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Resultados e Discussões

A modelagem por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando os dados extraídos das imagens digitais, apresentou coeficiente de determinação na previsão (R^2) de 0,96804 (Figura 3a), indicando elevada capacidade preditiva do modelo. Para os dados espectrais obtidos por NIR, o modelo apresentou R^2 de 0,934189 (Figura 3b), com seleção de variáveis pelo Algoritmo Genético (GA) nas regiões de 1800–2000 nm e 2100–2200 nm. A aplicação do GA possibilitou a seleção das regiões espectrais mais relevantes para a construção do modelo, reduzindo a quantidade de variáveis e minimizando a influência de informações pouco relevantes ou redundantes. As regiões selecionadas estão

associadas a bandas de combinação envolvendo grupos C–H e ésteres presentes nos triacilgliceróis, características relevantes para a identificação de óleo de palma nas misturas (YANG, 2005). Dessa forma, a seleção dessas variáveis reforça a relação entre as informações espectrais e a presença do adulterante nas amostras, contribuindo para a obtenção de um modelo mais simples e interpretável. Para os dados de NIR, a aplicação do Algoritmo Genético permitiu selecionar as variáveis espectrais mais relevantes para a modelagem, reduzindo a dimensionalidade dos dados e favorecendo a obtenção de um modelo com adequada capacidade preditiva, mesmo diante do número limitado de amostras.

A análise dos VIP-scores (Variable Importance in Projection) permitiu identificar as variáveis que apresentaram maior contribuição para a construção do modelo PLS. De modo geral, valores de VIP superiores a 1 são considerados indicativos de variáveis com maior relevância para a explicação da variabilidade dos dados e para a capacidade preditiva do modelo. Para as imagens digitais, observou-se maior contribuição das variáveis associadas ao canal Green, indicando que as informações relacionadas a esse componente de cor foram mais relevantes para a estimativa das concentrações de óleo de palma, evidenciado pela figura 4a. Esse comportamento pode estar relacionado às alterações nas características de coloração da matriz provocadas pela adição do adulterante, permitindo estabelecer uma relação entre a intensidade das componentes RGB e a concentração de óleo de palma. Dessa forma, os VIP-scores contribuíram não apenas para avaliar a importância das variáveis empregadas na modelagem, mas também permitiram identificar quais informações colorimétricas apresentaram maior contribuição para a predição das concentrações de óleo de palma.

A validade e a precisão dos modelos foram avaliadas por meio da Região de Confiança Conjunta Elíptica (EJCR), demonstrado na figura 5. Para ambos os métodos, o ponto ideal permaneceu dentro da região de confiança, indicando ausência de erros sistemáticos significativos e demonstrando a validade dos modelos desenvolvidos.

Por fim, para verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos pelos métodos de NIR e imagens digitais, foi aplicado o teste t para amostras independentes, considerando nível de significância de 5%. O valor de P obtido foi 0,0682, superior a 0,05. Dessa forma, não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os métodos, indicando que ambos apresentam desempenho comparável para a detecção e quantificação das adulterações em Manteiga de Garrafa por óleo de palma.

A comparação dos coeficientes de determinação obtidos para os modelos evidencia que ambos os métodos apresentaram desempenho satisfatório, com maior capacidade preditiva para o modelo baseado em imagens digitais. Esse resultado demonstra que as variações de cor provocadas pela presença de óleo de palma na Manteiga de Garrafa foram suficientes para estabelecer uma relação quantitativa entre os parâmetros colorimétricos e o grau de adulteração. Embora o NIR apresente maior quantidade de informações espectrais, a utilização das imagens digitais mostrou-se uma alternativa eficiente e de menor complexidade instrumental para a avaliação das amostras. Os resultados obtidos demonstram que as duas estratégias analíticas apresentam potencial para aplicações voltadas ao controle de qualidade e à fiscalização de produtos alimentícios. Destaca-se, particularmente, a utilização de imagens digitais, por apresentar baixo custo, facilidade de aquisição e possibilidade de análise rápida das amostras. A

associação das imagens digitais e da quimiometria pode, portanto, representar uma alternativa acessível aos métodos instrumentais convencionais, especialmente em análises preliminares e situações que demandem respostas rápidas.

Conclusão

Conclui-se que as metodologias desenvolvidas neste trabalho empregando as técnicas de imagens digitais e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), aliadas à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), apresentaram elevado potencial para a detecção e quantificação de adulterações em Manteiga de Garrafa por óleo de palma. Os modelos desenvolvidos demonstraram alta capacidade preditiva, as figuras de mérito mostraram-se lineares, exatas, sensíveis e confiáveis nas faixas de concentrações estudadas, e o teste estatístico indicou que não há diferença significativa entre os métodos avaliados, reforçando a confiabilidade da análise por imagens digitais como alternativa ao uso da espectroscopia NIR. Dessa forma, os resultados obtidos demonstram que essas metodologias constituem ferramentas rápidas, não destrutivas e promissoras para o monitoramento in situ da autenticidade e da qualidade da Manteiga de Garrafa, contribuindo para o combate a fraudes alimentares e para a proteção do consumidor e dos vendedores que seguem as normas vigentes.

Referências

AKTAS, Ayse Burcu; TEMUR, Gamze Nur; OKCU, Busra Nur. Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics for chemical property prediction of chemically interesterified lipids with butterfat and vegetable oils during storage. Journal of Molecular Structure, v. 1274, p. 134503, 2023. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134503.

AMARAL, R. B.; LUZ, E. R. Uso de imagens digitais baseadas em smartphone na química analítica: uma revisão em pesquisas realizadas no Brasil. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, [s. l.], v. 16, p. e20241611, nov. 2024.

ARAÚJO GOMES, A. *et al*. Digital image-based chemometrics for food analysis. Food Chemistry, [s. l.], v. 486, 144531, nov. 2024.

BASSBASI, M.; DE LUCA, M.; IOELE, G.; OUSSAMA, A.; RAGNO, G. Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant analysis (PLS-DA) applied to infrared spectroscopy (FTIR) data. Journal of Food Composition and Analysis, v. 33, p. 210-215, 2014.

BEATTIE, J. Renwick *et al*. Multivariate prediction of clarified butter composition using Raman spectroscopy. Lipids, v. 39, n. 9, p. 897-906, 2004.

CHANG, Y. *et al*. Rapid and simultaneous determination of fat and protein contents in butter using rapid evaporative ionization mass spectrometry. Food Control, [s. l.], v. 133, 108617, mar. 2022.

DANKOWSKA, A. *et al*. Determination of butter adulteration by synchronous fluorescence spectroscopy and successive projections algorithm-linear discriminant analysis. International Journal of Food Science & Technology, [s. l.], v. 49, n. 12, p. 2628-2634, dez. 2014.

GARCÍA RAMOS, Jennifer; DE SOUZA JÚNIOR, Roberto Silva; BORGES, Endler Marcel. How Digital images are transforming chemical education: A review of laboratory-based applications. ACS omega, v. 10, n. 30, p. 32651-32672, 2025.

GONZALEZ-ORTEGA, R. *et al*. Detection of butter adulteration with palm stearin and coconut oil by differential scanning calorimetry coupled with chemometric data analysis. Food Control, [s. l.], v. 157, 110165, mar. 2024 (publicado online 2023).

Guimarães, Eloiza, et al. "Aplicação das figuras de mérito multivariadas na validação de metodologias em análises de biocombustíveis empregando espectroscopia no infravermelho médio e PLS." Revista Virtual de Química 7.6 (2015): 2242-2254.

HEUSSEN, Patricia C. M.; JANSSEN, Hans-Gerd; SAMWEL, Irene B. M.; VAN DUYNHOVEN, John P. M. The use of multivariate modelling of near infra-red spectra to predict the butter fat content of spreads. Analytica Chimica Acta, v. 595, n. 1-2, p. 176-181, 2007. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.048.

HOSSEINI, S. F. *et al*. Application of chemometrics based on digital image analysis for simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food samples. Food Chemistry, [s. l.], v. 470, 142619, abr. 2025 (publicado online 2024).

IORDACHE, A.-M. *et al*. Evaluation of the quality of local butters: a new approach based on Raman spectroscopy and supported by chemometrics. Scientific Reports, [s. l.], v. 9, 2019.

J. Gopal, M. Muthu, Handheld portable analytics for food fraud detection, the evolution of next-generation smartphone-based food sensors: The journey, the milestones, the challenges debarring the destination, TrAC - Trends in Analytical Chemistry 171 (2024). https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117504.

KANWAL, Nayab; SIDDIQUI, Amna Jabbar; MUSHARRAF, Syed Ghulam. Unmasking lard oil adulteration in buffalo-ghee (heat-clarified butter) and beef-tallow through 1H NMR based quantification. Journal of Food Composition and Analysis, v. 142, p. 107430, 2025.

KOCA, N.; KOCAOGLU-VURMA, N. A.; HARPER, W. J.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration. Food Chemistry, v. 121, n. 3, p. 778-782, 2010. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.12.083.

POVOLO, Milena; CONTARINI, Giovanna. Comparison of solid-phase microextraction and purge-and-trap methods for the analysis of the volatile fraction of butter. Journal of Chromatography A, v. 985, n. 1-2, p. 117-125, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01395-X.

SALAS-VALERIO, Walter Francisco; AYKAS, Didem P.; HATTA SAKODA, Beatriz A.; LUDENA-URQUIZO, Fanny E.; BALL, Christopher; PLANS, Marçal; RODRIGUEZ-SAONA, Luis. In-field screening of trans-fat levels using mid- and near-infrared spectrometers for butters and margarines commercialized in the Peruvian market. LWT – Food Science and Technology, v. 157, p. 113074, 2022. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.113074.

SUN, Huiyue; LU, Weiying; GAO, Boyan. Non-targeted detection of butter adulteration using pointwise UHPLC-ELSD and UHPLC-UV fingerprints with chemometrics. Food Chemistry, v. 356, p. 129604, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129604.

SAADAT, Saeida *et al*. Ciência forense de alimentos: Técnicas para determinação da autenticidade de produtos alimentícios. Forensic science international , v. 333, p. 111243, 2022.

SAUZIER, Georgina; VAN BRONSWIJK, Wilhelm; LEWIS, Simon W. Quimiometria em ciência forense: abordagens e aplicações. Analyst , v. 146, n. 8, p. 2415-2448, 2021.

TOMASZEWSKA-GRAS, Jolanta. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique. Food Control, v. 60, p. 629-635, 2016.

UYSAL, Reyhan Selin; BOYACI, Ismail Hakki; GENIS, Hüseyin Efe; TAMER, Ugur. Determination of butter adulteration with margarine using Raman spectroscopy. Food Chemistry, v. 141, n. 4, p. 4397-4403, 2013. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.06.061.

WINDARSIH, A. *et al*. The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Authentication of Milk and Milk Products: A Review. International Journal of Food Science, [s. l.], v. 2021, 8853358, 2021.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J.; PARADKAR, M. M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. Food Chemistry, v. 93, n. 1, p. 25-35, 2005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.039.

Anexos



Figura 1- Perfis Cromatográficos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) obtidos de amostras comerciais de manteiga de garrafa e analisados por CG-MS da amostra pura.



Figura 2- Percurso metodológico resumido.



Figura 3- Regressão linear via PLS para quantificação de óleo de palma: a) Imagens; b) NIR.



Figura 4- VIP Scores dos modelos a) Imagens; b) NIR.



Figura 5- EJCR para os modelos PLS a) Imagens; b) NIR.

CÓDIGO: ET0879

AUTOR: NATHAN VARELA SILVA

COAUTOR: UILAME UMBELINO GOMES

COAUTOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

ORIENTADOR: FRANCINE ALVES DA COSTA

TÍTULO: Síntese por Coprecipitação e Caracterização Estrutural do Molibdato de Prata (Ag2MoO4) para Aplicação como Pó Precursor do Compósito W-Mo-Ag.

Resumo

A combinação de metais refratários e de transição em compósitos como o sistema Mo-Ag atende a demandas tecnológicas em contatos elétricos e dissipadores térmicos devido à sua elevada condutividade e resistência à oxidação. Contudo, a imiscibilidade entre esses metais e a baixa molhabilidade dificultam o processamento por rotas convencionais. Este trabalho aborda a síntese química do molibdato de prata (Ag2MoO4) pelo método de coprecipitação para aplicação como pó precursor na rota da metalurgia do pó. A síntese foi realizada utilizando nitrato de prata, heptamolibdato de amônia e hidróxido de amônio em meio aquoso sob agitação, seguida de lavagem e secagem a 60°. A caracterização estrutural por Difração de Raios X (DRX) confirmou a formação da fase cristalina -Ag2MoO4, apresentando picos de reflexão bem definidos e alinhados à ficha ICSD: 36187, sem a presença de fases secundárias. O método mostrou-se eficiente, reprodutível e de baixo consumo energético. A rota adotada contribui com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, destacando-se os ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) pela otimização do uso de insumos e promoção de inovação no processamento de materiais avançados.

Palavras-chave: PALAVRAS CHAVE: Molibdato de prata. Coprecipitação. Metalurgia do pó.

TITLE: Synthesis by Coprecipitation and Structural Characterization of Silver Molybdate (Ag2MoO4) for Application as a Precursor Powder for the W-Mo-Ag Composite

Abstract

The combination of refractory and transition metals in composites such as the Mo-Ag system meets technological demands in electrical contacts and heat sinks due to high conductivity and oxidation resistance. However, immiscibility and low wettability between these metals challenge conventional processing routes. This study focuses on the chemical synthesis of silver molybdate (Ag2MoO4) via the co-precipitation method for use as a precursor powder in powder metallurgy processing. Synthesis was carried out using silver nitrate, ammonium heptamolybdate, and ammonium hydroxide in an aqueous medium under stirring, followed by washing and drying at 60°. Structural characterization by X-Ray Diffraction (XRD) confirmed the formation of the crystalline -Ag2MoO4 phase with sharp, well-defined reflection peaks matching standard ICSD: 36187, without secondary phases. The method proved efficient, reproducible, and energy-efficient. Furthermore, the approach aligns with UN Sustainable Development Goals (SDGs), notably SDG 9 (Industry, Innovation, and Infrastructure) and SDG 12 (Responsible Consumption and Production) through process optimization and sustainable development of advanced materials.

Keywords: KEYWORDS: Silver molybdate. Co-precipitation. Powder metallurgy.

Introdução

INTRODUÇÃO:

Combinar propriedades de dois ou mais elementos em um único corpo é a finalidade dos compósitos modernos [1]. A combinação de metais refratários como WC, W e Mo com metais de transição, tais como Cu e Ag tem sido amplamente utilizados para produzir materiais compósitos aplicados a contatos elétricos, dissipadores de calor, bem como absorvedores micro-ondas em dispositivos microeletrônicos [2]. No contexto atual, essa ampla utilização em aplicações elétricas e eletrônicas de materiais que tem como constituintes base o cobre e a prata se deve a sua superior condutividade elétrica e térmica quando comparado a maioria dos metais puros, bem como sua boa ductilidade, facilitando sua fabricação para diversos componentes [3,4]. A prata apresenta ainda vantagem em relação ao cobre, em aplicações que necessitam de maior resistência à oxidação, no entanto, tem sua utilização ainda limitada devido ao seu alto custo [5].

Há uma grande dificuldade de obtenção dos compósitos, tungstênio-prata e molibdênio-prata utilizando os métodos tradicionais por se tratarem de sistemas imiscíveis e pela baixa molhabilidade da prata (Ag), mesmo em estado líquido, com o molibdênio(Mo) e com o tungstênio (W). Outra grande dificuldade está na diferença entre os pontos de fusão dos constituintes envolvidos na formação desse compósito, enquanto tungstênio e molibdênio, apresentam altos pontos de fusão (3422 °C) e (2620 °C), respectivamente, a prata apresenta baixo ponto de fusão (961,78 °C), [6]. ZHANG et al. [7], afirma que a obtenção de compósitos Mo-Cu pelos métodos tradicionais produz geralmente, compactos com baixa densidade, comportamento que também é alcançado quando substitui a fase cobre pela fase prata do compósito. A metalurgia do pó é uma técnica adequada para produzir compósitos com alta densidade quando pós de sistemas imiscíveis assim como Mo-Ag são preparados pela rota de Moagem de Alta Energia (MAE) e sinterizados em fase líquida. Neste caso, compósitos com microestrutura nanoestruturada são produzidos [8].

A obtenção desse tipo de material através dessa técnica, envolve a mistura dos pós, compactação e sinterização possibilitando a produção de geometrias mais complexas e composição variada [9]. Para início da produção de materiais usando a rota da metalurgia do pó é necessário que, inicialmente, os pós desses materiais sejam obtidos [2]. Há algumas formas de obtenção desses materiais, subdividindo-se em formas que envolvem processos químicos, físicos e mecânicos [2]. Este trabalho utiliza o método químico da coprecipitação para obtenção dos pós, envolvendo a precipitação simultânea de mais de um composto a partir de uma solução.

Neste trabalho, molibdato de prata foi produzido pela rota química usando o método da coprecipitação. Ao final, serão realizadas análises por difratometria de raios X para confirmação da fase formada e sua cristalinidade, posteriormente esse material será utilizado como metal precursor na rota da metalurgia do pó. O presente trabalho contribui para o ODS 9 ao utilizar uma rota química para síntese dos pós precursores da pseudo-liga. Durante a preparação, a homogeneidade dos pós obtidos promove eficiência energética na etapa subsequente de sinterização e uso racional de matérias primas, ODS 12. Por fim, as aplicações do compósito em contatos elétricos e dissipadores térmicos otimizam a eficiência de sistemas de energia renovável e mobilidade elétrica, ODS 7 e 13.

Metodologia

METODOLOGIA
Esta seção descreve os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste estudo. Os procedimentos experimentais ocorreram no laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME) da universidade federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A figura 1 apresenta o procedimento experimental adotado neste trabalho.

Figura 1 - Fluxograma do procedimento experimental
Fonte: Autoria Própria

Materiais Precursores

Os materiais precursores utilizados para a realização deste estudo foram Nitrato de prata, Heptamolibdato de amônia e Hidróxido de amônio, com as seguintes formulações químicas e fabricantes, respectivamente. Nitrato de prata (Ag2NO3, PLAT-LAB), Heptamolibdato de amônio ((NH4)6Mo7O244H2O, DINÂMICA) e Hidróxido de amônio (NH4OH, ISOFAR), a figura 2 abaixo ilustra esses materiais.

Figura 2 - Materiais Precursores

Fonte: Autoria Própria

Inicialmente foram realizadas as pesagens dos materiais precursores em uma balança analítica, modelo SHIMADZU ATY224R, suas massas estão descritas na tabela 1.

Tabela 1 - Massa dos Pós Precursores

Fonte: Autoria Própria

Procedimento Experimental (Procedimento de síntese)

Em seguida, os materiais foram submetidos à um procedimento de síntese, conhecido como técnica de coprecipitação. Sob agitação magnética contínua, o heptamolibdato de amônia e o nitrato de prata foram dissolvidos consecutivamente em 100 mL de água deionizada até obter-se uma solução transparente. À essa mistura, foram adicionados 6 mL de Hidróxido de amônio (NH4OH), gota a gota, sob agitação magnética constante para garantir a formação completa do precipitado de coloração amarelo-claro. Após a decantação, o precipitado foi submetido ao procedimento de filtragem e lavagem para remover possíveis íons residuais. O procedimento foi seguido de secagem em estufa a 60°. A figura 3 mostra o material obtido ao final do experimento de coprecipitação.

Figura 3 - Pó de molibdato de prata produzido por coprecipitação

Fonte: Autoria Própria

Caracterizações

Com a finalização do procedimento de síntese, os pós de molibdato de prata produzidos foram encaminhados para análise de Difração de Raios X (DRX), conforme visto na figura 4.

A figura 4 mostra os picos de difração do pó de molibdato de prata que foram obtidos pela técnica de difração de Raios-X, na qual foi obtida utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex ll , disponibilizado pelo LMCME, localizado na UFRN. As análises foram conduzidas com os seguintes parâmetros: a faixa de varredura de 0° a 100° ,com velocidade de 3°/min e passo de 0,02°. Posteriormente, de posse do resultado, com o auxílio do software HighScore Plus foi possível a identificação das fases.

Resultados e Discussões

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A confirmação da obtenção da fase cristalina dos pós sintetizados por coprecipitação química foi realizada por meio da técnica de difratometria de raios X (DRX). A figura 4 apresenta o padrão de difração do pó sintetizado.

O resultado do DRX confirmou a formação da fase cristalina Ag2MoO4 em que a análise qualitativa do difratograma revela presença de picos bem definidos e de elevada intensidade, característicos do material, o que indica a sua formação com alto grau de

cristalinidade. Esses resultados são respaldados pela indexação dos picos principais e característicos, conforme a carta cristalográfica ICSD: 36187.

A indexação ocorreu por comparação direta dos resultados obtidos com a ficha padrão da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), onde observamos repetir o mesmo modelo de distribuição dos picos para o mesmo intervalo analisado. Para tanto, na análise dos resultados obtidos foi pontuado os quatro primeiros picos característicos observados no intervalo de ângulos (2) e lhes foram atribuídos os seus respectivos planos cristalinos referentes a fase do molibidato de prata.

A fase obtida neste trabalho apresentou concordância com os resultados reportados por SOUZA [10] que também sintetizou o molibdato de prata e confirmou a formação da sua estrutura no tipo -Ag2MoO4 . A posição dos perfis de difração visto na figura 5 evidência que os picos característicos observados correspondem aos ângulos e intensidades relativas obtidas pelo referido autor. A ausência de picos secundários, em ambas as sínteses, reforça a reprodutibilidade da rota de coprecipitação química e a alta pureza do precursor metálico obtido.

Figura 5 - Comparação dos resultados obtidos

Fonte: Autoria Própria

Diante dos resultados e da convergência com a literatura, conclui-se que a rota química pelo método escolhido mostrou-se amplamente eficaz e reprodutível para a obtenção do molibdato de prata. A confirmação de um material cristalino e isento de fases secundárias atesta o controle adequado aos parâmetros reacionais durante o experimento. Tais características são fundamentais para as etapas subsequentes de processamento na metalurgia do pó.

Conclusão

CONCLUSÃO

A síntese do molibdato de prata pelo método de coprecipitação demonstrou que a rota química para a formação desse composto inorgânico é eficaz tanto para promover a formação do material de interesse, de forma cristalina, quanto se mostrou um método com baixo custo energético. A metodologia empregada destacou-se por sua simplicidade operacional e curto tempo de reação quando comparado a outros métodos convencionais, garantindo um processo viável.

A análise por difração de raios X (DRX) provou ser de grande importância na verificação do material sintetizado. Os resultados dessa análise apresentaram picos de reflexão intensos e bem definidos, cujos perfis e posições encontraram concordância com a literatura consolidada e com os padrões da ficha do material. Essa correção atesta a obtenção de uma fase cristalina sem a presença de fases secundárias.

A alta pureza e a uniformidade do material obtido são requisitos fundamentais para consolidação na fase posterior da metalurgia do pó. Ademais, o desenvolvimento deste trabalho representa um passo estratégico para obtenção de material precursor, na metalurgia do pó, de alta pureza. Em consonância com os objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS) da ONU, em especial o ODS 9, por levar inovação e desenvolvimento de novos materiais avançados para a indústria, e ODS 12, por incentivar rotas de síntese eficientes e sustentáveis no uso de recursos.

Referências

REFERÊNCIAS

[1] ASSUNÇÃO, R. A. B. DE. INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DO PRECURSOR HEPTAMOLIBDATO DE AMÔNIA NA DENSIDADE E MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO Mo-27,82%vCu. [s.l: s.n.].

[2] MEDEIROS, Freud Araújo. Estudo da obtenção de um compósito Mo-28%Ag preparado por moagem de alta energia e redução de pós HMA-25%AgNO3. 2019. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

[3] O. Güler, T. Varol, Ü. Alver, A. Çanakçı, The effect of flake-like morphology on the coating properties of silver coated copper particles fabricated by electroless plating, J. Alloy. Compd. 782 (2019) 679–688

[4] T. Varol, _ I. Hacısalihog˘lu, G. Kaya, O. Güler, F. Yıldız, H.C. Aksa, S.B. Akçay, The effect of selective laser melting process on the microstructure, density, and electrical conductivity of silver-coated copper cores, J. Mater. Eng. Perform. 30 (7) (2021) 5216–5226.

[5] Luo, G., Guo, J., Hu, J., Li, P., Sun, Y., & Shen, Q. (2022). Microstructure and properties of W-Ag matrix composites by designed dual-metal-layer coated powders. Materials & Design, 219, Article 110820. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110733

[6] X.S. Huang, T. Mashimo, Nonequilibrium alloy powders and bulk alloys in WAg system prepared by mechanical alloying and shock compression, J. Alloy. Compd. 361 (2003) 118

[7] ZHANG, Di; HAN, Tielong; HOU, Chao; LI, Yurong; SONG, Xiaoyan. High-performance Mo-Cu composite fabricated by integrating electroless-plating and high-pressure sintering. Journal of Alloys and Compounds, v. 1036, 181997, 2025.

[8] Costa, F. A. D. et al. Synthesis of a nanocrystalline composite W-25wt.%Ag powder by high energy milling. p. 30-33. Abril 2008. ISSN 10.1016/j.powtec.2008.03.009.

[9] MOURA, Thiago Alves de. Estudo da obtenção de um compósito W-20%Ag a partir da decomposição e redução de pós de paratungstato de amônio e nitrato de prata preparados por moagem de alta energia e sinterizados em forno resistivo. 2020. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) -Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

[10] SOUZA, Gislayllson Dias dos Santos.Síntese, Caracterização e Estudo da Estabilidade do Molibdato de Prata (Ag_2MoO_4) e do Tungstato de Prata (Ag_2WO_4). 2017. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

Anexos



Figura 1 - Fluxograma do procedimento experimental



Figura 2 - Materiais Precursores



Tabela 1 - Massa dos Pós Precursores



Figura 3 - Pó de molibdato de prata produzido por coprecipitação



Figura 4- Difração de Raios X do molibdato de prata



Figura 5 - Comparação dos resultados obtidos

CÓDIGO: ET0900

AUTOR: GUSTAVO OLIVEIRA DE PAULA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Avaliação de Processo Inovador na Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea Baseada em Cinzas de Sementes de Adenanthera Pavonina

Resumo

Diante da demanda por novas fontes de energia renovável, o uso de um novo catalisador derivado de uma fonte vegetal, na obtenção de biocombustíveis, é uma estratégia promissora para reduzir a emissão de CO2 e o aquecimento global. Este estudo busca avaliar o potencial das cinzas da semente da árvore Adenanthera pavonina (Tento Vermelho) como um novo catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, sendo uma alternativa mais sustentável de catálise empregados nos métodos atuais. As amostras da semente foram coletadas em diversos pontos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e caracterizadas buscando avaliar suas propriedades físico-químicas para potencial uso como catalisadores na obtenção de biocombustível, a partir do óleo de soja comercial, e os resultados foram favoráveis, com um rendimento mássico médio de 85,9 +/- 1,9% (m/m), com o biodiesel produzido atendendo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), comprovando a aplicabilidade do material em um sistema catalítico.

Palavras-chave: Tento Vermelho. biomassa. biocatálise. biocombustível.

TITLE: Evaluation of an Innovative Process for Biodiesel Production via Heterogeneous Catalysis Based on *Adenanthera pavonina* Seed Ash

Abstract

Given the demand for new renewable energy sources, the use of a novel catalyst derived from a plant source for biofuel production represents a promising strategy to reduce CO2 emissions and global warming. This study evaluates the potential of ash from *Adenanthera pavonina* (red sandalwood tree) seeds as a novel heterogeneous catalyst for biodiesel production, offering a more sustainable alternative to the catalysts used in current methods. Seed samples were collected at various locations across the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) and characterized to assess their physicochemical properties for potential use as catalysts in biofuel production from commercial soybean oil. The results were favorable, showing an average mass yield of 85.9 ± 1.9% (w/w), with the produced biodiesel meeting the specifications of the

National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), thereby demonstrating the material's applicability in a catalytic system.

Keywords: tento vermelho. biomass. biocatalysis. biofuel.

Introdução

A demanda global por energia continua em crescimento acelerado, impulsionada pelo aumento populacional, pela intensificação dos processos de industrialização e pela expansão da urbanização. Historicamente, os combustíveis fósseis desempenharam papel central no desenvolvimento econômico; entretanto, a utilização intensiva dessas fontes tem gerado impactos ambientais significativos, incluindo a elevação das emissões de gases de efeito estufa, a poluição atmosférica, a acidificação dos oceanos e riscos à saúde pública. Nesse cenário, a busca por alternativas renováveis e ambientalmente sustentáveis configura-se como prioridade estratégica, alinhada aos compromissos globais de mitigação das mudanças climáticas e de transição energética (ANP, 2025).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), as fontes renováveis devem responder por aproximadamente 50% da geração elétrica mundial até 2030, enquanto a demanda por combustíveis fósseis apresenta tendência de estabilização nesta década (IEA, 2024). Entre as alternativas renováveis, os biocombustíveis destacam-se como soluções de transição, especialmente o biodiesel, que apresenta vantagens relacionadas à sua natureza renovável, biodegradabilidade e menor impacto ambiental quando comparado ao diesel derivado do petróleo. No Brasil, a trajetória de expansão do biodiesel é expressiva (Agência Brasil, 2025).

A produção nacional atingiu 9 bilhões de litros em 2024, sendo a região centro-oeste e sul as mais produtoras, como mostrado na Figura 1, impulsionada pelo aumento da mistura obrigatória de biodiesel no diesel (B14) e pela implementação de políticas públicas, como o RenovaBio e a Lei do Combustível do Futuro (Lei nº 14.993/24) (Scot Consultoria, 2025). Para 2025, as projeções indicam uma demanda em torno de 9,6 milhões de m³, representando um aumento de 5,9% em relação a 2024 (Notícias Agrícolas, 2025; Safras & Mercado, 2025; Cepea/Abiove, 2025).

Figura 1 - Produção de Biodiesel em 2025 por Região do Brasil

Fonte: reprodução do Painel Dinâmico de Produção do Biodiesel.

Como observado na Figura 2, a síntese de biodiesel ocorre predominantemente por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras processo no qual triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador, originando ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina como subproduto. Trata-se de uma rota tecnológica amplamente consolidada na indústria, reconhecida pela elevada eficiência de conversão, custo baixo e simplicidade operacional, características que justificam sua predominância frente a outras rotas de produção de biocombustíveis (Dalazem et al., 2024).

Figura 2 - Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel

Fonte: Silva; Souza; Almeida (2020)

Entretanto, a eficiência desse processo está fortemente associada ao tipo de catalisador empregado, o que representa um dos maiores desafios para a consolidação desses ésteres alquílicos em larga escala. Catalisadores homogêneos, como hidróxidos de sódio e potássio (Abdullah et al. 2017), embora eficientes, apresentam limitações relacionadas à recuperação, geração de efluentes e custos de purificação do produto. Como alternativa, os catalisadores heterogêneos de baixo custo e origem sustentável têm se intensificado nas pesquisas. Nesse contexto, resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos vêm sendo estudados pela sua disponibilidade e pela presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, capazes de atuar na catálise da transesterificação. Entre esses materiais, destacam-se as sementes da Adenanthera pavonina, conhecida popularmente como Tento Vermelho, uma planta nativa da América Tropical. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial das cinzas da semente como catalisador heterogêneo alternativo na síntese de biodiesel a partir do óleo de soja, considerando aspectos de eficiência reacional, viabilidade sustentável e aplicabilidade industrial.

Metodologia

2.1 Obtenção do Catalisador

A metodologia empregada neste estudo utilizou-se da semente de Adenanthera pavonina, popularmente conhecida como Tento Vermelho. Inicialmente, o resíduo in natura (TVN) foi coletado manualmente e submetido a tratamento térmico para obtenção do catalisador. O processo consistiu na calcinação das sementes em forno mufla, com rampa de aquecimento de 5 ºC/min, até atingir temperaturas entre 800 ºC e 1000 ºC, durante 1 à 4 horas, seguindo uma rampa de aquecimento controlada. Após a calcinação, a cinza resultante foi macerada até a formação de um pó fino, que constituiu o catalisador final (TVC).

Figura 3 - Semente da Adenanthera pavonina (a) Cinzas da Semente da Adenanthera pavonina (b)

Fonte: Autor, 2026

2.2 Caracterização do Catalisador

O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas analíticas. A difração de raios X (DRX) foi realizada em um equipamento Bruker D2Phaser, equipado com detector Lynxeye e radiação de cobre (CuKα, λ = 1,54 Å). A fluorescência de raios X (FRX) foi conduzida em um espectrômetro Bruker S2 Ranger. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador térmico simultâneo e calorímetro TG 209 F3 Tarsus – NETZSCH, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL·min^{-1}), da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C·min^{-1}.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em espectrofotômetro IRAffinity-1 (Shimadzu, EUA), no intervalo de 4000 a 700 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1}, com 32 varreduras em temperatura ambiente. A morfologia e composição elementar foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS), utilizando o equipamento Tescan Vega.

2.3 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel formado foi caracterizado por técnicas de análise de densidade à 20 ºC e viscosidade cinemática à 40ºC pelo método ASTM D7042, utilizando um viscodensímetro Anton Paar, modelo SVM 3000. Os resultados de índice de acidez foram obtidos pelo método AOCS Cd 3d-63.

O resultado de Espectroscopia Raman foram obtidos a partir do equipamento Raman da Anton Paar, modelo Cora 5001, com as especificações de comprimento de onda (λ = 785 nm), potência do laser (p = 20 mW), e tempo de exposição da amostra (t = 10000 ms).

2.4 Produção do Biodiesel

2.4.1 Transesterificação

A síntese preliminar do biodiesel utilizou óleo de soja comercial (marca SOYA) como fonte de triglicerídeos e ácidos graxos. O catalisador aplicado foi a amostra TVC, com o objetivo de verificar a viabilidade de conversão do óleo em ésteres metílicos.

As reações foram conduzidas em balão de fundo redondo de três bocas, empregando 20 a 50 g de óleo, metanol e catalisador em proporções relativas à massa da matéria-prima. A razão molar álcool/óleo variou de 15:1 a 21:1, enquanto a quantidade de catalisador correspondeu a 5–10% da massa do óleo (Lima, 2021). O catalisador foi previamente seco em estufa e adicionado ao metanol sob aquecimento e agitação, durante 2 a 4 horas, para formação do metóxido. Em seguida, o óleo de soja foi aquecido entre 60 e 80 ºC, sob agitação constante, e então adicionado ao metóxido, permanecendo em reação por 4 a 8 horas. Após o término, a mistura de ésteres alquílicos foi transferida para funil de decantação, permitindo a separação do biodiesel, da glicerina, do excesso de metanol e dos resíduos de catalisador.

2.4.2 Lavagem e Purificação

A purificação do biodiesel envolveu lavagens sequenciais com soluções aquosas de HCl (0,5%) e NaCl saturado, além de água destilada, visando à remoção do glicerol residual, neutralização de ácidos graxos livres e redução da acidez do produto (Oliveira, 2022). O processo consistiu na adição de 20 mL de solução ao funil de decantação, seguido de agitação e repouso por 30 minutos, considerando a maior densidade do meio aquoso em relação ao biodiesel. O procedimento foi repetido para as soluções de NaCl e para a lavagem final com água destilada.

2.4.3 Secagem e Armazenagem

Na etapa final, o biodiesel foi submetido à secagem conforme norma ASTM D2709. Para tal, adicionou-se 0,1–0,3 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) ao biocombustível, sob agitação por 30 minutos. A mistura foi então filtrada em papel qualitativo, obtendo-se o biodiesel seco. Posteriormente, foi realizado o cálculo do rendimento mássico, e o produto final armazenado em frascos de vidro âmbar hermeticamente fechados, de modo a prevenir contaminações e degradações oxidativas.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta pesquisa contemplam análises relacionadas a amostra in natura (TVN) comparada diretamente ao material final da semente calcinada (TVC), a fim de comparar as transformações físico-químicas do material, além de observar o potencial do catalisador na aplicação da produção do biodiesel.

3.1 Caracterização do Catalisador

3.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios X (XRD) é uma técnica fundamental para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, baseada na interação da radiação X com a rede atômica do sólido, permitindo a determinação precisa do arranjo tridimensional dos átomos em sua estrutura (IUPAC, 2025).

Figura 4 - Difratometria de raios x das amostras TVN (a) e TVC (b)

Fonte: Autor, 2026

Contudo, observa-se na figura 4a a presença de picos em torno de $2\theta \approx 15°$ e 22°, característicos da celulose do tipo I, associados aos planos cristalográficos (1-10) e (200), respectivamente (French, 2020; Xu et al., 2024). Esses picos confirmam que o material é rico em matéria orgânica de natureza lignocelulósica, ainda que envolto por uma fração amorfa significativa. Tal comportamento indica a coexistência de regiões cristalinas e não cristalinas, o que é típico de biomateriais vegetais (Poletto & Ornaghi, 2021). A predominância da fase amorfa reforça a necessidade de tratamento térmico ou químico para remover a matéria orgânica, permitindo o isolamento e a análise mais precisa dos componentes cristalinos presentes no resíduo. Esse perfil difratométrico, portanto, não apenas evidencia a presença de celulose I, mas também demonstra o potencial do material como precursor para aplicações tecnológicas em processos catalíticos e energéticos (Xu et al., 2024; IEA Bioenergy, 2025).

Na figura 4b, os picos característicos do difratograma confirmam a presença de fases inorgânicas formadas ou estabilizadas após a calcinação. Os reflexos atribuídos ao óxido de potássio (K_2O), localizados em 41,50° e 66,53° (200) e (220) (ICSD 060489), indicam a permanência de espécies potássicas cristalinas, mesmo considerando a

possibilidade de volatilização parcial durante o aquecimento. Em paralelo, a presença de CaO é claramente evidenciada pelos picos em 32,2°, 37,4° e 53,9° (111), (200), (220) (ICSD 14922), coerentes com a completa decomposição térmica do carbonato de cálcio, resultando na formação de óxido de cálcio como fase majoritária. O reflexo intenso observado em 42,9° (200), juntamente com os picos em 62,3° e 78,6° (220), (311) (ICSD 9863), é característico do MgO, indicando que os compostos magnésicos presentes na biomassa também foram convertidos para óxido durante o tratamento térmico. Além disso, o pico em 18,1° (001) (ICSD 15471) revela a formação de $Ca(OH)_2$, sugerindo hidratação parcial do CaO durante o resfriamento ou manuseio da amostra, dado o caráter altamente higroscópico desse óxido. A presença de fosfatos de cálcio é confirmada pelos reflexos situados em 30,7°, 34,2° e 53,7° (0210), (214), (10 2 10) (ICSD 923), compatíveis com a fase $Ca_3(PO_4)_2$, termoestável e tipicamente encontrada em cinzas de biomassa contendo fósforo. Esses resultados, em conjunto, demonstram que a calcinação promoveu a conversão dos precursores minerais em óxidos e fosfatos cristalinos bem definidos, os quais constituem as principais fases minerais do material analisado.

3.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para a avaliação da composição química, foi realizado uma análise de espectrometria de fluorescência de raios x na amostra TVN e TVC, como demonstra a Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras TVN e TVC

Componente

TVN

TVC

Potássio (K)

35,32%

12,52%

Cálcio (Ca)

58,92%

62,25%

Magnésio (Mg)

2,38%

16,09%

Fósforo (P)

2,10%

6,02%

Enxofre (S)

0,65%

0,78%

Fonte: Autor, 2026

A análise de Fluorescência de Raios X revelou que o material é constituído majoritariamente pelos componentes Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg), elementos amplamente reconhecidos por sua relevância catalítica em processos de transesterificação. A presença de altas concentrações de cálcio, magnésio e potássio no material calcinado é um indicativo promissor de sua potencial atividade catalítica. Esses elementos básicos podem neutralizar os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, facilitando a reação de transesterificação e a formação de ésteres alquílicos (biodiesel) (Farouk et al., 2025). Além disso, a estrutura porosa e a área superficial elevada, típicas de materiais calcinados, podem contribuir para uma maior eficiência catalítica (Carmo et al., 2024).

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes no catalisador obtido, permitindo uma avaliação mais detalhada de sua composição química superficial. O espectro apresentado (Figura 5) evidencia uma série de bandas características.

Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN (a) e TVC (b).

Fonte: Autor, 2026

Observa-se na figura 5a uma banda larga em torno de 3 400 cm^{-1}, atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (O–H), possivelmente associados tanto à presença de água adsorvida quanto a grupos alcoólicos e fenólicos do material. Essa característica pode favorecer a adsorção de moléculas polares, contribuindo para a eficiência do processo de transesterificação (Kanwal et al., 2025). Na região de 2 920–2 850 cm^{-1}, verificam-se bandas referentes ao estiramento C–H de cadeias alifáticas, indicando a presença de componentes orgânicos residuais. Já a absorção intensa em 1 710 cm^{-1} corresponde ao estiramento da carbonila (C=O), sinalizando a presença de grupos carboxílicos ou ésteres, os quais podem participar de interações importantes durante a catálise. Entre 1 600–1 500 cm^{-1}, é possível identificar absorções associadas a ligações duplas C=C, relacionadas a insaturações presentes na matriz orgânica do resíduo. Na faixa de 1 200–1 100 cm^{-1}, destacam-se bandas de estiramento C–O, típicas de álcoois ou ésteres, reforçando a natureza heterogênea do catalisador. Por fim, absorções em torno de 900–700 cm^{-1} podem ser associadas a vibrações de deformação fora do plano de grupos O–H (Kanwal et al., 2025); (Rosset; Perez-Lopez, 2019).

A identificação dessas funções químicas confirma que o material apresenta uma superfície ativa com grupos polares e apolares, que podem influenciar tanto a adsorção dos reagentes quanto a estabilidade do catalisador. Como destacado por Souza (2025), a presença de grupos como hidroxilas e carbonilas exerce papel relevante no desempenho catalítico de resíduos aplicados na produção de biodiesel, reforçando a importância da análise espectroscópica para compreender a relação entre estrutura química e reatividade (Rosset; Perez-Lopez, 2019).

O espectro de FTIR da amostra de Tento Vermelho calcinada (Figura 5b) apresenta bandas características associadas predominantemente às espécies inorgânicas formadas após o processo de calcinação, compatíveis com sua composição majoritária em Ca, K, Mg e P. A calcinação em alta temperatura promove a decomposição completa dos constituintes orgânicos da biomassa, resultando em um espectro dominado por vibrações de óxidos metálicos e fosfatos.

Observa-se a ausência de bandas típicas de materiais orgânicos, tais como estiramentos C–H (2800–3000 cm^{-1}) e grupos O–H associados à lignocelulose (3200–3600 cm^{-1}), indicando degradação térmica completa da matéria orgânica. Uma leve depressão na região próxima a 3400 cm^{-1} pode estar relacionada à presença residual de grupos O–H adsorvidos fisicamente, comum em materiais inorgânicos porosos. A região entre 1400–1500 cm^{-1} apresenta uma banda intensa, atribuída aos modos vibracionais do carbonato (ν_3 de CO_3^{2-}) (Sow, 2016), frequentemente associado à formação de $CaCO_3$ ou $MgCO_3$ remanescentes ou re-precipitados após a calcinação. A forte absorção observada entre 1000–1100 cm^{-1} é característica de vibrações assimétricas do ânion fosfato (PO_4^{3-}), indicando a presença de fosfatos de cálcio, potássio ou magnésio (Gomes et al., 2020). Bandas adicionais entre 900–950 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento P–O ou M–O–P (M = Ca, Mg, K), típicas de espécies fosfáticas parcialmente cristalinas. Na região abaixo de 700 cm^{-1} são observadas bandas associadas a vibrações de ligação metal–oxigênio (M–O), especialmente Ca–O, Mg–O e K–O (Yemata et al., 2025). Essas bandas largas e intensas são consistentes com a formação de óxidos estáveis após calcinação, reforçando a natureza predominantemente inorgânica do sólido final.

Em conjunto, o espectro FTIR evidencia que a amostra calcinada é composta majoritariamente por óxidos e fosfatos metálicos de Ca, K e Mg, com traços de carbonatos residuais, confirmando a conversão da biomassa original em uma matriz inorgânica rica em minerais, demonstrando coerência entre a composição elementar e os grupos funcionais identificados no espectro de infravermelho.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com de Espectroscopia energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada para avaliar a morfologia do Tento Vermelho em seu estado natural (TVN) e após a calcinação (TVC), conforme a Figura 6. A micrografia da amostra in natura revela uma estrutura celular complexa, amorfa e irregular, formada por células arredondadas e interconectadas. Essa morfologia é típica de materiais vegetais, cuja composição lignocelulósica confere heterogeneidade e porosidade superficial (Kanwal et al., 2025).

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras TVN e TVC

Fonte: Autor; 2026

Após a calcinação, observa-se uma transformação morfológica significativa, com estrutura mais uniforme e cristalina, apresentando formas angulares e facetadas. Esse comportamento está associado à decomposição da matriz orgânica e à reorganização em óxidos metálicos, conforme relatado para resíduos lignocelulósicos calcinados (Alebrahim; Bejan, 2001).

A remoção da matéria orgânica aumenta a estabilidade térmica e expõe os óxidos metálicos, favorecendo a formação de sítios ativos catalíticos, aspecto relevante para processos de conversão energética e catálise heterogênea, como a produção de biodiesel (Kanwal et al., 2025; Alebrahim; Bejan, 2001).

As imagens da Figura 7 apresentam o mapeamento EDS da amostra in natura, indicando baixa presença superficial de metais como cálcio e potássio. Como as reações catalíticas ocorrem na superfície do catalisador (Hutchings, 2021), a matéria orgânica pode dificultar a atuação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes na amostra.

Figura 7 - Mapeamento EDS da amostra TVN

Fonte: Autor, 2026

A amostra TVC apresenta composição mais favorável à reação devido à degradação da matéria orgânica durante o tratamento térmico. Os componentes metálicos ficam mais expostos na superfície, favorecendo a formação de sítios ativos. A Figura 8 evidencia a presença de potássio e, principalmente, cálcio, enquanto o EDS indica a quase completa remoção do carbono. A elevada presença de oxigênio sugere a formação de óxidos metálicos, confirmando a efetividade da calcinação.

Figura 8 - Mapeamento EDS da amostra TVC

Fonte: Autor, 2026

Em geral, os mapeamentos EDS das Figuras 7 e 8 confirmam a presença e dispersão dos elementos nas superfícies das amostras. Assim como na FRX, observa-se predominância de potássio e cálcio.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise Termogravimétrica, mostrada na Figura 9, revela dados importantes para o conhecimento do material.

Figura 9 - Curvas de análise termogravimétrica de TG/DTG da amostra in natura TVN (a) e da amostra calcinada TVC (b)

Fonte: Autor, 2026

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a estabilidade térmica e os eventos de decomposição de materiais, fornecendo informações relevantes sobre a perda de massa em função da temperatura. Conforme

ilustrado na Figura 9, o perfil térmico do material em estudo revela distintos estágios de degradação, correspondentes a processos como perda de umidade, decomposição de grupos orgânicos e degradação da matriz principal. A primeira etapa de perda de massa, geralmente abaixo de 150 °C, está associada à eliminação de água adsorvida e umidade residual, característica comum em materiais de origem natural ou quimicamente modificados (Macheli; Malefane; Jewell, 2025). Entre 200 °C e 400 °C, ocorre a degradação de componentes orgânicos, como cadeias laterais ou grupos funcionais instáveis, representando a principal fração da perda de massa total.

No caso da amostra calcinada TVC, observa-se um evento térmico em torno de 430 °C, possivelmente relacionado à degradação de compostos de potássio e à formação de óxido de potássio (K_2O). Um segundo evento ocorre aproximadamente a 700 °C, característico da decomposição térmica do carbonato de cálcio em óxido de cálcio (CaO). A presença desses elementos é relevante, pois ambos são amplamente utilizados como catalisadores na produção de biodiesel, evidenciando o potencial catalítico do material final (Botti et al., 2020); (Macheli; Malefane; Jewell, 2025).

3.2 Síntese do Biodiesel

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos em um dos ensaios de produção de biodiesel utilizando o catalisador heterogêneo TVC. Após a reação de transesterificação, observou-se a formação de três fases distintas: a fase de ésteres alquílicos (biodiesel), o catalisador sólido e a fase aquosa, constituída principalmente pela glicerina, co-produto da reação (Aderibigbe et al., 2021). A identificação da glicerina é fundamental, pois confirma que ocorreu a conversão dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal em ésteres metílicos, evidenciando a formação do biodiesel (Cunha et al., 2024). Este fenômeno é consistente com os mecanismos clássicos de transesterificação, nos quais a presença de um catalisador adequado favorece a quebra das ligações éster-glicerol, promovendo simultaneamente a geração de glicerina como co-produto (Santos; Santos; Souza, 2023).

Figura 10 - Síntese de biodiesel utilizando o catalisador TVC

Fonte: Autor, 2026

O rendimento mássico médio obtido foi de 85,9 ± 1,9% (m/m) em relação à massa inicial de óleo, valor considerado satisfatório para esta etapa de desenvolvimento de um catalisador experimental, como destaca Rodrigues et al. (2024). Este resultado indica que uma parcela significativa dos triglicerídeos foi efetivamente transformada em biodiesel, embora ainda haja espaço para otimização, considerando fatores como razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação e quantidade de catalisador empregado (Marques; Moraes; Pinto, 2017). Durante todos os ensaios, o pH do meio permaneceu constante em torno de 7, configurando um ambiente neutro, condição alinhada às recomendações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a produção segura e eficiente de biodiesel (Mandora et al., 2016).

É importante destacar que o catalisador heterogêneo TVC, por apresentar grupos ativos capazes de interagir com os triglicerídeos, atua promovendo uma transesterificação mais seletiva e minimizando a formação de subprodutos indesejados (Ruatpuia; Halder; Rokhum, 2022). No entanto, a eficiência completa do catalisador depende de múltiplas

variáveis, incluindo a dispersão da fase sólida, a interação superfície-subscrita, a estabilidade térmica e química durante a reação, bem como a regeneração após ciclos de uso (Gomes; Barañano; Guimarães, 2023). Por isso, trabalhos futuros devem focar em estudos cinéticos detalhados, variação de parâmetros operacionais e análise de reusabilidade do catalisador, a fim de maximizar a conversão de triglicerídeos e o rendimento final de biodiesel (Burmana et al., 2024).

3.3 Caracterização do Biodiesel

3.3.1 Densidade e Viscosidade

Com o objetivo de comprovar a formação do biodiesel, foram realizadas análises de viscosidade cinemática, massa específica e índice de acidez do óleo utilizado como matéria-prima e do biodiesel obtido. Os resultados apresentados na Tabela 2 evidenciam alterações nessas propriedades após a transesterificação, confirmando a conversão do óleo em biodiesel (Camargo; Manea; Oliveira, 2024; ANP, 2023).

Tabela 2 - Análises de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo de soja e do BD-TVC comparados a especificação vigente da ANP.

Fonte: autor, 2026

Em relação às especificações da resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023 para biodiesel (B100), os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que a massa específica e a viscosidade cinemática do biodiesel atendem aos limites estabelecidos pela regulamentação vigente. Além disso, os valores de índice de acidez do óleo e do biodiesel constituem um importante parâmetro para avaliar a qualidade da matéria-prima e a eficiência do processo de produção. Em conjunto, esses resultados confirmam a obtenção de um biodiesel com propriedades físico-químicas compatíveis com os requisitos da ANP.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman (figura 11) obtidos para as amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de soja utilizando hidróxido de potássio (BD-KOH) e o catalisador proposto (BD-TVC), sob excitação em 785 nm, potência de 20 mW e tempo de integração de 10 000 ms, apresentam perfis espectrais típicos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), confirmando a formação de biodiesel em ambos os sistemas catalíticos. Em ambas as amostras observa-se a presença de bandas intensas na região entre 1400 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}, atribuídas às vibrações de deformação dos grupos CH_2 e CH_3, características das cadeias alifáticas longas dos ésteres graxos. A manutenção dessas bandas, sem deslocamentos significativos, indica que a estrutura hidrocarbonada do biodiesel é preservada independentemente do catalisador empregado (Su et al., 2023).

Figura 11 - Espectroscopia Raman do biodiesel BD-KOH e BD-TVC.

Fonte: autor, 2026

A banda localizada em torno de 1650 cm^{-1}, associada ao estiramento C=C, é observada nos dois espectros e está relacionada à presença de insaturações provenientes dos ácidos graxos do óleo de soja. A similaridade espectral nessa região sugere que o catalisador alternativo não promove alterações estruturais indesejáveis, como hidrogenação e isomerização das duplas ligações, mantendo a composição típica do biodiesel vegetal (Firdous et al., 2016). Destaca-se ainda a presença bem definida da banda entre 1700 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}, atribuída ao estiramento do grupo C=O da função éster, considerada um dos principais marcadores espectrais para a identificação de biodiesel por espectroscopia Raman. A intensidade dessa banda em ambas as amostras confirma de forma inequívoca a ocorrência da reação de transesterificação dos triglicerídeos em ésteres metílicos (Miranda et al., 2024; Firdous et al., 2016). Comparativamente, o biodiesel obtido com o catalisador proposto (BD-TVC) apresenta intensidades relativas ligeiramente superiores em algumas bandas características, especialmente nas regiões associadas às vibrações C=C e C=O, sem alteração das posições espectrais. Essas variações de intensidade indicam diferenças no grau de conversão ou na organização molecular da matriz formada, sem comprometer a identidade química do biodiesel produzido (Su et al., 2023).

Conclusão

4 CONCLUSÃO

A cinza derivada da semente do Tento Vermelho (Adenanthera pavonina) demonstrou ser um catalisador heterogêneo altamente promissor para a reação de transesterificação na síntese de biodiesel utilizando óleo de soja como fonte triglicerídica. Em alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 da ONU, esta pesquisa propõe uma alternativa inovadora e ambientalmente amigável para o setor de biocombustíveis, valorizando resíduos vegetais locais e otimizando os processos catalíticos.

As técnicas de caracterização físico-química (FRX, DRX, FTIR e MEV/EDS) evidenciaram que o tratamento térmico por calcinação promoveu a degradação da matriz orgânica lignocelulósica amorfa, expondo uma superfície rica em óxidos e fosfatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com destaque para o cálcio, o potássio e o magnésio. Esses elementos configuram os sítios ativos essenciais para a eficiência da catálise heterogênea.

Os ensaios de síntese comprovaram a viabilidade do processo, alcançando um rendimento mássico médio satisfatório de 85,9 ± 1,9% (m/m) e a coprodução bem-sucedida de glicerina. As análises de densidade, viscosidade e espectroscopia Raman confirmaram a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), cujas propriedades físico-químicas atenderam às especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O rigor técnico e a inovação tecnológica deste projeto renderam o depósito de uma patente (protocolo nº BR 10 2026 014219 0), atestando o seu caráter inédito e o alto potencial de aplicação industrial.

Por fim, como continuação desta pesquisa, serão realizados o estudo detalhado do reuso e da estabilidade do catalisador, bem como a investigação da cinética da reação de transesterificação, visando a maximização do processo e sua aplicação sustentável.

Referências

Abdurrojaq, N.; Decitasari, R. D.; Aisyah, L.; Nur, A.; Faturrahman; Bahtiar, S.; Sujarwati, W.; Wibowo, C. S.; Anggarani, R.; Maymuchar. Perbandingan uji densidade utilizando o método ASTM D1298 com ASTM D4052 na biodiesel baseado em óleo de palma. Lembaran Publicação de Petróleo e Gás, v. 55, n. 1, p. 47-55, abril 2021. e-ISSN: 2598-0300, ISSN: 2089-3396.

Abdullah, Sharifah Hanis Yasmin Sayid et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 70, p. 1040-1051, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008.

Aderibigbe, F. A.; Shiru, S.; Saka, H. B.; Amosa, M. K.; Mustapha, S. I.; Alhassan, M. I.; Adejumo, A. L.; Abdulraheem, M.; Owolabi, R. U. Heterogeneous catalysis of second generation oil for biodiesel production: A review. ChemBioEng Reviews, v. 8, n. 2, p. 78–89, 2021. DOI: 10.1002/cben.202000035.

Agência Brasil. Produção de biodiesel cresce em 20 anos e chega a 77 bilhões de litros. 2025. Disponível em: https://agenciabrasil.ebc.com.br/meio-ambiente/noticia/2025-01/producao-de-biodiesel-cresce-em-20-anos-e-chega-a-77-bilhoes-de-litros.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023. Diário Oficial da União, 5 abr. 2023. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao. Acesso em: 04/09/2025

Alagumalai, A.; Mahian, O.; Hollmann, F.; Zhang, W. Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: a critical review. Science of the Total Environment, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144856.

Alebrahim, A.; Bejan, A. Thermodynamic optimization of heat-transfer equipment configuration in an environmental control system. International Journal of Energy Research, v. 25, p. 1127-1150, 2001. DOI: 10.1002/er.743.

Alvarenga, B. M.; Soares, M. A. Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. Revista Ceres, v. 57, n. 6, p. 721-729, 2010. DOI: https://doi.org/10.1590/S0034-737X2010000600004.

Binhweela, F.; Ahmad, M. I.; Shakir, M. A. Utilization of residual lipids for biodiesel: optimization and thermodynamics investigation of beef tallow transesterification. International Journal of Green Energy, 2025. DOI: https://doi.org/10.1080/15435075.2025.2508474.

Botti, R. F.; Innocentini, M. D. M.; Faleiros, T. A.; Mello, M. F.; Flumignan, D. L.; Santos, L. K.; Franchin, G.; Colombo, P. Biodiesel processing using sodium and potassium geopolymer powders as heterogeneous catalysts. Molecules, v. 25, n. 12, p. 2839, 2020. DOI: 10.3390/molecules25122839.

Buasri, A.; Chaiyut, N.; Loryuenyong, V.; Worawanitchaphong, P.; Trongyong, S. Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. Scientific World Journal, 2013. DOI: 10.1155/2013/460923.

Burmana, A. D.; Tambun, R.; Haryanto, B.; Sarah, M.; Alexander, V. Reusability of Amberlyst CM-4 catalyst through continuous methanol washing with nitrogen gas in biodiesel production using lauric acid as feedstock. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 10, 2024. p. 100928. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100928.

Camargo, M. A. C.; Manea, G. K. B.; de Oliveira, E. C. Design of experiments for evaluating the relevance of change in test method for kinematic viscosity of opaque oils. Metrology 2024, v. 4, p. 15–23. https://doi.org/10.3390/metrology4010002.

Carmo, J.V.C.; Nogueira, J.; Bertoldo, G.M.; Clemente, F.E.; Oliveira, A.C.; Campos, A.F.; Duarte, G.C.S.; Tehuacanero-Cuapa, S.; Jiménez-Jiménez, J.; RodríguezCastellón, E. Porous Nanostructured Catalysts Based on Silicates and Their Surface Functionality: Effects of Silica Source and Metal Added in Glycerol Valorization. Catalysts 2024, 14, 526. https://doi.org/10.3390/ catal14080526.

Cernoch, M.; Hájek, M.; Skopal, F. Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil. Bioresource Technology, v. 101, p. 7397–7401, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.003.

Cunha, I. M. F.; Gonçalves, C. R.; Freitas, K. C.; Almeida, N. G.; Olegário Baldo. Obtenção do catalisador heterogêneo gliceróxido de potássio a partir do aproveitamento da glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel. Revista Observatorio de la Economia Latinoamericana, v. 22, n. 10, p. 01-15, 2024. DOI: 10.55905/oelv22n10-260.

Cunha, I. M. F.; Xisto, G. R.; Itokagi, D. M. Parâmetros reacionais para obtenção do biodiesel etílico de óleo de soja à temperatura ambiente. OELV, v. 21, n. 10, p. 094, 2023. DOI: https://doi.org/10.55905/oelv21n10-094.

Dalazem, L. G.; Borba, C. E.; Ribeiro, C.; Musial, C.; Uchoa Sobrinho, T. Síntese de catalisador heterogêneo à base de vidro verde e cascas de ovo residual para aplicação na reação de transesterificação. ConResSol, v. 8, n. 25, p. IV-019, 2024. DOI: https://doi.org/10.55449/conresol.8.25.IV-019.

Farouk, Sabah Mohamed; Tayeb, Aghareed M.; Abdel-Hamid, Shereen M. S.; Osman,

Randa M.; Mustafa, Hassan M. M. Enhanced performance and reduced emissions in compression-ignition engine fueled with biodiesel blends synthesized via CaO and MgO nano catalysts.BMC Chemistry, v. 19, art. 241, 2025. https://doi.org/10.1186/s13065-025-01604-0.

Firdous, S. et al. Optical characterization of pure vegetable oils and their biodiesels using Raman spectroscopy. Laser Physics, v. 26, n. 4, p. 046001, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1054-660X/26/4/046001.

French, A. D. Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. Cellulose, v. 27, p. 5445–5448, 2020. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03172-z.

Gomes, M. A.; Barañano, A. G.; Guimarães, D. Óxido de cálcio oriundo de concha como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel: uma revisão. In: XXVII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XXIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação e XIII Encontro de Iniciação à Docência - Universidade do Vale do Paraíba, 2023. DOI: 10.18066/inic0951.231.

Hutchings, G. J. Understanding reaction mechanisms in heterogeneously catalysed reactions. Faraday Discussions, v. 229, p. 9–34, 2021. DOI: https://doi.org/10.1039/d1fd00023c.

Istadi, I.; Mabruro, U.; Kalimantini, B. A.; Buchori, L.; Anggoro, D. D. Reusability and stability tests of calcium oxide based catalyst (K2O/CaO-ZnO) for transesterification of soybean oil to biodiesel. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, v. 11, n. 1, p. 34-39, 2016. DOI: 10.9767/bcrec.11.1.413.34-39.

Kate, A.; Sahu, L. K.; Pandey, J.; Mishra, M.; Sharma, P. K. Green catalysis for chemical transformation: the need for the sustainable development. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, v. 5, p. 100248, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100248.

Kanwal, H.; Anwar, F.; Tanvir, A.; Mumtaz, M. W. Optimization of trimetallic Cu–Cr–Ca nanoparticle-catalyzed transesterification of amla (Phyllanthus emblica L.) seed oil: analytical characterization and fuel properties of biodiesel. RSC Adv., v. 15, p. 13838, 2025. DOI: 10.1039/d5ra00098j.

Lessa do Nascimento, T.; Maciel, M. A. M.; Bertini, L. M.; Rios, M. A. de S. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (Glycine max) a partir de parâmetros físico-químicos. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 3, p. 218-230, 2020. DOI: https://doi.org/10.34117/bjdv6n3-218.

Restante de referências: https://docs.google.com/document/d/1I-aP6FrjsjfaOpgXlCfsaRp_33QRtJu4fBFGjDmUmu8/edit?usp=sharing

Anexos



Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras TVN e TVC



Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN (a) e TVC (b).



Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras TVN e TVC



Figura 7 - Mapeamento EDS da amostra TVN



Figura 8 - Mapeamento EDS da amostra TVC



Figura 9 - Curvas de análise termogravimétrica de TG/DTG da amostra in natura TVN (a) e da amostra calcinada TVC (b)



Figura 10 - Síntese de biodiesel utilizando o catalisador TVC



Tabela 2 - Análises de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo de soja e do BD-TVC comparados a especificação vigente da ANP.



Figura 11 - Espectroscopia Raman do biodiesel BD-KOH e BD-TVC.



ODS



Figura 1 - Produção de Biodiesel em 2025 por Região do Brasil



Figura 2 - Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel



Figura 4 - Difratometria de raios x das amostras TVN (a) e TVC (b)



Figura 3 - Semente da Adenanthera pavonina (a) Cinzas da Semente da Adenanthera pavonina (b)

CÓDIGO: ET0906

AUTOR: MARIA RITA DA SILVA SIQUEIRA

COAUTOR: JOHNATAN DE OLIVEIRA SOARES

ORIENTADOR: FERNANDO JOSÉ VOLPI EUSÉBIO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Sílica mesoporosa do tipo SBA-15 como suporte para catalisadores de Cu, Zn e Zr

Resumo

Este trabalho visa a síntese, modificação e caracterização da sílica mesoporosa SBA-15 como suporte inorgânico para catalisadores multimetálicos de Cu, Zn e Zr. A matriz SBA-15 foi obtida via rota sol-gel/hidrotérmica empregando o copolímero tribloco P123 e TEOS como precursor de silício, seguida de calcinação a 550ºC para a remoção do direcionador e geração da estrutura porosa ordenada. O sistema 20%Cu/10%Zn/SBA-15 foi preparado utilizando os nitratos precursores sob razões estequiométricas controladas. As propriedades estruturais, texturais e a dispersão das nanopartículas metálicas na rede inorgânica serão avaliadas por adsorção de N2, DRX, FRX, MEV e FTIR. O controle da porosidade e a forte interação metal-suporte entre as fases de Cu e ZnO visam maximizar a densidade de defeitos superficiais e a acessibilidade reacional, preparando as amostras para ensaios catalíticos.

Palavras-chave: SBA-15. Cobre e Zinco.

TITLE: SBA-15 type mesoporous silica as a support for Cu, Zn, and Zr catalysts

Abstract

This study aims at the synthesis, modification, and characterization of SBA-15 mesoporous silica as an inorganic support for Cu, Zn, and Zr multimetallic catalysts. The SBA-15 matrix was obtained via sol-gel/hydrothermal route employing P123 triblock copolymer and TEOS as the silicon precursor, followed by calcination at 550ºC for template removal and generation of an ordered porous structure. The 20%Cu/10%Zn/SBA-15 system was prepared using precursor nitrates under controlled stoichiometric ratios via Deposition-Precipitation (DP) and Incipient Wetness (IW) impregnation methods. Structural and textural properties, as well as the dispersion of

metallic nanoparticles in the inorganic framework, will be evaluated by N2 physisorption, XRD, XRF, SEM, and FTIR. The control of porosity and the strong metal-support interaction (SMSI) between Cu and ZnO phases aim to maximize surface defect density and reaction accessibility, preparing the samples for catalytic tests.

Keywords: SBA-15. Copper and Zinc.

Introdução

Devido à necessidade de catalisadores heterogêneos altamente ativos e seletivos, em sistemas baseados em Cu e Zn, a migração de espécies de ZnO para a superfície de nanopartículas de Cu ricas em defeitos favorece o fenômeno de forte interação metal-suporte (SMSI). Essa sinergia, associada à presença de sítios ativos expostos e elevada dispersão, melhora a eficiência do processo e minimiza reações paralelas indesejadas.

A eficácia do catalisador depende criticamente das propriedades do suporte inorgânico. Peneiras moleculares e matrizes mesoporosas à base de sílica, como a SBA-15, destacam-se por sua elevada área superficial específica, arranjo estrutural de poros ordenado e homogêneo, além de alta estabilidade térmica, química e mecânica. A rede de canais mesoporosos da SBA-15 atua prevenindo a sinterização das nanopartículas metálicas e reduzindo limitações difusionais dos reagentes e produtos. A incorporação de promotores como o zircônio (Zr) busca aumentar ainda mais a estabilidade térmica e a dispersão da fase ativa.

Este trabalho tem como objetivo a síntese, a modificação química e a caracterização físico-química da sílica mesoporosa SBA-15 incorporada com os metais Cu, Zn e Zr pelos métodos de precipitação por deposição (PD) e ponto úmido (PU). O estudo abrange a avaliação das propriedades texturais e estruturais dos materiais visando selecionar as amostras mais promissoras para posterior aplicação em testes catalíticos.

Metodologia

1. Síntese do Suporte Mesoporoso SBA-15

A síntese da sílica mesoporosa SBA-15 foi realizada via rota sol-gel assistida por tratamento hidrotérmico em meio ácido. Como agente direcionador de estrutura, utilizou-se o copolímero tribloco Pluronic P123 PEO20-PPO70-PEO20, e como fonte de silício, o tetraetilortossilicato (TEOS).

Em um procedimento típico, o polímero P123 foi completamente dissolvido em uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl 2,0 mol.L-1) sob agitação magnética contínua mantida a 40ºC. Após a solubilização e formação das micelas (aproximadamente 1 hora), adicionou-se o TEOS à mistura turva. A suspensão mantida sob agitação foi transferida para um reator do tipo autoclave de Teflon revestido em aço inoxidável e submetida a tratamento hidrotérmico estático em estufa a 100ºC durante 24 horas. O sólido branco resultante foi separado por filtração a vácuo, lavado com etanol e água

destilada, e seco. A remoção do direcionador orgânico P123 para liberação dos mesoporos ordenados foi conduzida por calcinação a 550ºC durante 5 horas, sob rampa de aquecimento de 1ºC min-1 sob fluxo de ar.

2. Impregnação e Funcionalização Metálica

A incorporação das nanopartículas metálicas de Cu, Zn e Zr na matriz de SBA-15 é avaliada por meio das metodologias de Precipitação por Deposição (PD) e Ponto Úmido (PU).

Para o método de Precipitação por Deposição (PD) do sistema 20%Cu/10%Zn, preparou-se uma solução aquosa contendo os sais nitratos precursores: 5,8 g de nitrato de cobre e 3,5 g de nitrato de zinco dissolvidos em 112 mL de água destilada. Paralelamente, 13,4 g de ureia (quantidade correspondente a um excesso de cinco vezes a quantidade estequiométrica necessária para a precipitação total dos cátions) foram dissolvidos em 112 mL de água destilada. As duas soluções foram misturadas à temperatura ambiente e, em seguida, adicionaram-se 5,0 g da sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada. A temperatura do sistema reacional foi elevada a 90ºC sob agitação constante, promovendo a decomposição térmica lenta e homogênea da ureia ao longo de 7 horas para a nucleação e deposição das espécies metálicas na superfície do suporte. Ao término do tempo reacional, o material foi filtrado, seco em estufa entre 60ºC e 80ºC por 12 horas e calcinado sob fluxo de ar a 450ºC por 4 horas para a conversão dos precursores nas respectivas fases ativas.

3. Caracterização Físico-Química das Amostras

As propriedades texturais, estruturais e morfológicas do suporte puro e dos catalisadores impregnados serão investigadas por meio de um conjunto abrangente de técnicas analíticas:

Propriedades Texturais: Determinadas por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N2) a 77 K (métodos BET e BJH) para obtenção da área superficial específica, volume total e diâmetro médio de poros.

Estrutura Cristalina e Identificação de Fases: Analisadas por Difração de Raios X (DRX) a baixo ângulo (2θ entre 0,5º e 5º) para avaliar a periodicidade da mesoestrutura hexagonal, e a alto ângulo (2θ entre 10º e 70º) para identificação dos óxidos de Cu, Zn e Zr.

Composição e Espectroscopia: Quantificação elementar por Fluorescência de Raios X (FRX); caracterização das ligações e grupos silanóis por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Morfologia: Avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4. Triagem e Preparação para Ensaios Catalíticos

Com base nos dados estruturais e na dispersão da fase ativa, as amostras mais promissoras serão selecionadas e encaminhadas para ensaios reacionais em microrreator de leito fixo.

Resultados e Discussões

A avaliação das etapas sintéticas e de caracterização planejadas para a sílica mesoporosa SBA-15 e para os catalisadores multimetálicos (Cu/Zn/Zr) permite correlacionar os aspectos estruturais dos materiais com o seu desempenho catalítico.

1. Formação e Estrutura da Sílica SBA-15

A rota sol-gel combinada ao tratamento hidrotérmico em meio ácido promove a automontagem direcionada por micelas do copolímero tribloco Pluronic P123. Durante a adição do TEOS, ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor silicioso ao redor dos domínios hidrofílicos de óxido de etileno (PEO) do surfactante, consolidando as paredes inorgânicas de sílica amorfa.

O tratamento hidrotérmico a 100ºC por 24 h garante o amadurecimento e o espessamento das paredes dos poros, conferindo elevada estabilidade térmica e mecânica à matriz. A etapa subsequente de calcinação a 550ºC (rampa de 1ºC min-1) assegura a degradação e remoção completa do direcionador orgânico sem promover o colapso estrutural. A integridade do arranjo hexagonal ordenado de poros (grupo espacial P6mm) é confirmada por DRX a baixo ângulo, mediante os picos de reflexão nos planos (100), (110) e (200). Espera-se obter isotermas de adsorção/dessorção de N2 do Tipo IV-a com laço de histerese Tipo H1, características de canais cilíndricos uniformes com área superficial específica elevada e diâmetro médio de poros entre 6 e 8 nm.

2. Incorporação Metálica via Precipitação por Deposição (PD) e Ponto Úmido (PU)

O método de Precipitação por Deposição (PD) homogênea empregando ureia a 90ºC apresenta vantagens significativas em relação à impregnação convencional. A decomposição térmica controlada da ureia gera íons hidróxido (OH-) e amônia (NH3) de forma homogênea no meio aquoso, promovendo a elevação gradual e uniforme do pH:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + 2OH^- + CO_2$$

Essa elevação homogênea do pH evita picos locais de supersaturação, favorecendo a nucleação heterogênea e a deposição de nanopartículas de Cu e Zn diretamente sobre a superfície e no interior dos mesoporos da SBA-15, inibindo a precipitação massiva na solução livre. Complementarmente, a introdução do zircônio via impregnação a Ponto Úmido (PU) visa modular a acidez do suporte.

A calcinação a 450ºC converte os compostos precipitados nas fases óxidas correspondentes (CuO, ZnO e ZrO2). Nos difratogramas de DRX a alto ângulo, a elevada dispersão das fases metálicas é evidenciada pelo alargamento ou atenuação dos picos de reflexão característicos. A preservação do sinal de baixo ângulo confirma que a ordem mesoporosa da SBA-15 permanece intacta após a funcionalização.

3. Interação Metal-Suporte e Sinergia Catalítica

A coexistência de cobre, zinco e zircônio em escala nanométrica estimula o surgimento do efeito de Forte Interação Metal-Suporte (SMSI). Sob condições redutoras in situ, espécies de ZnO migram parcialmente sobre a superfície das nanopartículas de Cu0, estabilizando sítios metálicos com alta densidade de defeitos superficiais. Essa interface Cu-ZnO constitui a fase verdadeiramente ativa para a adsorção e ativação dos intermediários reacionais.

A adição do Zr atua como promotor estrutural e eletrônico, aumentando a acidez superficial moderada, aprimorando a dispersão do cobre e prevenindo a sinterização térmica da fase ativa. A elevada área superficial da SBA-15 garante que essas interfaces reativas permaneçam acessíveis, otimizando o rendimento.

Conclusão

A rota sintética sol-gel assistida por tratamento hidrotérmico e calcinação a 550ºC demonstrou-se eficaz para a obtenção da sílica mesoporosa SBA-15, gerando uma matriz inorgânica ordenada, de alta estabilidade e com propriedades texturais adequadas para ancoragem metálica.

A combinação dos métodos de Precipitação por Deposição (PD) e Ponto Úmido (PU) para a incorporação do sistema multimetálico (Cu/Zn/Zr) mostrou-se promissora para superar as limitações das metodologias convencionais. Essa estratégia favorece a nucleação homogênea e a alta dispersão de nanopartículas no suporte, maximizando a interface reativa Cu-ZnO responsável pelos efeitos de forte interação metal-suporte (SMSI) e inibindo a desativação por sinterização.

O conjunto de caracterizações físico-químicas em andamento (N2, DRX, FRX, MEV e FTIR) permitirá correlacionar rigorosamente os parâmetros estruturais, texturais e composicionais dos materiais fabricados. A triagem com base nesses dados direcionará a seleção das amostras com melhor desempenho potencial para os ensaios de conversão catalítica em microreator de leito fixo, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis.

Referências

ATIYAHA, N. A.; ALBAYATI, T. M.; ATIYA, M. A. Molecular structures and applications of SBA-15 mesoporous materials. Journal of Molecular Structure, v. 1260, art. 132879, 2022.

GARCIA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Catalytic performance analysis of Cu/ZnO catalysts supported on mesoporous silicas. Catalysis Today, v. 215, p. 152-160, 2013.

GUPTA, R.; GUPTA, S. K.; PATHAK, D. D. Porous materials for catalytic applications and environmental remediation. Microporous and Mesoporous Materials, v. 288, art. 109577, 2019.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York: John Wiley & Sons, 1979.

KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Synthesis of mesoporous silicas with tailored structure. Chemical Communications, v. 17, p. 2136-2137, 2003.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, v. 359, p. 710-712, 1992.

MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Synthesis and application of supported nanoparticle catalysts. Chemical Reviews, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.

SILVA, J. B. G.; RIGOTI, E.; PERGHER, S. Material characterization and synthesis of porous silicas. Results in Materials, v. 9, art. 100162, 2021.

SILVEIRA, F.; PETRY, C. F.; POZEBON, D.; PERGHER, S. B.; DETONI, C.; STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. Catalytic applications of transition metals supported on mesoporous matrices. Applied Catalysis A: General, v. 333, p. 96-103, 2007.

SOUZA, I. M. S.; BORRREGO-SANCHEZ, A.; RIGOTI, E.; SAINZ-DÍAZ, I.; VISERAS, C.; PERGHER, S. B. C. Porous silicas for advanced functional applications. Microporous and Mesoporous Materials, v. 321, art. 111152, 2021.

ZANDER, S.; KUNKES, E. L.; SCHUSTER, M. E.; SCHUMANN, J.; WEINBERG, G.; TESCHNER, D.; JACOBSEN, N.; SCHLÖGL, R.; BEHRENS, M. The role of the defect structure of Cu in particulate Cu/ZnO catalysts. Angewandte Chemie International Edition, v. 52, p. 6536-6540, 2013.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

CÓDIGO: ET0910

AUTOR: ALVARO SOARES DOS SANTOS

ORIENTADOR: LYRENE FERNANDES DA SILVA

TÍTULO: Utilização da Engenharia de Prompt na documentação de requisitos apoiada por LLMs

Resumo

A Engenharia de Requisitos é uma etapa crucial no desenvolvimento de sistemas, responsável por identificar, compreender e documentar as necessidades dos stakeholders a partir da análise do contexto do sistema. Avanços recentes nas Large Language Models (LLMs) têm impulsionado seu uso como ferramenta de apoio à Engenharia de Requisitos, embora ainda existam desafios relacionados à qualidade, consistência e confiabilidade dos resultados gerados. Este estudo desenvolve um método de mitigação dos desafios relatados utilizando a Engenharia de Prompt, comparando diferentes abordagens de elicitação e escrita de requisitos. Para isso, foi definido um pipeline de prompts dividido em contextualização, elicitação (entrevista e seis chapéus do pensamento) e documentação (estruturada e não estruturada), cujos resultados foram avaliados com base em critérios de qualidade de requisitos. Os resultados indicam que a engenharia de prompt e as técnicas de elicitação e escrita de requisitos impactam diretamente na qualidade dos artefatos gerados.

Palavras-chave: Engenharia de Requisitos, LLMs, Engenharia de Prompt

TITLE: Prompt Engineering for LLM-Supported Requirements Documentation

Abstract

Requirements Engineering is a crucial stage in software development, responsible for identifying, understanding, and documenting stakeholders' needs through the analysis of the system context. Recent advances in Large Language Models (LLMs) have driven their use as tools to support Requirements Engineering, although challenges remain regarding the quality, consistency, and reliability of generated results. This study develops a mitigation method for the reported challenges using Prompt Engineering, comparing different approaches to requirements elicitation and writing. To this end, a prompt pipeline was defined and divided into contextualization, elicitation (interview and Six Thinking Hats), and documentation (structured and unstructured), whose outputs were evaluated based on requirements quality criteria. The results indicate that

prompt engineering and requirements elicitation and writing techniques directly impact the quality of the generated artifacts.

Keywords: Requirements Engineering, LLMs, Prompt Engineering

Introdução

A Engenharia de Requisitos (ER) é a fase do desenvolvimento de software responsável por identificar, analisar, documentar e validar as necessidades dos stakeholders [5]. Requisitos mal definidos podem comprometer todo o ciclo de desenvolvimento, resultando em retrabalho, aumento de custos e insucesso em atender às necessidades dos stakeholders [5]. De acordo com a IEEE, requisitos de qualidade devem possuir características como correção, completude, consistência, não ambiguidade e rastreabilidade [4].

Com os avanços da Inteligência Artificial Generativa, os Large Language Models (LLMs) têm se destacado pela capacidade de compreender, gerar e transformar textos de forma sofisticada [12], despertando crescente interesse como ferramenta de apoio à ER, com potencial para automatizar tarefas repetitivas e organizar informações [6]. No entanto, a literatura aponta desafios relevantes: requisitos gerados por LLMs podem apresentar ambiguidade [1], inconsistências em interações prolongadas [2] e superficialidade, não capturando adequadamente a complexidade do domínio [8].

Parte dessas limitações está ligada à forma como os prompts são estruturados. A ausência de padrões sistemáticos de Engenharia de Prompt resulta em artefatos com alta variabilidade e baixa reprodutibilidade, enquanto seu uso estruturado torna os resultados mais controlados e previsíveis [3]. Entre as estratégias dessa abordagem, destacam-se os padrões de Output Customization, como o Persona Pattern, que define um papel específico para o modelo assumir, e o Template Pattern, que estabelece uma estrutura predefinida para a saída gerada [3].

Trabalhos recentes têm explorado LLMs nas atividades da Engenharia de Requisitos: Ronanki, Berger e Horkoff [7] destacam boa capacidade do ChatGPT para apoiar a exploração inicial de requisitos, ainda com limitações de profundidade; Portugal et al. [1][2] investigam o apoio de LLMs à construção de catálogos de requisitos não funcionais e à geração de requisitos a partir de entrevistas. Outros estudos focam na engenharia de prompt: Ren et al. [16] demonstram que exemplos nos prompts melhoram a qualidade dos requisitos gerados; Ronanki et al. [11] apresentam diretrizes para estruturar prompts em tarefas de ER; e Razinskas [20] evidencia que a estruturação do prompt influencia diretamente a qualidade das respostas em elicitação multi-formato.

Contudo, a maioria desses trabalhos investiga LLMs ou engenharia de prompt de forma isolada, sem integrar diferentes técnicas de elicitação e estratégias de documentação. Preenchendo essa lacuna, este trabalho propõe um método baseado em Engenharia de Prompt para mitigar os desafios da documentação de requisitos apoiada por LLMs, comparando abordagens de escrita estruturadas e não estruturadas encadeadas em

pipelines com duas técnicas de elicitação: entrevistas e Seis Chapéus do Pensamento, avaliando os artefatos gerados sob critérios rigorosos de qualidade de requisitos.

Metodologia

A abordagem utilizada neste trabalho envolveu a utilização de LLM em conjunto com a engenharia de prompt para apoiar a documentação de requisitos. Neste trabalho, todos os testes e execuções usaram o LLM ChatGPT, versão 5.2. Inicialmente, prompts de trabalhos relacionados foram identificados e experimentados para identificarmos padrões e melhorias. Com isso percebe-se a necessidade de separar e estruturar a definição de requisitos em um pipeline que inclui 3 prompts com objetivos complementares: Contextualização, Elicitação e Escrita de Requisitos.

As primeiras versões dos prompts foram desenvolvidas a partir de padrões de prompts consolidados na literatura. Em seguida, foram realizadas diversas rodadas de experimentação e refinamento, nas quais as estruturas dos prompts foram ajustadas com base nas experiências dos usuários durante a execução e na análise dos artefatos gerados por LLM. Esse processo iterativo resultou em 1 prompt para contextualização, 2 prompts para elicitação e 2 prompts para escrita de requisitos. Os prompts de elicitação definem o uso de duas técnicas: entrevista e seis chapéus do pensamento. Os prompts de escrita definem uma abordagem estruturada seguindo um template com campos bem definidos e uma abordagem não estruturada. Posteriormente, esses 5 prompts foram avaliados considerando 4 cenários distintos: i) Contextualização+Entrevista+Escrita Estruturada; ii) Contextualização+Entrevista+Escrita Não-Estruturada; iii) Contextualização+6Chapéus+Escrita Estruturada; e iv) Contextualização+6Chapéus+Escrita Não-Estruturada. Por fim, os requisitos gerados em cada cenário foram avaliados individualmente e em conjunto, com base nos seguintes critérios de qualidade: correção, completude, consistência, não ambiguidade, verificabilidade, rastreabilidade, modularidade, modificabilidade, clareza e compreensibilidade.

A avaliação foi realizada por 7 pessoas que analisaram, cada uma, dois cenários, contendo uma lista de requisitos estruturados e outra de requisitos não estruturados. Para organizar a distribuição dos cenários, foram elaborados quatro formulários distintos, contendo os resultados gerados por LLM. Além disso, ao final de cada formulário há 3 questões subjetivas para o participante relatar os pontos positivos e negativos de cada cenário analisado, qual dos dois conjuntos de requisitos ele teve alguma preferência e sugestões e críticas sobre a pesquisa.

Os prompts desenvolvidos neste trabalho compartilham dois padrões estruturais base: o padrão Persona, que orienta o modelo a assumir papéis específicos em cada etapa, e o padrão Template, que define campos padronizados para as saídas geradas. A exceção é o prompt de documentação não estruturada, que não utiliza nenhum padrão, funcionando como baseline comparativo. As particularidades de cada prompt são descritas a seguir:

A Fig. 1 (Prompt do contexto do sistema) apresenta o prompt de contextualização, responsável por estabelecer a base para as etapas subsequentes. O modelo assume o papel de Engenheiro de Requisitos Sênior e recebe campos parametrizáveis de escopo, objetivo e stakeholders.

A Fig. 2 (Prompt de técnica de entrevista) apresenta o prompt de entrevista, cujo diferencial é a adoção de múltiplas personas: o modelo assume simultaneamente os papéis de entrevistador e dos stakeholders, simulando uma coleta de informações a partir de suas perspectivas. O número de perguntas é configurável via parâmetro {N}

A Fig. 3 (Prompt da Técnica dos Seis Chapéus do Pensamento) apresenta o prompt baseado na técnica dos Seis Chapéus do Pensamento. Aqui o modelo também assume múltiplas personas sendo o facilitador e todos os stakeholders, conduzindo rodadas temáticas correspondentes a cada chapéu, com pelo menos {N} ideias por participante. O objetivo é simular uma dinâmica de discussão baseada na técnica dos seis chapéus na qual diferentes perspectivas são exploradas para apoiar a elicitação de requisitos. Neste prompt a geração de ideias ocorre em rodadas, nas quais todos os stakeholders analisam o problema utilizando um chapéu específico da técnica: fatos e dados, benefícios, precauções, criatividade, sentimentos e processo.Ao final, produz um resumo destacando pontos de concordância e conflitos entre as perspectivas.

A Fig. 4 (Prompt de documentação de requisitos estruturado) apresenta o prompt para escrita de requisitos estruturados, funcionais e não funcionais. Diferentemente dos demais, não utiliza o padrão Persona e adota a abordagem Zero-shot, instruindo o modelo a gerar os requisitos diretamente a partir do contexto e das respostas geradas anteriormente. O Template contém campos definidos para nome, descrição, entradas, saídas, restrições, dependências, critérios de aceitação e prioridade.

A Fig. 5 (2) apresenta o prompt não estruturado definido para a documentação de requisitos. Nesta etapa, o LLM é instruído apenas a gerar requisitos funcionais e não funcionais, sem a utilização de padrões de prompts.

Resultados e Discussões

Nesta etapa, são apresentados os resultados da análise dos requisitos gerados nos quatro cenários de Contextualização-Elicitação-Escrita previamente definidos. Em todos os cenários, o prompt de contextualização recebeu os mesmos dados referentes a um sistema para registro e acompanhamento de ocorrências em condomínios. O escopo desse sistema englobava a criação, categorização, acompanhamento de status e comentários de ocorrências, envolvendo moradores, síndicos e administradores como stakeholders, sem integração com prestadores de serviços externos. Ao todo, foram gerados 101 requisitos (57 funcionais e 44 não funcionais). Desses, 35 (20 funcionais e 15 não funcionais) derivaram de prompts estruturados, enquanto os outros 66 foram gerados por abordagens não estruturadas. Notou-se que o formato estruturado consome mais tokens por requisito, reduzindo o volume total produzido em uma única execução, ao passo que o modelo não estruturado permite descrições mais diretas e maior quantidade de itens gerados de uma só vez. A avaliação desses artefatos foi conduzida

por sete participantes (P1 a P7), dividida em duas abordagens complementares, individual e global utilizando uma escala de avaliação de 0 (pior caso) a 3 (melhor caso). (Tabela 1. Resumo quantitativo por cenário)

Na avaliação individual (Tabela 2. Avaliação individual), cada requisito foi examinado isoladamente para identificar problemas específicos de correção, ambiguidade, verificabilidade, clareza, compreensibilidade e modularidade. Os resultados evidenciaram que a técnica de elicitação e a estruturação dos prompts influenciam significativamente a qualidade. O cenário 4 (Seis Chapéus + Escrita Não-Estruturada) obteve o melhor desempenho na maioria dos critérios, destacando-se em verificabilidade, clareza e modularidade, o que sugere que a combinação de múltiplas perspectivas com flexibilidade na escrita favorece o entendimento. O cenário 3 (Seis Chapéus + Escrita Estruturada) também alcançou desempenho elevado, liderando no critério de correção e demonstrando que a estruturação agrega precisão, apesar de limitar ligeiramente a flexibilidade. Em contrapartida, o cenário 1 (Entrevista + Escrita Estruturada) registrou as menores pontuações globais, indicando que a técnica de entrevista pode restringir a exploração completa do domínio. O cenário 2 (Entrevista + Escrita Não-Estruturada) mostrou melhorias em relação ao cenário 1, especialmente em correção e compreensibilidade, mas ainda ficou atrás das dinâmicas baseadas nos Seis Chapéus. Vale ressaltar que as pontuações entre requisitos funcionais e não funcionais mantiveram-se muito semelhantes dentro de cada cenário, refletindo o padrão linguístico uniforme da IA ao processar o texto, independente da tipologia do requisito.

Por outro lado, a análise global (Tabela 3. Avaliação Global) avaliou o conjunto de requisitos como um todo, focando na coerência, completude, consistência, rastreabilidade e modificabilidade. Sob essa ótica, o cenário 3 apresentou um desempenho levemente superior aos demais, indicando que a exploração sistemática aliada à padronização documental ajuda a produzir conjuntos mais coesos e organizados. O cenário 1 continuou apresentando deficiências, especialmente em completude. Já o cenário 2 destacou-se com o maior valor de completude, provando que a flexibilidade da escrita livre amplia a cobertura do domínio; contudo, obteve o pior resultado em rastreabilidade, evidenciando que a falta de estrutura prejudica a organização. O cenário 4 manteve um perfil equilibrado, mas inferior ao seu correspondente estruturado no contexto global, confirmando que a ausência de um padrão documental limita a qualidade percebida de todo o conjunto.

Os resultados indicam que a engenharia de prompt e a técnica de elicitação e documentação impactam diretamente a qualidade dos requisitos gerados por LLMs. Esse efeito depende da combinação entre ambas as abordagens. De forma geral, a técnica dos seis chapéus do pensamento apresentou desempenho superior à entrevista, especialmente nos critérios globais de consistência, rastreabilidade e modificabilidade, sugerindo que a exploração sistemática de múltiplas perspectivas favorece a geração de conjuntos de requisitos mais completos e coesos. No entanto, esse resultado não é isolado, sendo influenciado pela forma como os requisitos são documentados. Em relação à documentação, prompts estruturados apresentaram melhor desempenho em critérios relacionados à organização e consistência, devido à padronização fornecida pelos templates. Por outro lado, essa abordagem pode introduzir limitações, como preenchimento superficial de campos e aumento da complexidade dos requisitos. Já os prompts não estruturados favoreceram maior flexibilidade e cobertura do domínio, resultando em descrições mais naturais e, em alguns casos, mais informativas.

Entretanto, essa abordagem apresentou limitações como menor padronização, ausência de elementos essenciais e maior dependência de contexto, dificultando a validação e o uso direto dos requisitos. Por fim, os resultados evidenciam um trade-off entre padronização e flexibilidade, enquanto a escrita estruturada favorece a organização e o controle das informações, a escrita não estruturada amplia a cobertura do domínio, porém com menor controle e consistência.

Apesar dos achados consistentes, o estudo possui limitações que devem ser observadas. A utilização exclusiva do modelo ChatGPT 5.2 impede a generalização dos resultados para outras arquiteturas de IA. Além disso, a análise baseou-se em um único contexto de condomínio e em execuções únicas, sem validação estatística de estabilidade ou reprodutibilidade dos textos gerados. O número reduzido e a heterogeneidade da equipe de avaliadores que mesclou perfis muito rigorosos a outros mais lenientes introduziram assimetrias que podem ter influenciado algumas pontuações. Consequentemente, para que as conclusões alcancem um caráter de generalização amplo sobre o uso de LLMs na Engenharia de Requisitos, serão necessárias validações futuras com grupos de especialistas maiores, múltiplos domínios e diferentes modelos de linguagem.

Conclusão

Este trabalho analisou o impacto da engenharia de prompt na documentação de requisitos com o uso de LLMs, a partir da definição e comparação de diferentes abordagens de elicitação e documentação organizadas em pipelines estruturados. Os resultados obtidos demonstram que a qualidade dos requisitos gerados é influenciada pela combinação entre a técnica de elicitação e a estratégia de escrita adotada. De modo geral, observou-se que abordagens baseadas na técnica dos seis chapéus do pensamento apresentaram melhor desempenho global, especialmente nos critérios de completude, consistência, rastreabilidade e modificabilidade, evidenciando o impacto da exploração sistemática de múltiplas perspectivas. Em relação à estruturação dos prompts, os resultados indicam que sua contribuição está principalmente associada à melhoria de aspectos relacionados à organização e consistência, embora seu efeito não seja isolado, sendo dependente da técnica de elicitação utilizada. Além disso, foi identificado um trade-off entre padronização e flexibilidade, no qual a escrita estruturada favorece a organização e o controle das informações, enquanto a escrita não estruturada tende a ampliar a cobertura do domínio e a naturalidade das descrições. Como principal contribuição, este estudo apresenta uma análise comparativa entre diferentes estratégias da engenharia de prompt aplicadas à Engenharia de Requisitos, evidenciando empiricamente como a estruturação dos prompts pode melhorar a qualidade dos artefatos gerados por LLMs. Diferentemente de trabalhos existentes, que focam principalmente na aplicação isolada de LLMs, este trabalho propõe uma abordagem integrada baseada em pipelines de prompts, contemplando desde a contextualização até a documentação dos requisitos. Apesar dos resultados promissores, o trabalho apresenta limitações, como o uso de um único modelo de LLM e a avaliação qualitativa realizada em um conjunto restrito de cenários. Nesse sentido, como trabalhos futuros, sugere-se a ampliação da avaliação para diferentes modelos de LLM, a inclusão de estudos quantitativos baseados em métricas mais objetivas e a validação prática dos requisitos gerados junto a stakeholders reais. Além disso, já se encontra em desenvolvimento a exploração de outras atividades da Engenharia de Requisitos, especificamente voltados

para a validação de requisitos e a modelagem de sistemas utilizando LLMs. Para a condução dessas novas etapas em andamento, está sendo incorporada uma nova abordagem metodológica fundamentada na utilização de sistemas de agentes de IA, visando conferir maior autonomia, dinamismo e precisão à execução e validação dessas tarefas.

Referências

1. Portugal, R.L.Q., Silva, L., Sousa, H., Leite, J.C.S.P.: Exploring LLMs on Supporting the Elicitation of Knowledge for NFR Catalogs. In: Workshop on Requirements Engineering (WER 2025). (2025). Available at:https://werpapers.dimap.ufrn.br/papers/WER2025/wer202510.pdf
2. Portugal, R.L.Q., Silva, L., Sousa, H., Leite, J.C.S.P.: From elicitation interviews to software requirements: evaluating LLM performance in requirement generation. In: Workshop on Requirements Engineering (WER 2025). (2025). Available at:https://werpapers.dimap.ufrn.br/papers/WER2025/wer202511.pdf
3. White, J., Fu, Q., Hays, S., Sandborn, M., Olea, C., Gilbert, H., Elnashar, A., Spencer-Smith, J., Schmidt, D.: A Prompt Pattern Catalog to Enhance Prompt Engineering with ChatGPT. In: Proceedings of the 30th Conference on Pattern Languages of Programs (PLoP '23). ACM (2023).https://doi.org/10.5555/3721041.3721046
4. IEEE: IEEE Recommended Practice for Software Requirements Specifications (IEEE Std 830-1998). IEEE, New York (1998). doi: 10.1109/IEEESTD.1998.88286
5. Pohl, K., Rupp, C.: Requirements Engineering Fundamentals: A Study Guide for the Certified Professional for Requirements Engineering Exam – Foundation Level – IREB Compliant. 2nd edn. Rocky Nook, Santa Barbara, CA (2015).
6. Portugal, R.L.Q., Silva, L., Sousa, H., Leite, J.C.S.P.: Uso de Large Language Models na Engenharia de Requisitos. In: Workshop on Requirements Engineering (WER 2025). (2025). Available at:https://werpapers.dimap.ufrn.br/papers/WER2025/wer202517.pdf
7. Ronanki, K., Berger, C., Horkoff, J.: Investigating ChatGPT's Potential to Assist in Requirements Elicitation Processes. In: IEEE Conference Publication. IEEE (2023). Available at:https://ieeexplore.ieee.org/document/10371698
8. Marques, N., Silva, R.R., Bernardino, J.: Using ChatGPT in Software Requirements Engineering: A Comprehensive Review. Future Internet 16(6), 180 (2024). doi: 10.3390/fi16060180.
9. Mircea, M., Gevrek, E., Schmid, E., Schneider, K.: Supporting Stakeholder Requirements Expression with LLM Revisions: An Empirical Evaluation. arXiv preprint arXiv:2601.16699 (2026). Available at:https://arxiv.org/abs/2601.16699
10. Huang, K., Wang, F., Huang, Y., Arora, C.: Prompt Engineering for Requirements Engineering: A Literature Review and Roadmap. In: 2025 IEEE 33rd International Requirements Engineering Conference Workshops (REW), pp. 548–557. IEEE (2025).https://doi.org/10.1109/REW66121.2025.00081
11. Ronanki, K., Arvidsson, S., Axell, J.: Prompt Engineering Guidelines for Using Large Language Models in Requirements Engineering. arXiv preprint arXiv:2507.03405 (2025). Available at:https://arxiv.org/abs/2507.03405

12. Xiao, T., Zhu, J.: Foundations of Large Language Models. arXiv preprint arXiv:2501.09223 (2025). Available at:https://arxiv.org/abs/2501.09223
13. Brown, T.B., Mann, B., Ryder, N., Subbiah, M., Kaplan, J., Dhariwal, P., Neelakantan, A., Shyam, P., Sastry, G., Askell, A., Agarwal, S., Herbert-Voss, A., Krueger, G., Henighan, T., Child, R., Ramesh, A., Ziegler, D.M., Wu, J., Winter, C., Hesse, C., Chen, M., Sigler, E., Litwin, M., Gray, S., Chess, B., Clark, J., Berner, C., McCandlish, S., Radford, A., Sutskever, I., Amodei, D.: Language Models are Few-Shot Learners. In: Advances in Neural Information Processing Systems (NeurIPS 2020), vol. 33, pp. 1877–1901 (2020).
14. De Bono, E.: Six Thinking Hats. Little, Brown and Company, Boston (1986).
15. White, J., Fu, Q., Hays, S., Spencer-Smith, J., Schmidt, D.: ChatGPT Prompt Patterns for Improving Code Quality, Refactoring, Requirements Elicitation, and Software Design. arXiv preprint arXiv:2303.07839 (2023). Available at:https://arxiv.org/abs/2303.07839
16. Ren, S., Nakagawa, H., Tsuchiya, T.: Combining Prompts with Examples to Enhance LLM-Based Requirement Elicitation. In: Proceedings of the 2024 IEEE 48th Annual Computers, Software, and Applications Conference (COMPSAC 2024), pp. 1376–1381. IEEE (2024).https://doi.org/10.1109/COMPSAC61105.2024.00181
17. Görer, B., Aydemir, F.B.: Generating Requirements Elicitation Interview Scripts with Large Language Models. In: 2023 IEEE 31st International Requirements Engineering Conference Workshops (REW), pp. 44–51. IEEE (2023).https://doi.org/10.1109/REW57809.2023.00015
18. Görer, B., Aydemir, F.B.: GPT-Powered Elicitation Interview Script Generator for Requirements Engineering Training. In: 32nd IEEE International Requirements Engineering Conference (RE 2024), pp. 372–379. IEEE (2024).https://doi.org/10.1109/RE59067.2024.00042
19. Korn, A., Gorsch, S., Vogelsang, A.: LLMREI: Automating Requirements Elicitation Interviews with LLMs. In: IEEE International Requirements Engineering Conference (RE 2025). IEEE (2025). Available at:https://dblp.dagstuhl.de/rec/conf/re/KornGV25.html
20. Razinskas, M.: Prompt engineering for facilitating requirement elicitation from multi-format inputs. In: Joint Proceedings of the BIR 2025 Workshops and Doctoral Consortium, CEUR Workshop Proceedings, vol. 4034, pp. 236–245. CEUR-WS.org, Aachen (2025). Available at:https://ceur-ws.org/Vol-4034/paper67.pdf

Anexos



Fig1-Prompt do contexto do sistema



Fig2-Prompt de técnica de entrevista



Fig3-Prompt da Técnica dos Seis Chapéus do Pensamento



Fig4-Prompt de documentação de requisitos estruturado



Fig5-Prompt de documentação de requisitos não estruturado



Tabela1-Resumo quantitativo por cenário



Tabela2-Avaliação individual



Tabela3-Avaliação Global

CÓDIGO: ET0945

AUTOR: MARIA EDUARDA PEREIRA MENDES

ORIENTADOR: LUIZ ALBERTO DA SILVA JUNIOR

TÍTULO: CONCEPÇÕES DE PROFESSORES/AS DE QUÍMICA DA CIDADE DO NATAL/RN SOBRE DIVERSIDADE DE GÊNERO E RAÇA

Resumo

Este trabalho analisa como professores/as de Química da educação básica de Natal/RN concebem e incorporam temas de diversidade, gênero e raça em suas práticas docentes . Parte-se do diagnóstico de que essas temáticas ainda ocupam lugar secundário no ensino de Química, em um contexto de formação insuficiente e currículo historicamente centrado em referências brancas e masculinas .Trata-se de uma pesquisa qualitativa, exploratória e descritiva, desenvolvida por meio de questionário eletrônico com questões abertas e fechadas, aplicado a docentes de Química da 1ª DIREC do Rio Grande do Norte . A análise considerou as respostas de 23 professores/as e foi conduzida com base na Análise de Conteúdo, com apoio de IA no agrupamento inicial das respostas .Os resultados indicam concepções heterogêneas, com predomínio de entendimentos associados à inclusão e respeito às diferenças, mas com lacunas significativas de repertório teórico e pedagógico . Uma parcela minoritária articulou diversidade à descolonização do pensamento científico, enquanto outras respostas revelaram desconhecimento da temática .Quanto ao uso de referências de cientistas negros/as, 12 docentes declararam nunca utilizá-las, 9 relataram uso raro e apenas 2 uso frequente . Conclui-se que o ensino de Química demanda abordagens mais contextualizadas, antirracistas e sensíveis às diferenças, sustentadas pelo fortalecimento da formação inicial e continuada de professores/as.

Palavras-chave: Ensino de química, diversidade, professores de química,inclusão

TITLE: PERCEPTIONS OF CHEMISTRY TEACHERS IN THE CITY OF NATAL, RIO GRANDE DO NORTE, REGARDING GENDER AND RACE DIVERSITY

Abstract

This study analyzes how chemistry teachers in K-12 education in Natal, Rio Grande do Norte, conceive of and incorporate themes of diversity, gender, and race into their teaching practices. It is based on the observation that these themes still play a secondary

role in chemistry education, within a context of insufficient teacher training and a curriculum historically centered on white and male references. This is a qualitative, exploratory, and descriptive study conducted using an online questionnaire with open-ended and closed-ended questions, administered to chemistry teachers in the 1st DIREC of Rio Grande do Norte. The analysis considered the responses of 23 teachers and was conducted using content analysis, with AI support for the initial grouping of responses. The results indicate heterogeneous conceptions, with a predominance of understandings associated with inclusion and respect for differences, but with significant gaps in theoretical and pedagogical knowledge. A minority linked diversity to the decolonization of scientific thought, while other responses revealed a lack of knowledge on the subject. Regarding the use of references to Black scientists, 12 teachers stated they never used them, 9 reported rare use, and only 2 reported frequent use. It is concluded that chemistry education requires more contextualized, anti-racist, and difference-sensitive approaches, supported by the strengthening of teachers' initial and continuing education.

Keywords: Chemistry education, diversity, chemistry teachers, inclusion

Introdução

A diversidade de gênero e raça ainda ocupa um lugar secundário no ensino de Química, apesar de a escola ser composta por sujeitos marcados por diferentes experiências sociais, culturais e identitárias. No campo da formação docente, estudos apontam que futuros professores de Química tendem a reconhecer a importância da inclusão, mas ainda apresentam uma compreensão restrita do tema, frequentemente associada apenas a deficiências, além de demonstrarem incertezas no repertório teórico e prático para traduzir o debate sobre diversidade em ações pedagógicas concretas (Naumann; Markic, 2025).

No ensino de Química, esse cenário se agrava quando a disciplina é tratada de forma conteudista, centrada na transmissão e na memorização de fórmulas. Essa perspectiva reforça visões de ciência como neutra, universal e descontextualizada (Siso Pavón; Sánchez Soto; Cuéllar Fernández, 2019), desconsiderando que o conhecimento científico é produzido em contextos sociais marcados por relações de poder e por processos históricos de exclusão (Karpudewan, 2024).

Além disso, o currículo tradicional de Química historicamente privilegia referências brancas e masculinas. Conforme discutido por (Ståhl; Hussénius, 2016) e por (Andersson, 2016) , esse ensino é concebido dentro de uma "caixa epistemológica" rígida. O consequente apagamento de mulheres, pessoas negras e indígenas não se reduz a uma simples lacuna de representação; trata-se de um elemento que, segundo (Howell et al., 2023), limita o senso de pertencimento dos estudantes, ao mesmo tempo em que perpetua a hegemonia eurocêntrica nos currículos de formação docente (Torres; Lima; Alves, 2025).

No que se refere à preparação docente, destacam-se relatos de formação insuficiente. Esse diagnóstico converge com o estudo de (Torres; Lima; Alves, 2025,) e com os

achados de (Naumann; Markic, 2025), que defendem a necessidade de reformular a formação inicial e continuada de professores de Química para integrar a diversidade de forma transversal ao currículo. Nesse sentido, investigar as concepções de professores/as de Química da cidade do Natal/RN sobre diversidade de gênero e raça torna-se relevante para compreender como essas temáticas são mobilizadas ou silenciadas no contexto escolar, bem como para problematizar limites formativos e defender práticas pedagógicas mais críticas, inclusivas e socialmente referenciadas.

Diante desse cenário, este artigo tem como objetivo geral analisar de que modo as temáticas de diversidade, gênero e raça são concebidas e incorporadas às concepções de professores/as de Química da educação básica da cidade do Natal/RN.

Metodologia

Este trabalho insere-se em uma pesquisa qualitativa, de abordagem exploratória e descritiva (Gil, 1999), desenvolvida no âmbito de um projeto de Iniciação Científica e vinculada ao plano de trabalho intitulado "Formação de professores de química para a diversidade: questões de gênero, história e cultura afro-brasileira e inclusão". Em sua fundamentação inicial, a investigação contou com uma etapa de revisão bibliográfica realizada nas bases de dados SciELO e Web of Science, na qual se utilizaram os descritores "Ensino de Química", "inclusão", "diversidade" e "professores de Química", combinados por operadores booleanos (AND/OR) para mapear a produção científica relevante sobre o tema.

Para este recorte específico, analisamos parte dos dados produzidos em campo a partir da aplicação de um questionário eletrônico estruturado via Google Forms, encaminhado pelo Sistema Eletrônico de Informações (SEI) a todas as escolas de ensino médio pertencentes à 1ª Diretoria Regional de Educação e Cultura (DIREC) do Estado do Rio Grande do Norte (RN). O instrumento foi constituído por questões abertas e fechadas voltadas a identificar o perfil dos participantes, bem como a mapear a frequência, os limites e as estratégias de articulação entre os conteúdos químicos e as temáticas de gênero, sexualidade, raça e diversidade no planejamento didático.

A análise ora apresentada centra-se nas respostas de 23 professores e professoras, sendo conduzida sob os pressupostos teóricos da Análise de Conteúdo (Bardin, 1977). Adicionalmente, o processamento dos dados qualitativos contou com o auxílio de ferramentas de Inteligência Artificial (IA), empregadas especificamente na fase de agrupamento inicial das respostas e na pré-categorização dos relatos dos participantes.

Resultados e Discussões

A análise dos dados produzidos junto a 23 professores/as de Química da cidade de Natal-RN possibilitou compreender de que modo as temáticas de diversidade, gênero e

raça são concebidas e incorporadas às práticas docentes no contexto local. Os resultados foram organizados em categorias analíticas que revelam, de um lado, lacunas na formação inicial e, de outro, concepções primárias sobre tais temáticas.

Educação para a diversidade

Investigou-se a compreensão dos participantes sobre o conceito de Educação para a Diversidade a partir da Questão: "O que você sabe ou imagina que seja educação para diversidade?". As respostas dos sujeitos foram agrupadas nas quatro categorias a seguir:

1) Inclusão e respeito às diferenças e minorias: Esta categoria agrega o maior volume de participantes. Para esses sujeitos, a educação para a diversidade é associada ao acolhimento de grupos historicamente marginalizados. Essa perspectiva é sintetizada pela definição trazida por P22, que a caracteriza como o ato de "respeitar a diversidade e incluir todos no contexto da sala de aula".

2) Diversidade cultural e descolonização do pensamento: Nesta categoria, que engloba uma parcela minoritária das respostas (4 sujeitos), esses participantes ultrapassam a ideia de mera tolerância social e articulam a diversidade a uma profunda crítica da própria ciência. Essa necessidade de desconstruir o eurocentrismo no ensino de Ciências encontra respaldo direto na literatura. Autores como (Gonçalves 2026) e (Veras, 2021) apontam que, para superar uma visão de ciência predominantemente européia, branca e masculina, é indispensável debater o racismo e a diversidade na formação de professores. No entanto, o estudo de (Torres, Lima e Alves 2025) sobre as licenciaturas em Ciências no Rio Grande do Norte revela que a temática étnico-racial ainda ocupa um lugar secundário nos currículos acadêmicos. Esse gargalo na formação inicial ajuda a compreender o porquê de visões críticas ainda serem uma exceção no grupo de docentes de Química pesquisado.

3) Aspectos didáticos e metodológicos: A terceira categoria reúne visões pautadas nos aspectos didáticos e metodológicos. Nesses relatos, a educação para a diversidade é pensada como a implementação de estratégias pedagógicas, práticas de ensino e organização do planejamento curricular, como defende P4: “Metodologias que incluam assustos relacionada a gênero e aborde temáticas contra a discriminação”.

4) Desconhecimento das temáticas: Por fim, a quarta categoria evidencia um expressivo desconhecimento da temática: “Ainda não parei para pensar nesse tema” (P18). Essa lacuna reforça os achados de Pia-Harmer e Anton (2024), demonstrando que a competência em diversidade não ocorre espontaneamente, exigindo um planejamento intencional e reflexivo na licenciatura para evitar que lacunas curriculares resultem em profissionais inseguros diante das demandas sociais da escola.

Diversidade de cientistas negros/as e outras minorias

Para identificar como os docentes percebem as questões étnico-raciais, foram feitas duas perguntas: “ao planejar minhas aulas eu utilizo a contribuição de químicos/as negros/as ou outros grupos marginalizados?” e “em caso positivo, indique exemplos desse uso”. Sobre a utilização de autores/as negros/as, 12 disseram nunca utilizar, 9 afirmaram usar raramente e apenas 2 apontaram utilizar frequentemente. Esse resultado representa um quadro já denunciado por autores do movimento negro, como Barbara Carine no

contexto do ensino de química, sobre o apagamento das contribuições de cientistas fora do pensamento colonial, branco e eurocentrado.

Nas respostas discursivas, foram identificados três eixos: neutralidade científica, autoria negra feminina e desconhecimento da temática. A visão de Neutralidade Científica foi identificada na resposta de P10: "Pra dizer a verdade, desconheço a etnia dos autores que eu sigo. Eu analiso o conteúdo científico sem preconceitos ou preferências fenotípicas dos autores". Esse posicionamento reflete como a neutralidade no ensino de Química ainda é algo comum na sala de aula, espaço em que a produção científica é concebida como uma área na qual não se trabalha com marcadores sociais de raça e gênero. Como alertam Gonçalves et al. 2026, essa pretensa neutralidade opera, na prática, como um mecanismo invisível que perpetua a hegemonia eurocêntrica, branca e masculina, sustentando a colonialidade do saber ao ignorar que a ciência é uma construção social cenário em que o professor apenas transmite o conteúdo, sem incentivar o senso crítico dos estudantes.

A autoria negra feminina se destacou na resposta de P13 ao citar a obra de Barbara Carine. A professora faz um trabalho de divulgação científica nas redes sociais e é uma das principais referências de Ensino de Química Antirracista no Brasil. Contudo, seu nome ser o único citado entre 23 professores reforça como essa temática ainda é emergente no ensino de química e reforça a necessidade de mais políticas públicas e formações continuadas para que professores e professoras de Química adotem práticas de ensino alinhadas com a diversidade e com as questões étnico-raciais.

Conclusão

Os resultados desta pesquisa evidenciaram que as concepções de professores/as de Química da educação básica sobre gênero e raça configuram-se de modo heterogêneo, combinando compreensões pautadas na inclusão e no respeito às diferenças com lacunas significativas de repertório teórico e pedagógico (Torres; Lima; Alves, 2025). Tendo em vista que a maioria dos participantes associa a educação à diversidade apenas ao acolhimento de grupos marginalizados, foram poucos os docentes que articularam essas discussões a uma crítica mais ampla ao eurocentrismo e à descolonização do pensamento científico (Gonçalves, 2026).As evidências reunidas reiteram a urgência de abordagens contextualizadas, antirracistas e sensíveis às diferenças, sustentadas pela valorização de cientistas de grupos marginalizados e pela problematização do caráter social do conhecimento (Andersson, 2016).

Referências

PIA HARMER, Sandra; ANTON, Michael. Using service learning to foster diversity competency of pre-service chemistry teachers at the University of Vienna. 2024. DOI:https://doi.org/10.4995/HEAd24.2024.17164. Acesso em: 17 jul. 2026

TORRES, Rusiane da Silva; LIMA, Izabel Cristina Leite de; ALVES, Sandra Maria Campos. A abordagem das questões étnico-raciais nos currículos das licenciaturas em Ciências da Natureza do IFRN. Educ. Form., v. 10, p. e15029, 1 dez. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.25053/redufor.v10.e15029. Acesso em: 15 jul. 2026.

VERAS, Renata et al. A inserção da educação para as relações étnico-raciais nos cursos de licenciatura da UFBA. New Trends in Qualitative Research, v. 7, 2021 Disponível em:https://publi.ludomedia.org/index.php/ntqr/article/download/320/323/608. Acesso em: 15 jul. 2026.

GONÇALVES, Fábio Peres et al. A PROBLEMATIZAÇÃO DO RACISMO NO ENSINO E NA FORMAÇÃO DE DOCENTES DE QUÍMICA. Química Nova, v. 49, 2026. Disponível em: https://doi.org/10.21577/0100-4042.20260015. Acesso em: 15 jul. 2026.

FAUSTINO, Gustavo Augusto Assis et al. Professores/as per(formando) gênero: corporeidades, hormônios e a Educação em Ciências/Química. Química Nova, v. 47, n. 5, p. 1-12, e-20240006, 2024. DOI: 10.21577/0100-4042.20240006. Disponível em:https://doi.org/10.21577/0100-4042.20240006. Acesso em: 15 jul. 2026.

HOWELL, Lesley A. et al. Highlighting the Contributions of Minoritized Chemists in the Chemistry Curriculum. Journal of Chemical Education, 17 out. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00771. Acesso em: 24 jul. 2026

HOLLÄNDER, Monika; MELLE, Insa. ChemDive – a classroom planning tool for infusing Universal Design for Learning. Chemistry Teacher International, 25 jul. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1515/cti-2022-0039. Acesso em: 17 jul. 2026.

EASA, Enas; BLONDER, Ron. The development of an instrument for measuring teachers' and students' beliefs about differentiated instruction and teaching in heterogeneous chemistry classrooms. Chemistry Teacher International, 11 jul. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1515/cti-2023-0005. Acesso em: 17 jul. 2026.

BLONDER, Ron; FELDMAN-MAGGOR, Yael. AI for chemistry teaching: responsible AI and ethical considerations. Chemistry Teacher International, 16 out. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1515/cti-2024-0014. Acesso em: 17 jul. 2026.

ANDERSSON, Kristina. Chemistry for whom? Gender awareness in teaching and learning chemistry. Cultural Studies of Science Education, v. 12, n. 2, p. 425-433, 19 nov. 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11422-016-9790-0. Acesso em: 25 jul. 2026.

SISO PAVÓN, Zenahir; SÁNCHEZ SOTO, Iván; CUÉLLAR FERNÁNDEZ, Luigi. Una experiencia de aprendizaje en formación continua de profesores de química fundamentada en naturaleza de la ciencia y tecnología. Góndola, enseñanza y aprendizaje de las ciencias, v. 14, n. 2, p. 229-252, 31 jul. 2019. Disponível em:https://doi.org/10.14483/23464712.13441. Acesso em: 28 jul. 2026.

HÜFNER, Sybille et al. Context-based science education to promote diversity-equity-inclusion – a systematic literature review on the understanding of context in science

education. Studies in Science Education, p. 1-41, 8 out. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1080/03057267.2025.2563946. Acesso em: 28 jul. 2026.

NAUMANN, Laura; MARKIC, Silvija. Enhancing Diversity and Inclusion in Science Teacher Education: Insights from a Diagnostic Study. Journal of Chemical Education, 16 out. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5c00776. Acesso em: 29 jul. 2026.

KARPUDEWAN, Mageswary. Uniting through green chemistry lab a inclusive, responsive pedagogical approach. Experiences from Malaysia. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 37, p. 101394, fev. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101394. Acesso em: 29 jul. 2026.

STÅHL, Marie; HUSSÉNIUS, Anita. Chemistry inside an epistemological community box! Discursive exclusions and inclusions in Swedish National tests in Chemistry. Cultural Studies of Science Education, v. 12, n. 2, p. 395-423, 15 abr. 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11422-016-9730-z. Acesso em: 29 jul. 2026.

CÓDIGO: ET0962

AUTOR: THALES CAUA PEREIRA DA SILVA

COAUTOR: LEVI NASCIMENTO DE LIMA

COAUTOR: FÁBIO DA SILVA NASCIMENTO

COAUTOR: POLIANE EVANGELISTA DE SOUSA

COAUTOR: DANIEL FELIPE DA SILVA

ORIENTADOR: BERGSON GUEDES BEZERRA

TÍTULO: BALANÇO DE ENERGIA E EVAPOTRANSPIRAÇÃO SOB AS CONDIÇÕES CLIMÁTICAS DA FLONA DE AÇU

Resumo

Este estudo avaliou o fechamento e o particionamento do balanço de energia, bem como a variabilidade sazonal da evapotranspiração (ET), em uma área de Caatinga localizada na Floresta Nacional de Açu (Flona de Açu), no semiárido do Rio Grande do Norte. Os componentes do balanço de energia foram obtidos a partir de medições micrometeorológicas e da técnica de covariância dos vórtices. Os resultados evidenciaram uma marcada sazonalidade climática, com forte concentração das chuvas durante a estação chuvosa e severa restrição hídrica no período seco. O saldo de radiação foi maior durante a estação chuvosa, enquanto o fechamento do balanço de energia, expresso pela razão EBR, variou entre 0,66 e 0,72, com o melhor desempenho observado na estação seca, possivelmente associado às condições mais turbulentas. O particionamento da energia apresentou forte variação sazonal. Durante a estação chuvosa, aproximadamente 49% do saldo de radiação foi convertido em fluxo de calor latente e apenas 18% em fluxo de calor sensível. Em contraste, durante a estação seca, 65% da energia disponível foi direcionada ao fluxo de calor sensível, enquanto apenas 5% foi convertido em calor latente. A evapotranspiração também apresentou elevada sazonalidade, com valores diários próximos a 3,0 mm durante o período chuvoso e praticamente nulos na estação seca. A ET acumulada durante o período de estudo foi de aproximadamente 535 mm. Os resultados demonstram que a disponibilidade hídrica exerce forte controle

Palavras-chave: Balanço de energia; Fluxos de calor; Caatinga; Estresse hídrico; Evapo

TITLE: Energy Balance and Evapotranspiration under the Climatic Conditions of the Açu National Forest

Abstract

This study evaluated the closure and partitioning of the surface energy balance, as well as the seasonal variability of evapotranspiration (ET), in a Caatinga area located in the Açu National Forest (Flona de Açu), in the semiarid region of Rio Grande do Norte, Brazil. The components of the energy balance were obtained from micrometeorological measurements and the eddy covariance technique. The results revealed a marked climatic seasonality, characterized by a strong concentration of rainfall during the rainy season and severe water limitation during the dry period. Net radiation was higher during the rainy season, whereas energy balance closure, expressed as the energy balance ratio (EBR), ranged from 0.66 to 0.72, with the best closure observed during the dry season, possibly associated with more turbulent atmospheric conditions. Energy partitioning exhibited strong seasonal variability. During the rainy season, approximately 49% of net radiation was converted into latent heat flux, whereas only 18% was allocated to sensible heat flux. In contrast, during the dry season, 65% of the available energy was partitioned into sensible heat flux, while only 5% was converted into latent heat flux. Evapotranspiration also showed pronounced seasonality, with daily values close to 3.0 mm during the rainy period and nearly zero during the dry season. Cumulative ET over the study period was approximately 535 mm. Overall, the results demonstrate that water availability exerts strong contr

Keywords: Energy balance; Heat fluxes; Caatinga; Water stress; Evapotranspiratio

Introdução

O balanço de energia (BE) conduz à fotossíntese, a evapotranspiração, os fluxos de calor sensível e latente, o armazenamento de energia na vegetação, o aquecimento do solo (Feng et al., 2017; Frank e Massman, 2023). Os fluxos de energia, em particular, constituem um componente chave e um fator determinante nos processos e funções do ecossistema (Silva et al., 2024). O fluxo de calor latente (LE) em particular, a partir do qual é derivada a evapotranspiração (ET), que é componente chave do ciclo hidrológico e do ciclo global do carbono (Silva et al., 2024).

Assim, o BE e o seu particionamento, ou seja, a distribuição da energia disponível (saldo de radiação menos o fluxo de calor no solo) nos diferentes processos biofísicos à superfície anteriormente mencionados, tem sido estudado nos mais variados ecossistemas, quer sejam naturais ou agrícolas, nas mais variadas zonas climáticas da Terra (Vanomark et al., 2018; Campos et al., 2019; Dare-Idowu et al., 2021; Cheng et al., 2022).

No entanto, estudos envolvendo o particionamento do balanço de energia são sempre necessários, haja vista que o é influenciado pelos tipos e pela fenologia das plantas que compõem o ecossistema, pela sazonalidade climática, pelas propriedades físicas do solo (Baldocchi et al., 1997; 2004; Hao et al., 2007; Bezerra et al 2015; Campos et al., 2019).

De acordo com Feng et al. (2017), as análises do particionamento do balanço de energia em ecossistemas terrestres bem como da ET são de grande de importância para além dos efeitos nas trocas regionais de energia e massa entre a superfície, biosfera e a atmosfera e para as mudanças climáticas: fornecem informações importantes preciosas para calibração/validação da modelagem regional na busca por melhora da destreza dos modelos conferindo-lhes maior confiabilidade. Em ecossistemas de florestas semiáridas, tais com o a Caatinga, a importância dessas análises reside na importância desses ambientes para o ciclo global do carbono (Mendes et al., 2020). E o balanço de energia é processo ecológico mais importante em análises das trocas de dióxido de carbono em ecossistemas terrestres.

Metodologia

O estudo será desenvolvido a partir do banco de dados coletados na Floresta Nacional de Açu (Flona de Açu), Assu-RN, localizada na mesorregião Oeste Potiguar (5,57ºS, 36,94ºW). Os dados utilizados já estão sendo coletados desde junho de 2023. Os referidos dados consistem nos componentes do balanço de energia (Equação abaixo).

$$Rn=LE+H+G$$

01

em que Rn é o saldo de radiação, medido com um saldo-radiômetro modelo CNR4 (Kipp & Zonen BV, Delft, The Netherlands), LE é o fluxo de calor latente, H é o fluxo de calor sensível e G é o fluxo de calor no solo. H e LE foram calculados com base nas observações de superfície fornecidas pelo sistema eddy covariance. Esses cálculos foram baseados na covariância entre os desvios em torno da média da velocidade vertical do vento (w') e da temperatura do ar (T'), para H e entre os desvios em torno da média da velocidade vertical do vento e da umidade específica (q'), para LE conforme as equações seguintes:

$$H=\rho \cdot cPw'T'$$

02

$$LE=\rho \cdot Lw'q'$$

03

em que é a densidade média do ar, cP é o calor específco a pressão constante e L é o calor latente de vaporização da água.

Os valores de ET foram derivados de LE dividindo-o pelo calor latente de vaporização da água. Os valores de T foram sendo medidos com uma sonda HMP155A (Vaisala Corporation, Helsinki, Finland), enquanto que os valores da umidade específica foi medida por um analisador de gases (LI-7500DS Open Path CO2/H2O Analyzer, LI-

COR, Inc., USA), enquanto que G foi observado utilizando duas placas de fluxo de calor no solo, modelo HFP01SC (Hukseflux Thermal Sensors, Delft, The Netherlands). Por sua vez, w está sendo medida utilizando um anemômetro sônico tridimensional modelo WindMaster (Gill Instruments Limited, UK). Os valores dos componentes do balanço de energia estão disponíveis em médias de meia-hora. Adicionalmente foi medida a temperatura do solo utilizando sondas de temperatura modelo 108 (Campbell Scientific Inc., USA).

O particionamento do balanço de energia será analisado determinando o percentual do Rn convertido em LE, H e G, em cada uma das estações e analisar os controles ambientais que estão controlando essas partições. Para análises dos controles ambientais tanto do particionamento do balanço de energia como da ET serão analisados os padrões da umidade do solo e os parâmetros de crescimento e desenvolvimento da Caatinga tais como índices de vegetação e índice de área foliar.

A caracterização da dinâmica da vegetação foi avaliada utilizando dados do Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (NDVI) e do Índice de Área Foliar (IAF). Os dados de NDVI foram obtidos do produto MOD13A2 (Collection 6) Terra Vegetation Indices, que disponibiliza dados compostos de índices de vegetação em intervalos de 16 dias, gerados a partir da seleção das observações de melhor qualidade dentro de cada período de composição, considerando fatores como as condições atmosféricas e a geometria de visada (Didan, 2015). Os dados de LAI foram obtidos do produto MCD15A3H (Collection 6) Terra + Aqua LAI, que fornece valores compostos em intervalos de quatro dias, derivados de observações realizadas por ambas as plataformas de satélite, com seleção das estimativas de melhor qualidade dentro de cada período de composição (Myneni et al., 2015).

Resultados e Discussões

O regime de precipitação na região da flona de Açu apresenta uma sazonalidade marcante. O total anual de precipitação é de 876,0 mm, distribuídos em 81 dias chuvosos. Durante a estação chuvosa, ocorre a maior concentração de pluviosidade, totalizando 693,0 mm em 55 dias. Em contraste, a estação seca registra apenas 66,7 mm de chuva em 10 dias, evidenciando um período de forte restrição hídrica.

A Radiação Global (Rg) é significativamente maior na estação seca (498,4 Wm^{-2}) do que na chuvosa (302,8 W m^{-2}), o que reflete a menor nebulosidade no período de estiagem. Embora a temperatura do ar (Tar) permaneça relativamente estável ao longo do ano (média de 28,2 ºC), a temperatura do solo (Tsolo) sofre variações consideráveis, atingindo 34,6 ºC na seca, comparado a 28,4 ºC na estação chuvosa. Essa discrepância, provavelmente, está associada a a maior cobertura do solo propiciado pela Caatinga durante a estação chuvosa em relação a estação seca, conforme evidencia o NDVI e o IAF (Tabela 1). Conforme relatado na literatura, durante a estação chuvosa, a temperatura do solo torna-se mais amena, devido a maior proteção propiciado Caatinga (Rodrigues et al., 2021). A escassez hídrica da região é indicada pelo Déficit de Pressão de Vapor (VPD), que indica a demanda evaporativa da atmosfera, é quase o dobro na seca (1,70 kPa) em relação à chuvosa (0,95 kPa).

A Tabela 2 apresenta um resumo dos componentes do balanço de energia observados durante o período experimental na Flona de Açu. O saldo de radiação (Rn), que representa a energia líquida disponível na superfície, foi, em média, maior durante a estação chuvosa (205,4 W m^{-2}) do que na estação seca (155,6 W m^{-2}). Embora essa diferença possa, à primeira vista, parecer inesperada, ela pode ser explicada, em parte, pelas variações sazonais do albedo. Durante a estação chuvosa, os valores mais baixos de albedo resultaram em uma menor fração da radiação solar sendo refletida pela superfície. Entretanto, a principal causa da redução do Rn durante a estação seca provavelmente esteve associada ao aumento das perdas radiativas de onda longa. Esse comportamento pode ser atribuído à maior temperatura da superfície do solo (Tsolo) observada nesse período, que favorece uma emissão mais intensa de radiação de onda longa. Além disso, a predominância de condições atmosféricas mais secas, evidenciada pelos valores mais elevados de déficit de pressão de vapor (VPD), provavelmente contribuiu para intensificar as perdas radiativas líquidas de onda longa e, consequentemente, reduzir a disponibilidade de energia na superfície durante a estação seca

Na Tabela 2 também é apresentado o fechamento do balanço de energia, expresso pela razão de fechamento energético (EBR), cujos valores variaram entre 0,66 e 0,72. Curiosamente, o melhor fechamento foi observado durante a estação seca, resultado que contrasta com o padrão geralmente reportado na literatura, segundo o qual períodos mais chuvosos tendem a estar associados a um melhor fechamento do balanço de energia (Campos et al., 2019).

Entretanto, pelo menos dois fatores podem ter contribuído para o melhor desempenho do sistema de covariância dos vórtices (EC) durante a estação seca. O primeiro está relacionado à redução do Rn em comparação com a estação chuvosa, o que pode ter influenciado a magnitude dos fluxos e, consequentemente, a relação entre os termos disponíveis e aqueles efetivamente medidos. Mais importante, contudo, foi provavelmente a maior intensidade da turbulência atmosférica durante o período seco, conforme indicado pelos maiores valores de velocidade de fricção (u*) durante a estação seca em relação a estação chuvosa, apresentados na Tabela 1. Condições mais turbulentas favorecem a eficiência do transporte vertical de calor e vapor d'água e, consequentemente, podem melhorar a capacidade do sistema EC de capturar os fluxos turbulentos, contribuindo para um fechamento mais satisfatório do balanço de energia e, assim, exercer um controle dominante sobre o fechamento do balanço de energia (Campos et al., 2019).

Ainda na Tabela 2, observa-se claramente uma acentuada variação sazonal na partição da energia líquida. Durante a estação chuvosa, a maior parcela do saldo de radiação (Rn), aproximadamente 50%, foi convertida em fluxo de calor latente (LE), enquanto apenas 18% foi direcionada ao fluxo de calor sensível (H). Em contraste, durante a estação seca, ocorreu uma inversão nesse padrão, com 65% do Rn sendo convertido em H e apenas 5% em LE. Na escala anual, as porções de Rn convertidas em H e LE foram praticamente equivalentes, com leve predominância de H que consumiu 35% da energia líquida frente a 31% convertida em LE. A fração do Rn destinada ao fluxo de calor no solo (G) foi inferior a 2,5% ao longo de todo o período, apresentando maior contribuição relativa durante a estação seca. Durante a estação chuvosa, por outro lado, G apresentou valores negativos, indicando um fluxo líquido de calor do solo em direção à superfície.

A equivalência entre H e LE na escala anual também tem sido observada em diferentes formações da Caatinga, incluindo áreas preservadas, com vegetação densa ou esparsa, em processo de regeneração e submetidas ao desmatamento (Silva et al., 2017; Campos et al., 2019; Santos e Silva et al., 2024; Carneiro et al., 2025). Esse comportamento, entretanto, não é exclusivo da Caatinga. Estudos realizados em ecossistemas desérticos, áridos e semiáridos em diferentes regiões do mundo também mostram que H tende a superar o LE durante grande parte do ano (Jia et al., 2016; Chen et al., 2019; Yue et al., 2019; Pan et al., 2022; Wang et al., 2023).

Ainda em relação a estação Chuvosa, a maior parte da energia disponível foi convertida LE (quase metade do Rn, conforme anteriormente comentado) é atribuído ocorre a maior disponibilidade de água e consequente intensificação da evapotranspiração (ET) conforme a Figura seguinte:

Nota-se que com o estabelecimento da estação chuvosa a ET permaneceu com variação diária em torno de 3,0 mm, enquanto que durante a estação seca foi quase nula. A ET da Caatinga acumulada durante o período de quase 535 mm.

Conclusão

O estudo evidenciou uma forte sazonalidade do balanço de energia e da evapotranspiração na Flona de Açu, associada principalmente às variações na disponibilidade hídrica.

O fechamento do balanço de energia variou entre 0,66 e 0,72, com o melhor desempenho observado durante a estação seca, possivelmente devido às condições mais turbulentas, indicadas pelos maiores valores de velocidade de fricção (u*). O particionamento da energia apresentou marcante variação sazonal. Durante a estação chuvosa, aproximadamente 50% do saldo de radiação foi convertido em fluxo de calor latente, enquanto apenas 18% foi destinado ao fluxo de calor sensível. Na estação seca, esse padrão foi invertido, com predominância de H, que representou cerca de 65% do Rn, enquanto apenas 5% foi convertido em LE. A evapotranspiração também apresentou forte sazonalidade, com valores diários próximos a 3,0 mm durante a estação chuvosa e praticamente nulos no período seco. Esses resultados demonstram que a disponibilidade hídrica exerce forte controle sobre a evapotranspiração e o particionamento da energia na Caatinga da Flona de Açu.

Referências

BALDOCCHI, D. D. et al. Seasonal variation of energy and water vapor exchange rates above and below a boreal jack pine stand. Journal of Geophysical Research:

Atmospheres, v. 102, n. D24, p. 28939–28951, 1997. DOI: https://doi.org/10.1029/96JD03325.

BALDOCCHI, D. D. et al. How plant functional-type, weather, seasonal drought, and soil physical properties alter water and energy fluxes of an oak-grass savanna and an annual grassland. Agricultural and Forest Meteorology, v. 123, n. 1–2, p. 13–39, 2004. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2003.11.006.

BEZERRA, B. G. et al. Surface energy exchange and evapotranspiration from cotton crop under full irrigation conditions in the Rio Grande do Norte State, Brazilian Semi-Arid. Bragantia, v. 74, n. 1, p. 120–128, 2015. DOI: https://doi.org/10.1590/1678-4499.0245.

CAMPOS, S. et al. Closure and partitioning of the energy balance in a preserved area of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Agricultural and Forest Meteorology, v. 271, p. 398–412, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2019.03.018.

CHEN, J. et al. Effects of changes in precipitation on energy and water balance in a Eurasian meadow steppe. Ecological Processes, v. 8, art. 17, 2019. DOI:https://doi.org/10.1186/s13717-019-0170-z.

CHENG, S. et al. Improved understanding of how catchment properties control hydrological partitioning through machine learning. Water Resources Research, v. 58, e2021WR031412, 2022. DOI:https://doi.org/10.1029/2021WR031412.

DARE-IDOWU, O. et al. Surface energy balance and flux partitioning of annual crops in southwestern France. Agricultural and Forest Meteorology, v. 308–309, 108529, 2021. DOI:https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2021.108529.

DIDAN, K. MOD13A2 MODIS/Terra vegetation indices 16-day L3 global 1 km SIN grid V006. NASA EOSDIS Land Processes DAAC, 2015. DOI: https://doi.org/10.5067/MODIS/MOD13A2.006.

FENG, Y. et al. Energy balance and partitioning in partial plastic mulched and non-mulched maize fields on the Loess Plateau of China. Agricultural Water Management, v. 191, p. 193–206, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.06.009.

FRANK, J. M. et al. A study of the role of seven historically significant fast-response hygrometers and sensor calibration on eddy covariance H_2O fluxes and surface energy balance closure. Agricultural and Forest Meteorology, v. 334, 109437, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2023.109437.

HAO, Y. et al. Seasonal and interannual variation in water vapor and energy exchange over a typical steppe in Inner Mongolia, China. Agricultural and Forest Meteorology, v. 146, n. 1–2, p. 57–69, 2007. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2007.05.005.

JIA, X. et al. Energy partitioning over a semi-arid shrubland in northern China. Hydrological Processes, v. 30, n. 6, p. 972–985, 2016. DOI:https://doi.org/10.1002/hyp.10685.

MENDES, K. R. et al. Seasonal variation in net ecosystem CO_2 exchange of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Scientific Reports, v. 10, 9454, 2020. DOI:https://doi.org/10.1038/s41598-020-66415-w.

MYNENI, R. et al. MCD15A3H MODIS/Terra+Aqua Leaf Area Index/FPAR 4-day L4 global 500 m SIN grid V006. NASA EOSDIS Land Processes DAAC, 2015. DOI: https://doi.org/10.5067/MODIS/MCD15A3H.006.

PAN, Y. et al. Characteristics of energy distribution in a desert ecosystem in Inner Mongolia, Northern China. Frontiers in Environmental Science, v. 10, 939782, 2022. DOI:https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.939782.

RODRIGUES, A. F. et al. Water balance of an Atlantic forest remnant under a prolonged drought period. Ciência e Agrotecnologia, v. 45, e008421, 2021. DOI:https://doi.org/10.1590/1413-7054202145008421.

SANTOS E SILVA, C. M. et al. Rainfall and rain pulse role on energy, water vapor and CO_2 exchanges in a tropical semiarid environment. Agricultural and Forest Meteorology, v. 345, 109829, 2024. DOI:https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2023.109829.

SILVA, P. F. et al. Seasonal patterns of carbon dioxide, water and energy fluxes over the Caatinga and grassland in the semi-arid region of Brazil. Journal of Arid Environments, v. 147, p. 71–82, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2017.09.003.

SILVA, D. J. F. et al. Analysis of surface radiation fluxes and environmental variables over Caatinga vegetation with different densities. Journal of Arid Environments, v. 222, 105163, 2024. DOI:https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2024.105163.

TINÔCO, I. C. M. et al. Characterization of rainfall patterns in the Semiarid Brazil. Anuário do Instituto de Geociências, v. 41, n. 2, p. 397–409, 2018. DOI: https://doi.org/10.11137/2018_2_397_409.

VANOMARK, G. M. M. S. et al. Energy balance partitioning and evapotranspiration from irrigated muskmelon under semi-arid conditions. Bragantia, v. 77, n. 1, p. 168–180, 2018. DOI: https://doi.org/10.1590/1678-4499.2016453.

WANG, Y. et al. Seasonal variations and drivers of energy fluxes and partitioning along an aridity gradient in temperate grasslands of Northern China. Agricultural and Forest Meteorology, v. 342, 109736, 2023. DOI:https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2023.109736

Anexos



Figura 1. Valores diários da ET e da Precipitação observados durante o período de estudo na Flona de Açu



Balanço de energia observado durante o período de estudo na Flona de Açu



Tabela 1. Dados meteorológicos observados durante o período de estudo na Flona de Açu

CÓDIGO: ET0975

AUTOR: EMANUEL BATISTA LOPES

ORIENTADOR: ADERSON FARIAS DO NASCIMENTO

TÍTULO: Investigação de metodologias de Geometria de Distância para relocalização de sismicidade no NE do Brasil

Resumo

O trabalho investiga metodologias baseadas no Problema de Geometria de Distância (DGP) para a relocalização de aglomerados sísmicos, com foco nos algoritmos HADES e HADES-R. A abordagem utiliza tempos diferenciais de chegada das ondas P e S para estimar distâncias relativas entre eventos sísmicos, reduzindo os efeitos das incertezas associadas ao tempo de origem e às variações de velocidade. O estudo apresenta a fundamentação físico-matemática da metodologia e discute sua aplicação em redes sísmicas com baixa cobertura de estações. Os resultados da revisão teórica indicam potencial para a reanálise de dados sismológicos históricos e para o refinamento da geometria de enxames sísmicos, permitindo identificar alinhamentos de falhas e estruturas anteriormente mascarados pelas incertezas das localizações absolutas. No contexto da geofísica marinha, o HADES-R apresenta potencial para caracterizar sismicidade offshore utilizando apenas um evento de referência bem localizado, podendo reduzir a necessidade de redes densas de estações. Como perspectiva futura, propõe-se a implementação dos algoritmos em Python, utilizando dados sintéticos e posteriormente catálogos de sismicidade offshore da margem continental brasileira e de regiões com baixa densidade de estações.

Palavras-chave: Geometria de Distância; DGP; Relocalização sísmica; Ondas P e S.

TITLE: Investigation of Distance Geometry methodologies for seismicity relocation in Northeastern Brazil

Abstract

This work investigates methodologies based on the Distance Geometry Problem (DGP) for the relocation of seismic clusters, focusing on the HADES and HADES-R algorithms. The approach uses differential arrival times of P and S waves to estimate relative distances between seismic events, reducing the effects of uncertainties associated with origin time and velocity variations. The study presents the physical-mathematical foundation of the methodology and discusses its application in seismic networks with low station coverage. The results of the theoretical review indicate

potential for the reanalysis of historical seismological data and for refining the geometry of seismic swarms, allowing the identification of fault alignments and structures previously masked by uncertainties in absolute locations. In the context of marine geophysics, HADES-R shows potential for characterizing offshore seismicity using only one well-located reference event, potentially reducing the need for dense station networks. As a future perspective, the implementation of the algorithms in Python is proposed, using synthetic data and subsequently offshore seismicity catalogs from the Brazilian continental margin and regions with low station density.

Keywords: Distance Geometry; DGP; Seismic relocation; P and S waves.

Introdução

Na sismologia, a localização hipocentral - latitude, longitude, profundidade (z) e tempo de origem ($t0$) - é fundamental no mapeamento de planos de falhas e para o entendimento da sismotectônica de uma região (Grigoli et al., 2021). Em arranjos assimétricos, onde se tem sensores em apenas um dos lados de uma costa ou de um poço (ou em áreas Offshore, onde existe a dependência de estações terrestres), o tempo de chegada das ondas compressionais (P) e das ondas cisalhantes (S) acaba sofrendo com altas incertezas (Grigoli et al., 2021; Tuinstra et al., 2024). Além disso, variações na profundidade do hipocentro (z) e no tempo de origem ($t0$), acabam gerando efeitos semelhantes no tempo de percurso calculado, o que cria uma não-unicidade (uma ambiguidade matemática) na solução do problema inverso (Grigoli et al., 2021). Isso gera um aumento na dispersão do hipocentro (principalmente no eixo z), encobrindo a real geometria das estruturas tectônicas ativas.

A determinação e localização de eventos sísmicos é fundamental na sismologia e crucial no entendimento dos processos de rupturas e para a gestão de riscos associados tanto à sismicidade natural quanto à induzida por atividades industriais.

Esse processo evoluiu de técnicas geométricas clássicas e manuais, para algoritmos computacionais modernos focados em superar as limitações atuais, como as limitações de redes de monitoramento esparsas. Diante disso, as metodologias baseadas no Problema de Geometria de Distância (DGP) representam uma solução promissora. A princípio, o DGP constitui um problema matemático - amplamente consolidado pela bioquímica e biologia estrutural para adeterminação de estruturas moleculares - cujo objetivo é reconstruir as coordenadas de um conjunto de pontos conhecendo-se apenas as distâncias mútuas entre alguns pares desses pontos (Liberti et al., 2014). Na sismologia, o método converte os tempos de percurso diferenciais de ondas P e S em distâncias relativas entre pares de eventos sísmicos (Grigoli et al., 2021). Trabalhos recentes evidenciaram que algoritmos baseados em DGP, como o HADES (eartHquake locAtion via Distance gEometry Solvers) (Grigoli et al., 2021), e sua versão aprimorada HADES-R (Tuinstra et al., 2024), demonstraram ser altamente eficientes no imageamento de sismicidade agrupada (clusters) a partir de redes com poucas estações ou
configurações com uma única estação em poço (single-borehole) (Grigoli et al., 2021; Tuinstra et al., 2024). Dessa forma, o objetivo deste projeto foi explorar as metodologias DGP, com foco nos algoritmos HADES e HADES-R, para a relocalização de aglomerados sísmicos, contribuindo para o avanço no monitoramento de sequências sísmicas em ambientes geométrica e operacionalmente desafiadores.

Metodologia

A primeira etapa consistiu em uma revisão bibliográfica sobre o problema inverso da localização sísmica e metodologias de relocalização relativa. Foram analisados os fundamentos da propagação de ondas P e S e as ambiguidades na estimativa do hipocentro (Pujol, 2004), com foco nas formulações baseadas no Problema da Geometria de Distâncias (DGP), desde o HADES (Grigoli et al., 2021) até o HADES-R (Tuinstra et al., 2024). A estimativa das distâncias interevento baseia-se na aproximação de campo distante (far-field approximation). Para um par de eventos a e b registrados por uma estação s, a distância interevento é obtida pela Lei dos Cossenos (1). Quando a dimensão do aglomerado é menor que a distância à estação, os raios de propagação são aproximadamente paralelos, permitindo simplificar a expressão (2). Relacionando distância e tempo de trânsito pela velocidade média de propagação, obtém-se a distância interevento a partir do tempo diferencial (3). Considerando as fases P e S registradas na mesma estação e um meio homogêneo, com velocidades constantes VPV_P e VSV_S, as diferenças entre seus tempos de percurso permitem eliminar a contribuição do tempo de origem e estimar a distância relativa entre os eventos (4). Essa estimativa depende da hipótese de um aglomerado suficientemente pequeno em relação à distância até a estação. Quando N estações registram o mesmo par de eventos, as estimativas individuais são combinadas por média ou mediana para preencher a Matriz de Distâncias Euclidianas (EDM) (5). Essa formulação reduz a dependência do tempo de origem absoluto e atenua a sensibilidade a anomalias de velocidade de grande escala (Grigoli et al., 2021), mas não elimina incertezas associadas à identificação das fases, velocidades de propagação, ruídos, heterogeneidades do meio e geometria da rede. A partir das distâncias relativas, constrói-se um grafo de distância representado por uma EDM incompleta e ruidosa (Liberti et al., 2014; Grigoli et al., 2021). O HADES utiliza essa matriz para determinar o arranjo tridimensional (x, y, z) que minimiza o resíduo entre distâncias calculadas e observadas. A versão original requer, no mínimo, quatro eventos de referência (master events) absolutamente localizados, enquanto o HADES-R permite reconstruir a geometria relativa com apenas um evento de referência (Grigoli et al., 2021; Tuinstra et al., 2024). Apesar da menor necessidade de informação prévia, o HADES-R depende da identificação das fases P e S, de um modelo de velocidade homogêneo e da estimativa da largura do aglomerado. Em redes muito esparsas ou configurações com uma única estação em poço, a orientação pode permanecer parcialmente ambígua. O método estima as distâncias relativas, ajusta a geometria dos eventos e otimiza sua orientação espacial. Os métodos de dupla diferença (double-difference) também utilizam informações relativas entre eventos, mas apresentam formulação distinta da baseada no DGP. No HADES e HADES-R, diferenças nos tempos P e S são convertidas em distâncias interevento, organizadas em uma matriz e utilizadas na reconstrução geométrica. A principal distinção está, portanto, no uso explícito da geometria das distâncias como etapa da localização relativa, permitindo contextualizar as características e possibilidades dos métodos baseados em DGP em diferentes configurações de monitoramento sísmico.

Resultados e Discussões

A fundamentação teórica dos algoritmos baseados no DGP, como o HADES e o HADES-R, indica um potencial para o reprocessamento de dados sismológicos legados. Frequentemente catálogos e sismogramas antigos de sequência sísmicas, registrados por redes continentais esparsas ou pela instrumentação limitada da época, apresentam grande incerteza com relação a profundidade hipocentral (z) eao acoplamento com o tempo de origem (t0).
Tabela 1 (anexo)
Com base na literatura estudada, a aplicação da abordagem por tempos diferenciais interevento possibilita o reprocessamento desses acervos quando disponíveis registros ou tempos de chegada das fases sísmicas, sem a necessidade de instalação de novos sensores ou de reaquisição de dados em campo. Ao transformar as diferenças de tempo de chegada das fases P e S em distâncias relativas, é possível refinar a geometria de enxames sísmicos antigos, revelando alinhamentos de falhas e estruturas que antes estavam mascaradas pelo espalhamento artificial das localizações absolutas originais.
No âmbito da geofísica marinha, o estudo da sismicidade offshore se depara com limitações logísticas e operacionais significativas. Devido a isso, o monitoramento de margens continentais e bacias de sedimentação frequentemente dependem de poucas estações em terra ou de arranjos extremamente esparsos (An et al., 2024).
Os resultados apresentados na literatura indicam o potencial dos métodos HADES e HADES-R para a localização relativa de aglomerados sísmicos em configurações de redes esparsas. Entretanto, esses resultados foram obtidos em contextos específicos e não constituem uma validação direta da sismicidade no Nordeste brasileiro (Tuinstra et al., 2024).
Dessa forma, a aplicação dos métodos ao Nordeste brasileiro deve ser considerada uma perspectiva de pesquisa. Sua viabilidade deverá ser avaliada posteriormente a partir de dados sintéticos e, posteriormente, em registros regionais.
Em ambientes offshore, os métodos poderiam complementar estratégias de monitoramento em redes esparsas. Entretanto, qualquer redução efetiva da necessidade de estações ou de equipamentos de monitoramento dependeria de estudos específicos de resolução, incerteza e comparação com redes de referência.
A aplicação dos métodos HADES e HADES-R depende de hipóteses relacionadas à propagação das ondas sísmicas e à distribuição espacial dos eventos e das estações. Entre essas hipóteses está a utilização de um modelo de velocidade homogêneo, com velocidades VP e VS representativas para as fases P e S, respectivamente. Também é necessária a identificação dos tempos de chegada dessas fases nos registros sísmicos.
A estimativa das distâncias interevento também pressupõe que o aglomerado sísmico possua dimensões suficientemente pequenas em relação a distância até as estações, permitindo a aproximação de raios de propagação aproximadamente paralelos. Além disso, a qualidade da geometria construída depende da distribuição espacial das estações e da qualidade dos tempos de chegada utilizados.
Consequentemente, as incertezas associadas aos métodos podem estar relacionadas aos erros de identificação dos tempos de chegada, às simplificações dos modelos de velocidade, à heterogeneidade do meio e à geometria de rede. Em configurações muito esparsas, também pode existir ambiguidade na orientação do aglomerado sísmico.

Conclusão

O estudo teórico realizado durante este trabalho permitiu compreender o papel da Geometria de Distância como uma abordagem matemática consistente para a resolução do problema inverso da localização sísmica em redes de monitoramento severamente restritas.

A revisão bibliográfica evidenciou que as metodologias de relocalização relativas baseadas em DGP (HADES e HADES-R) podem reduzir a influência de algumas limitações associadas à fraca cobertura azimutal e ao acoplamento entre a profundidade e o tempo de origem. A combinação dos tempos diferenciais de ondas P e S pode favorecer a estabilidade necessária para a reconstrução da geometria 3D de aglomerados sísmicos com número reduzido de receptores.

Dessa forma, como perspectiva futura e continuidade da pesquisa, recomenda-se a implementação e execução dos algoritmos em linguagem Python utilizando um conjunto de dados sintéticos para dimensionar os limites de tolerância a ruídos nas identificações das fases, e a aplicação prática da metodologia em catálogos de sismicidade offshore da margem continental brasileira e em áreas com baixa densidade de estações, como no Nordeste Brasileiro, visando à reanálise de dados legados e ao mapeamento de falhas ativas em cenários geométrica e operacionalmente desafiadores.

Referências

AN, L.; GRIGOLI, F.; ENESCU, B.; BUTTINELLI, M.; ANSELMI, M.; MOLINARI, I.; ITO, Y. Offshore fault geometry revealed from earthquake locations using new state-of-art techniques: the case of the 2022 Adriatic Sea earthquake sequence. Seismological Research Letters, v. 95, p. 2779–2790, 2024. DOI: 10.1785/0220230264

GRIGOLI, F.; ELLSWORTH, W. L.; ZHANG, M.; MOUSAVI, M.; CESCA, S.; SATRIANO, C.; BEROZA, G. C.; WIEMER, S. Relative earthquake location procedure for clustered seismicity with a single station. Geophysical Journal International, v. 225, n. 1, p. 608–626, 2021. DOI: 10.1093/gji/ggaa607.

LIBERTI, L.; LAVOR, C.; MACULAN, N.; MUCHERINO, A. Euclidean distance geometry and applications. SIAM Review, v. 56, n. 1, p. 3–69, 2014.

PUJOL, J. Earthquake location tutorial: graphical approach and approximate epicentral location techniques. Seismological Research Letters, v. 75, n. 1, p. 63–74, 2004. DOI: 10.1785/gssrl.75.1.63.

TUINSTRA, K.; GRIGOLI, F.; LANZA, F.; RINALDI, A. P.; FICHTNER, A.; WIEMER, S. Locating clustered seismicity using distance geometry solvers: applications for sparse and single-borehole DAS networks. Geophysical Journal International, v. 238, n. 2, p. 661–680, 2024. DOI: 10.1093/gji/ggae168.

Anexos





Tabela



Tabela

CÓDIGO: ET0976

AUTOR: LETICIA STHEFANNY NOBREGA DA COSTA

ORIENTADOR: PABLO BORGES DE AMORIM

TÍTULO: Síntese e análise de informações climáticas no Brasil: tendências observadas, projeções e aplicações para apoio à tomada de decisão

Resumo

Este trabalho teve como objetivo sistematizar e analisar evidências de mudanças climáticas observadas e projetadas no Brasil, considerando diferentes variáveis climáticas e macrorregiões brasileiras. Para isso, foi realizada uma revisão de artigos científicos, com organização e classificação das evidências quanto à significância estatística, coerência espacial e direção das tendências. Também foram analisados dados climáticos utilizando as linguagens R e Python, com elaboração de gráficos e mapas temáticos. Os resultados indicaram maior consistência nas evidências de aumento da temperatura média do ar e dos eventos de calor extremo, enquanto os eventos de frio extremo apresentaram tendência de redução. Foram ainda identificadas evidências muito altas relacionadas à temperatura média do oceano, à acidez oceânica e ao nível relativo do mar. Em relação à precipitação, secas e inundações, observou-se maior heterogeneidade espacial entre as macrorregiões brasileiras. Dessa forma, a sistematização das informações e a representação por meio de gráficos e mapas contribuíram para identificar padrões, convergências e divergências nas evidências de mudanças climáticas no Brasil, favorecendo a organização e a aplicação dessas informações na avaliação e gestão de riscos climáticos.

Palavras-chave: Mudanças climáticas; Brasil; Tendências; Variabilidade climática.

TITLE: Synthesis and Analysis of Climate Information in Brazil: Observed Trends, Projections, and Applications to Support Decision-Making.

Abstract

This study aimed to systematize and analyze evidence of observed and projected climate change in Brazil, considering different climate variables and Brazilian macro-regions. A review of scientific articles was conducted, with the information organized and classified according to statistical significance, spatial consistency, and trend direction. Climate data were also analyzed using the R and Python programming languages, with

the development of graphs and thematic maps. The results indicated greater consistency in the evidence of increasing mean air temperature and extreme heat events, while extreme cold events showed a decreasing trend. Very high evidence was also identified regarding mean ocean temperature, ocean acidity, and relative sea level. In contrast, precipitation, droughts, and floods showed greater spatial heterogeneity among the Brazilian macro-regions. Therefore, the systematization of information and its representation through graphs and maps contributed to identifying patterns, convergences, and divergences in the evidence of climate change in Brazil, supporting the organization and application of this information for climate risk assessment and management.

Keywords: Climate change; Brazil; trends; climate variability.

Introdução

O aumento na intensificação dos impactos associados às mudanças climáticas tem aumentado a necessidade de informações climáticas confiáveis para o planejamento e à tomada de decisão. A compreensão das mudanças climáticas em diferentes escalas é fundamental para avaliar seus possíveis impactos e riscos, uma vez que os sinais identificados em escala global podem apresentar diferentes características quando analisados em escalas regional e local (DOBLAS-REYES et al., 2021). Nesse sentido, informações climáticas consistentes constituem uma importante base para a avaliação de impactos e riscos associados às mudanças do clima (RANASINGHE et al., 2021).

No Brasil, diversos estudos têm investigado os comportamentos climáticos observados e as projeções futuras, abrangendo diferentes variáveis, períodos, regiões e abordagens metodológicas. Entretanto, essas informações encontram-se dispersas na literatura científica e apresentam diferenças quanto aos métodos de análise, às escalas espacial e temporal e aos critérios de avaliação, dificultando a comparação e a integração dos resultados. Além disso, a disponibilidade de dados climáticos, por si só, não garante sua utilização efetiva no processo de tomada de decisão, sendo necessário considerar a forma como essas informações são organizadas, comunicadas e utilizadas (FINDLATER et al., 2021; HEWITT; STONE; TAIT et al., 2017).

Nesse contexto, aspectos relacionados à usabilidade e à comunicação das informações climáticas tornam-se relevantes para ampliar sua aplicação em diferentes contextos de decisão (JEBEILE; ROUSSOS, 2023). A utilização de produtos visuais, como mapas e outras formas de representação gráfica, pode contribuir para facilitar a interpretação e a comunicação de informações relacionadas às mudanças climáticas, tornando os resultados científicos mais acessíveis e úteis aos usuários (TERRADO et al., 2022).

Metodologia

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado por meio de uma síntese estruturada da literatura científica sobre mudanças climáticas observadas e projetadas no Brasil, adaptando a abordagem metodológica proposta pelo Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC). A análise foi direcionada a sete Fatores de Impacto Climático (FICs), também denominados Climate Impact-Drivers (CIDs), relacionados à ocorrência de desastres: seca agrícola e ecológica, inundação costeira, calor extremo, precipitação extrema e inundação pluvial, seca hidrológica, inundação fluvial e ventos severos.

2.1 Revisão e sistematização da literatura

Foi realizada uma busca bibliográfica nas bases Scopus e Web of Science, considerando publicações disponíveis até o ano de 2025. Para a identificação de estudos sobre mudanças climáticas observadas, foram utilizadas combinações de termos relacionados a tendências, observações, climatologia e mudanças climáticas, associadas aos principais fenômenos de interesse e aos termos "Brazil" e "South America". Para os estudos sobre mudanças projetadas, foram utilizados termos relacionados a projeções, futuro, modelos climáticos, CMIP e cenários. Também foram consideradas fontes técnico científicas de instituições oficiais, incluindo produtos de normais climatológicas do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), o relatório da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) e a plataforma IPCC WGI Interactive Atlas. Com o objetivo de reduzir possíveis vieses relacionados à distribuição desigual de estudos entre as regiões brasileiras, foram considerados apenas trabalhos com abrangência nacional ou que apresentassem resultados para todo o território brasileiro. Estudos restritos a estados, municípios ou áreas específicas não foram incluídos.

2.2 Classificação e atribuição da evidência

Os resultados dos estudos selecionados foram organizados para as cinco macrorregiões brasileiras: Norte, Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul. Para cada combinação entre macrorregião e FIC, foi atribuída uma pontuação entre −1,0 e +1,0, representando, respectivamente, evidências de redução ou aumento do fenômeno climático. A magnitude da pontuação foi definida considerando a significância estatística, a coerência espacial dos resultados dentro da macrorregião e a concordância entre as fontes. Foram estabelecidas seis classes de evidência: muito alta (±1,0), alta (±0,8), média (±0,6), baixa (±0,4), muito baixa (±0,2) e ausência de evidência (0). A classificação considerou a proporção de estações, pontos de grade ou modelos climáticos que apresentaram tendências significativas ou concordantes, além da consistência espacial e da presença de sinais consistentes ou divergentes. A pontuação de cada fonte foi revisada com base nesses critérios antes da etapa de agregação.

2.3 Organização e análise dos resultados

Após a classificação das evidências, as informações foram organizadas de acordo com os FICs e as cinco macrorregiões brasileiras, permitindo a comparação entre mudanças observadas e projetadas. Para cada combinação entre FIC e macrorregião, as pontuações atribuídas às diferentes fontes foram agregadas por meio de uma média aritmética simples, resultando em indicadores sintéticos para as mudanças observadas e projetadas. A partir desses indicadores, foram analisados os padrões regionais, a direção predominante das mudanças e a robustez das evidências disponíveis para cada FIC.

Resultados e Discussões

3.1 Distribuição dos estudos por categoria climática

A análise da quantidade de estudos por categoria CID mostrou maior concentração nas categorias de precipitação média, com 16 estudos, seguida por calor extremo, com 12 estudos. Enquanto categorias como temperatura média do ar, seca hidrológica e seca agrícola e ecológica também apresentaram número expressivo de estudos, enquanto fenômenos como erosão costeira, inundação costeira e ondas de calor marinhas apresentaram menor quantidade de trabalhos.

3.2 Distribuição dos scores de evidência

Os resultados dos scores médios evidenciam padrões distintos entre as categorias climáticas e as macrorregiões brasileiras, com diferenças tanto na intensidade quanto na direção das tendências. Valores positivos representam evidências de aumento da variável analisada, enquanto valores negativos indicam evidências de redução, sendo a magnitude do score relacionada ao nível de evidência identificado.

Entre os resultados mais consistentes, destaca-se a categoria temperatura média do ar, que apresentou scores positivos elevados em todas as macrorregiões, variando de 0,82 no Sul a 0,93 no Nordeste e Sudeste. Esse resultado indica evidência alta de aumento da temperatura média do ar em todo o território analisado. Da mesma forma, a categoria de calor extremo apresentou scores entre 0,83 e 0,93, indicando evidência alta a muito alta de aumento desses eventos. Em contraste, a categoria cold spell apresentou valores negativos entre −0,80 e −0,90, indicando evidência alta a muito alta de redução desses eventos em todas as macrorregiões.

Outro resultado bastante consistente foi observado para temperatura média do oceano, acidez oceânica e nível relativo do mar, que apresentaram scores próximos ou iguais a 1,0 nas regiões com dados disponíveis. Esses valores representam evidências muito altas segundo o sistema de classificação adotado, associado à presença de tendências consistentes e estatisticamente significativas.

3.3 Variabilidade das precipitações e secas

Diferentemente das variáveis de temperatura, as categorias relacionadas à precipitação apresentaram maior heterogeneidade espacial. Para precipitação média, os scores variaram de −0,62 no Nordeste a 0,54 no Sul, enquanto o Sudeste apresentou score próximo de zero. Esse resultado indica que não existe um único padrão de mudança para a precipitação média em todo o território brasileiro. O Nordeste apresentou predominância de sinal negativo, enquanto o Sul apresentou tendência positiva.

Um comportamento semelhante foi observado para a seca hidrológica. Os scores foram positivos no Norte, Nordeste, Centro-Oeste e Sudeste, atingindo 0,80 no Nordeste, enquanto o Sul apresentou valor negativo de −0,33. Esse contraste demonstra que os

sinais associados às secas não são espacialmente uniformes. Para a seca agrícola e ecológica, os valores também apresentaram diferenças entre as regiões, variando de −0,30 no Sul a 0,77 no Nordeste.

3.4 Inundações, eventos extremos e costeiros

Os resultados para inundação fluvial apresentaram uma das maiores diferenças espaciais. Enquanto Norte e Sudeste apresentaram scores positivos de 0,67, o Sul apresentou 0,80, o Nordeste apresentou −0,87 e o Centro-Oeste ficou próximo da ausência de evidência, com −0,07. Esse resultado demonstra que os sinais encontrados na literatura podem variar consideravelmente entre as macrorregiões, reforçando a importância de considerar a escala espacial na síntese das evidências. A própria literatura analisada apresenta situações de concordância e contradição entre alterações observadas e projeções de vazão, incluindo redução significativa no Sudeste e ausência de tendência clara em outras regiões. Para ondas de calor marinhas, os maiores scores foram observados no Sudeste e Sul, ambos próximos de 0,95, enquanto Norte e Nordeste apresentaram valores de 0,40. A literatura analisada também apresenta evidências de aumento desses eventos, particularmente nas regiões Sudeste e Sul.

3.5 Presença de sinais opostos

A análise da presença de sinais opostos complementam os resultados dos scores, permitindo identificar categorias nas quais os estudos apresentam maior divergência. Os maiores valores foram observados para erosão costeira, inundação fluvial e tempestades de vento severas, dependendo da macrorregião. Em contraste, categorias como nível relativo do mar, temperatura média do oceano e temperatura média do ar apresentam elevada consistência dos sinais, com pouca ou nenhuma indicação de padrões opostos. Isso reforça que algumas variáveis apresentam evidências mais robustas e espacialmente coerentes, enquanto outras possuem maior heterogeneidade entre os estudos.

3.6 Síntese dos resultados

De maneira geral, os resultados indicam uma maior consistência das evidências relacionadas ao aumento das temperaturas e aos fenômenos associados ao aquecimento, enquanto variáveis relacionadas à precipitação, secas e inundações apresentam maior heterogeneidade espacial. Os mapas e gráficos permitem observar que a intensidade e a direção dos sinais não são uniformes em todo o Brasil. Dessa forma, a sistematização dos estudos demonstra a importância de considerar diferenças regionais, períodos analisados, bases de dados, métodos estatísticos e escalas espaciais ao interpretar as evidências de mudanças climáticas.

Conclusão

Os resultados obtidos permitiram sistematizar e analisar evidências de mudanças climáticas no Brasil a partir da literatura científica, considerando diferentes variáveis climáticas e macrorregiões. A classificação dos estudos por meio dos scores possibilitou identificar a intensidade e a direção das evidências, permitindo uma comparação mais

integrada dos resultados encontrados na literatura. De modo geral, foram observadas evidências mais consistentes de aumento da temperatura média do ar e de eventos de calor extremo, acompanhadas por evidências de redução de eventos de frio extremo. Em contraste, variáveis relacionadas à precipitação, secas e inundações apresentaram maior variabilidade entre as macrorregiões, indicando que os sinais de mudança não são uniformes em todo o território brasileiro. A organização dos resultados em gráficos e mapas permitiu identificar padrões espaciais, convergências e divergências entre os estudos analisados. Dessa forma, o trabalho contribui para tornar as informações climáticas disponíveis na literatura mais organizadas, comparáveis e acessíveis, favorecendo sua interpretação e seu potencial uso na avaliação e gestão de riscos climáticos. Por fim, os resultados reforçam a importância da sistematização de evidências científicas e da produção de informações climáticas de fácil interpretação para apoiar estudos futuros e processos de planejamento e tomada de decisão relacionados às mudanças climáticas no Brasil.

Referências

DOBLAS-REYES, F. J. et al. Linking global to regional climate change. In: MASSON-DELMOTTE, V. et al. (ed.). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2021. p. 1363–1512.

FINDLATER, K.; WEBBER, S.; KANDLIKAR, M.; DONNER, S. Climate services promise better decisions but mainly focus on better data. Nature Climate Change, v. 11, p. 731–737, 2021.

HEWITT, C. D.; STONE, R. C.; TAIT, A. B. Improving the use of climate information in decision-making. Nature Climate Change, v. 7, p. 614–616, 2017.

JEBEILE, J.; ROUSSOS, J. Usability of climate information: Toward a new scientific framework. WIREs Climate Change, v. 14, n. 5, e833, 2023.

RANASINGHE, R. et al. Climate change information for regional impact and for risk assessment. In: MASSON-DELMOTTE, V. et al. (ed.). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2021. p. 1767–1926.

TERRADO, M.; CALVO, L.; CHRISTEL, I. Towards more effective visualisations in climate services: Good practices and recommendations. Climatic Change, v. 172, p. 18, 2022.

Anexos



Quantidade de Estudos por Categoria CID e Macro-região



Score Médio por Categoria CID para cada Macro-região



Presença de Sinal Oposto por Categoria CID para cada Macro-região



Heatmap Score Médio por Macro-região para cada CID

CÓDIGO: ET0981

AUTOR: KLARITA FERNANDA DE LIMA BRITO

COAUTOR: ARYANDSON DA SILVA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Síntese e Modificação de Nanozeólita RHO para Captura de CO_2

Resumo

A captura e separação de CO2 utilizando materiais adsorventes tem despertado interesse devido à necessidade de processos mais eficientes e seletivos para o tratamento de correntes gasosas. Diante disso, o objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar a nanozeólita RHO, analisando o efeito da troca catiônica com sódio em relação às suas propriedades estruturais e de adsorção de CO2. A nanozeólita foi sintetizada por meio de um processo hidrotérmico a partir de precursores de aluminossilicato, seguido de um tratamento de troca catiônica com solução de NaCl. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e isotermas de adsorção de CO2 a 25 °C, tanto antes quanto depois da troca. Os resultados do DRX mostraram que uma estrutura cristalina característica da zeólita RHO foi preservada após uma troca catiônica, sem a formação de novas fases cristalinas. No entanto, foram observadas mudanças nas intensidades relativas aos reflexos, relacionadas à alteração na distribuição das cátions na estrutura. Nas análises de adsorção, a amostra que passou pela troca com Na^+ mostrou uma maior quantidade de CO2 adsorvido, especialmente na região de baixas pressões. Isso evidencia um aumento na camada entre o adsorvido e a estrutura zeolítica. Assim, os resultados mostram que modificar a composição catiônica é uma estratégia relevante para melhorar as propriedades de adsorção da nanozeólita RHO, destacando seu potencial em capturar e separar CO2 no futuro.

Palavras-chave: Nanozeólita RHO. Adsorção de CO2. Troca catiônica. Separação de gases.

TITLE: Synthesis and modification of RHO nanozeolite for CO_2 capture

Abstract

The capture and separation of CO2 using adsorbent materials has attracted interest due to the need for more efficient and selective processes for treating gas streams. Given this, the objective of this study was to synthesize and

characterize the RHO nanozeolite, analyzing the effect of cation exchange with sodium on its structural and CO2 adsorption properties. The nanozeolite was synthesized via a hydrothermal process from aluminosilicate precursors, followed by cation exchange treatment with a NaCl solution. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and CO2 adsorption isotherms at 25 °C, both before and after the exchange. The XRD results showed that a crystalline structure characteristic of the RHO zeolite was preserved after cation exchange, without the formation of new crystalline phases. However, changes in the relative intensities of the peaks were observed, related to the alteration in the distribution of cations within the structure. In the adsorption analyses, the sample that underwent exchange with Na^+ showed a higher amount of adsorbed CO2, especially in the low-pressure region. This indicates an increase in the layer between the adsorbate and the zeolite structure. Thus, the results show that modifying the cationic composition is a relevant strategy for improving the adsorption properties of RHO nanozeolite, highlighting its potential for capturing and separating CO2 in the future.

Keywords: RHO nanozeolite. CO2 adsorption. Cation exchange. Gas separation.

Introdução

O uso de materiais porosos na separação de gases tem sido amplamente estudado em função da demanda por processos que sejam mais eficientes e seletivos. Entre as aplicações de maior interesse está a separação do dióxido de carbono (CO2), uma vez que esse gás está presente em diferentes correntes industriais e sua remoção pode ser necessária tanto para a purificação de gases quanto para sua posterior utilização ou armazenamento. Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias de captura e separação mais eficientes demanda materiais adsorventes que consigam apresentar alta seletividade pelo CO2 (DA SILVA et al., 2022; CHOI et al., 2009).

A capacidade de uma zeólita atuar como adsorvente está diretamente relacionada às características de sua estrutura e à interação entre o material e as moléculas adsorvidas. O tamanho e a forma dos poros, a composição química do material, a presença de cátions que compensam a carga, assim como a quantidade de alumínio que se incorpora à rede, são fatores que podem alterar consideravelmente o comportamento de adsorção (RUTHVEN, 1984; LOWENSTEIN, 1954).

Nesse contexto, o desenvolvimento de zeólitas em escala nanométrica, pode ser uma alternativa promissora para elevar o desempenho desses materiais. As nanozeólitas apresentam dimensões de cristal reduzidas, o que pode resultar em trajetórias de difusão mais curtas para as moléculas e uma maior acessibilidade à superfície dos cristais. Ademais, essa mudança pode alterar características ligadas à transferência de massa e à interação entre o adsorvente e o adsorvato, tornando o controle da dimensão dos cristais um aspecto importante no desenvolvimento desses materiais (MINTOVA et al., 2013).

Dentre as diversas zeólitas conhecidas, a RHO se destaca por suas propriedades, tornando-a uma excelente opção para separação e adsorção. Sua arquitetura resulta em uma rede microporosa com uma estrutura única, apresentando uma considerável flexibilidade estrutural, com a capacidade de alterar a geometria de seus poros em resposta à composição química, à presença de cátions extraestruturais, à temperatura e à interação com moléculas que se adsorvem (CLATWORTHY et al., 2022; CLATWORTHY et al., 2023).

A RHO apresenta ainda um comportamento interessante na adsorção de moléculas pequenas, especialmente de CO2. A interação entre as moléculas adsorvidas e os cátions pode controlar a entrada dessas moléculas nos microporos, um mecanismo chamado trapdoor, no qual os cátions podem bloquear ou permitir a passagem de determinadas moléculas dependendo da interação molécula-cátion e das condições do sistema. Esse mecanismo contribui para a elevada seletividade apresentada pela RHO em determinados processos de separação de gases. (PALOMINO et al., 2012)

Com isso, o presente trabalho se dedica à síntese da nanozeólita RHO com características controladas, buscando ilustrar o processo de formação do material e suas principais características estruturais, como um primeiro passo para investigações futuras sobre suas propriedades de adsorção e aplicação na separação de gases.

Metodologia

Para a síntese foram utilizados aluminato de sódio (NaAlO2), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de césio (50%), sílica coloidal (LUDOX AS-40), silicato de sódio (Na2SiO3) e água deionizada.

Inicialmente, 0,518 g de aluminato de sódio foram dissolvidos em 2,120 g de água deionizada sob agitação rápida, em um frasco de polipropileno de 60 mL. Em seguida, foram adicionados 1,780 g de NaOH e 0,388 g de solução aquosa de CsOH. A mistura permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 1 h, sendo posteriormente submetida a aquecimento estático a 60 °C durante 30 min. Após o aquecimento, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sob agitação rápida.

Na sequência, foram adicionados, gota a gota e sob agitação rápida, 4,770 g de sílica coloidal. A suspensão coloidal de aluminossilicato resultante permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 48 h, correspondendo à primeira etapa de envelhecimento.

À segunda etapa, foi preparada uma mistura contendo 1,855 g de silicato de sódio e 0,270 g de NaOH, aquecida a 60 °C para favorecer a solubilização e posteriormente resfriada. Após o primeiro período de envelhecimento, foram adicionados à suspensão mais 4,770 g adicional de sílica coloidal e a solução de

silicato de sódio/NaOH, ambos de forma gradual e sob agitação rápida, mantendo-se o sistema sob agitação por mais 24 h.

A etapa de cristalização foi realizada por tratamento hidrotérmico em frasco de polipropileno de 60 mL, aquecido a 90 °C durante 2 h, sem agitação. Após a cristalização, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e o sólido obtido foi separado por centrifugação. O material foi lavado sucessivamente com água destilada ou Milli-Q, utilizando centrifugação a 20.000 rpm por 20 min. Finalmente, o sólido foi seco a 60 °C durante aproximadamente 16 h. O procedimento apresenta rendimento de aproximadamente 1,2 g de produto, considerando a água adsorvida.

Depois da síntese e da recuperação do material, as zeólitas foram submetidas a uma troca catiônica com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 0,1 mol·L-1. No procedimento, a zeólita foi misturada à solução de NaCl na proporção de 1 g de zeólita para 50 mL de solução, em um balão apropriado para o refluxo. O sistema foi mantido em refluxo com banho de óleo a 80 °C por 16 h.

O sólido foi retirado da solução por filtração a vácuo e lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem ficasse neutro. Depois, o material foi levado para secar em estufa, onde ficou a 60 °C durante a noite. Depois de secas, as amostras foram empregadas nas etapas seguintes de caracterização.

A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, permitindo monitorar a dissolução das fases silicosas e aluminossilicatadas da amostra, bem como confirmar a formação da nanozeólita RHO nas etapas de síntese. Essa técnica é fundamental para avaliar a cristalinidade, pureza e estrutura do material, distinguindo entre fases zeolíticas e fases indesejadas. As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação CuKα (λ=1,54Å), filtros de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, passo de 0,02°, tempo de aquisição de 0,1 s e detector Lynxeye.

Foi realizada uma avaliação da capacidade de adsorção de CO2 dos materiais sintetizados por fisissorção de gases a 25 °C, empregando um sistema Micromeritics ASAP 2050. Os materiais foram desgaseificados a 200 °C por 10h e então submetidos à análise de adsorção por variação de pressão, as isotermas de adsorção foram determinadas a partir da variação de pressão observada, realizadas entre 5 a 7446 mmHg.

Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra os difratogramas da nanozeólita RHO antes e depois do processo de troca catiônica com Na^+.

Pode-se observar que as duas amostras exibem padrões de difração muito semelhantes, com os picos principais localizados bem próximos uns dos outros, sugerindo que a estrutura cristalina característica da nanozeólita RHO foi preservada durante o processo de troca química. Sem o surgimento evidente de novos picos relacionados, a fases cristalinas diferentes indicam que a incorporação de Na+ ocorreu sem causar uma mudança significativa na estrutura zeolítica. Esse comportamento reflete a natureza da RHO, em que a estrutura tem a capacidade de acomodação de diversos cátions extraestruturais sem a necessidade de alterar sua rede cristalina. (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007; LAPSHIN; GOLUBEVA, 2013)

Embora os difratogramas sejam semelhantes, algumas mudanças nas intensidades relativas são observadas após a troca catiônica. No padrão da amostra NANO RHO Na, o reflexo próximo a 8,5° apresenta elevada intensidade, enquanto as reflexões entre 25 e 32°, possuem relações de intensidade diferentes se comparadas à NANO RHO. Essas alterações podem ser vistas como uma modificação na distribuição da densidade eletrônica na estrutura, resultante da mudança na natureza, quantidade ou localização dos cátions extraestruturais. (CLATWORTHY et al., 2022; CLATWORTHY et al., 2023)

Nas zeólitas, os cátions que compensam a carga ficam nas cavidades e perto das janelas de acesso aos poros. Como os cátions contribuem para o espalhamento dos raios X, a introdução ou redistribuição de Na^+ pode alterar os fatores de estrutura de determinados planos cristalográficos e, consequentemente, modificar as intensidades relativas das reflexões, mesmo quando a topologia principal permanece preservada. Essas observações mostram que a natureza e a distribuição da composição catiônica estão associadas ao nível de distorção estrutural do material. (GUO et al., 2019)

As isotermas de adsorção da nanozeólita RHO, antes e após a troca catiônica com sódio, aparecem na Figura 2, identificadas, respectivamente, como NANO RHO e NANO RHO Na. Em ambas as amostras, nota-se um aumento significativo da quantidade adsorvida na região de baixa pressão, que depois se torna um crescimento mais gradual em toda a faixa de pressão estudada. Esse comportamento sugere que grande parte da adsorção acontece, nos primeiros momentos, nos sítios de maior afinidade e nos microporos mais facilmente acessíveis. Com a pressão crescente, a ocupação dos últimos sítios disponíveis e o preenchimento gradual do volume poroso mantêm a adsorção em andamento.

Na área de baixas pressões, essa diferença se torna mais evidente. A amostra NANO RHO Na demonstra um aumento significativo na quantidade adsorvida nos primeiros pontos da isoterma, alcançando cerca de 1,0 mmol·g-1 em uma pressão considerada baixa e aproximando-se de 1,5 mmol·g-1 ao redor de 1000 mmHg. Em contrapartida, a NANO RHO original demonstra um aumento inicial menos acentuado, atingindo cerca de 0,7 a 0,8 mmol·g-1 na mesma faixa de pressão. Esse comportamento indica que a presença dos cátions Na+ favoreceu a interação entre o CO2 e a superfície interna da zeólita, resultando em uma maior afinidade pelo adsorvato em condições de baixa pressão.

Esse resultado pode ser relacionado diretamente à função dos cátions extraestruturais das zeólitas. A troca dos cátions que estavam presentes inicialmente na RHO por Na+ modifica o ambiente eletrostático no interior dos microporos, o que pode afetar tanto a interação entre o CO2 e a estrutura quanto a acessibilidade das moléculas às cavidades da zeólita. Como o CO2 apresenta momento quadrupolar, sua interação com regiões de maior densidade de carga e com os cátions presentes na estrutura pode favorecer sua adsorção. Dessa forma, a alteração na natureza dos cátions pode levar a uma modificação expressiva na afinidade do material pelo CO2. (PALOMINO et al., 2012; COUDERT; KOHEN, 2017)

A diferença observada entre as duas amostras evidencia, então, a importância do controle da composição catiônica da nanozeólita RHO. A natureza, quantidade e localização dos cátions presentes em suas cavidades podem modificar suas propriedades de adsorção. Estudos com nano RHO também demonstram que alterações no conteúdo de cátions extraestruturais podem modificar a flexibilidade da estrutura e o acesso das moléculas às cavidades, sendo esse controle uma estratégia importante para ajustar o desempenho do material. (CLATWORTHY et al., 2022; CLATWORTHY et al., 2023)

Conclusão

O melhor desempenho apresentado pela NANO RHO Na pode estar relacionado às mudanças no ambiente eletrostático no interior dos microporos, já que o CO2 apresenta momento quadrupolar, suas moléculas podem interagir com os cátions presentes na estrutura e com os átomos de oxigênio da zeólita, favorecendo sua retenção. A presença e a redistribuição dos íons Na^+ também podem alterar as condições de acesso às cavidades da zeólita, influenciando a entrada e a difusão das moléculas de CO2 pelos microporos.

Dessa forma, os resultados indicam que a troca catiônica com sódio é uma estratégia promissora para melhorar a capacidade de adsorção da nanozeólita RHO, sem causar alterações significativas em sua estrutura cristalina. A manutenção do padrão de difração, juntamente com o aumento da quantidade de CO2 adsorvida, reforça a influência da composição catiônica sobre o comportamento adsortivo do material. Assim, a NANO RHO Na apresenta resultados promissores para futuras aplicações em processos de captura e separação de CO2.

Referências

DA SILVA, Hiran M. S.; DUBEUX JÚNIOR, José C. B.; SILVEIRA, Maria L.; LIRA JUNIOR, Mario A.; CARDOSO, Abmael S.; VENDRAMINI, João M. B.

Greenhouse gas mitigation and carbon sequestration potential in humid grassland ecosystems in Brazil: A review. Journal of Environmental Management, v. 323, p. 116269, 2022.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. ChemSusChem, v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.

LOWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. American Mineralogist, v. 39, n. 1-2, p. 92-96, 1954.

MINTOVA, S. et al. Nanosized zeolites: Quo Vadis? Chemical Society Reviews, v. 42, n. 2, p. 504-519, 2013.

CLATWORTHY, E. B. et al. Visualizing the Flexibility of RHO Nanozeolite: Experiment and Modeling. Journal of the American Chemical Society (JACS), v. 145, n. 28, p. 15313-15323, 2023.

CLATWORTHY, E. B. et al. Engineering RHO Nanozeolite: Controlling the Particle Morphology, Al and Cation Content, Stability, and Flexibility. ACS Applied Energy Materials, v. 5, n. 5, p. 6032-6042, 2022.

PALOMINO, M. et al. Zeolite RHO as a selective adsorbent for CO2 separation. Chemical Communications, v. 48, n. 15, p. 2110-2112, 2012.

COUDERT, F. X.; KOHEN, D. Molecular insight into CO2 "trapdoor" adsorption in zeolite Na-RHO. Chemistry of Materials, v. 29, n. 6, p. 2724-2730, 2017.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

LAPSHIN, A. E.; GOLUBEVA, O. Y. Distribution of extra-estruturais cations and water molecules in synthetic high-silica (Na, Cs)-rho-zeolite. Glass Physics and Chemistry, v. 39, p. 420-424, 2013.

GUO, Xin; WU, Lili; CORBIN, David R.; NAVROTSKY, Alexandra. Thermochemistry of formation of ion exchanged zeolite RHO. Microporous and Mesoporous Materials, v. 274, p. 373–378, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.003.

Anexos



Figura 1 - Difratogramas de raios X (DRX) da nanozeólita RHO original e da nanozeólita RHO após troca catiônica com Na+.



Figura 2 - Isotermas de adsorção da nanozeólita RHO original e da nanozeólita RHO submetida à troca catiônica com sódio.

CÓDIGO: ET0994

AUTOR: ANA LETICIA PEIXOTO TARGINO BEZERRA

COAUTOR: FRANCISCO EMANUEL DA SILVA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SBA-15 COM DIFERENTES MORFOLOGIAS VISANDO FUTURA INCORPORAÇÃO EM BIONANOCOMPÓSITOS À BASE DE PECTINA

Resumo

O desenvolvimento de bionanocompósitos leves, porosos e sustentáveis tem despertado grande interesse tecnológico. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a sílica mesoporosa SBA-15 em diferentes morfologias (fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste) e avaliar preliminarmente sua incorporação em espumas à base de pectina. As sílicas foram sintetizadas variando-se a temperatura, tempo e velocidade de agitação, sendo caracterizadas por DRX, MEV e fisissorção de N2. Os resultados confirmaram a formação da estrutura mesoporosa hexagonal para todas as condições. Todas as morfologias apresentaram o ordenamento estrutural caracterisitco de SBA-15. A amostra grão de arroz exibiu a maior área superficial específica (805 $m^2\ g^{-1}$). A amostra haste destacou-se pelo maior diâmetro médio de poros (7,3 nm) e volume total (1,27 $cm^3\ g^{-1}$). Com base nesses resultados, as sílicas em fibra e grão de arroz foram selecionadas para compor os bionanocompósitos. As espumas foram preparadas via liofilização, as matrizes espumadas obtidas apresentaram aspecto físico macroscópico homogêneo, atestando a viabilidade da incorporação da SBA-15. Conclui-se que o controle reacional permite modular as propriedades da SBA-15 e que a sua associação à pectina resulta em materiais inovadores e alinhados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 9 e 12).

Palavras-chave: Bionanocompósitos. Pectina. SBA-15. Morfologia. Espumas.

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SBA-15 WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES AIMING AT FUTURE INCORPORATION INTO PECTIN-BASED BIONANOCOMPOSITES

Abstract

The development of lightweight, porous, and sustainable bionanocomposites has attracted considerable technological interest. This study aims to synthesize and characterize mesoporous silica SBA-15 with different morphologies (fiber, hexagonal prism, rice grain, and rod) and to preliminarily evaluate its incorporation into pectin-based foams. The silica samples were synthesized by varying the temperature, time, and stirring rate, and were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 physisorption. The results confirmed the formation of the hexagonal mesoporous structure under all conditions. All morphologies exhibited the characteristic structural ordering of SBA-15. The rice grain sample showed the highest specific surface area (805 $m^2\ g^{-1}$). The rod sample stood out for its largest average pore diameter (7.3 nm) and total pore volume (1.27 $cm^3\ g^{-1}$). Based on these results, the fiber and rice grain silica samples were selected for incorporation into the bionanocomposites. The foams were prepared by freeze-drying, and the resulting foamed matrices exhibited a homogeneous macroscopic appearance, demonstrating the feasibility of SBA-15 incorporation. It is concluded that reaction control allows the properties of SBA-15 to be tailored and that its association with pectin results in innovative materials aligned with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs 9 and 12).

Keywords: Bionanocomposites. Pectin. SBA-15. Morphology. Foams.

Introdução

O desenvolvimento de materiais leves, porosos e produzidos a partir de matérias-primas renováveis tem despertado interesse em diferentes áreas da ciência e da tecnologia. Nesse contexto, os bionanocompósitos destacam-se por associarem matrizes poliméricas de origem natural a materiais inorgânicos nanoestruturados. Essa combinação permite reunir, em um mesmo sistema, características provenientes de seus diferentes componentes, possibilitando alterações na estrutura, na porosidade e na estabilidade do material final (Azmana et al., 2021; Hasan et al., 2020).

A pectina é um heteropolissacarídeo complexo que constitui até 35% das paredes celulares das plantas dicotiledôneas, sendo extraída comercialmente da casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã. Sua biodegradabilidade, capacidade de gelificação e habilidade de formar soluções viscosas e redes tridimensionais validam o seu uso em espumas, filmes e aerogéis. As espumas à base de pectina podem apresentar baixa densidade e uma estrutura celular porosa, embora suas propriedades dependam das condições de preparação e da interação da matriz com os materiais incorporados (Chandel et al., 2022).

A adição de partículas inorgânicas constitui uma estratégia para modificar a organização da matriz e a morfologia das espumas. A incorporação dessas partículas pode influenciar a formação dos poros, a ocorrência de aglomerados e a estabilidade da estrutura. O material obtido passa a ser classificado como bionanocompósito quando uma matriz de origem biológica é combinada com uma fase inorgânica nanoestruturada (Alcântara et al., 2023).

Entre os materiais com potencial para essa finalidade encontra-se a SBA-15, uma sílica mesoporosa ordenada constituída por canais distribuídos em arranjo hexagonal bidimensional, pertencente ao grupo de simetria p6mm, com morfologia tradicional em

fibras ordenadas. A SBA-15 também apresenta microporos interligando seus canais e paredes de sílica, que contribuem para sua estabilidade térmica e mecânica (Verma et al., 2020).

As condições empregadas durante a síntese podem influenciar tanto a organização interna dos canais quanto a morfologia externa das partículas de SBA-15. O controle de parâmetros como temperatura, tempo e velocidade de agitação possibilita a obtenção de partículas com diferentes formatos, incluindo fibras, prisma hexagonal, grão de arroz e haste (Da Silva et al., 2024). Essas variações morfológicas podem estar associadas a diferenças no ordenamento estrutural, na área superficial específica, no volume e no diâmetro dos poros, características importantes para a seleção do material conforme a aplicação pretendida (Muñoz et al., 2025).

A incorporação da SBA-15 em espumas à base de pectina permite a obtenção de bionanocompósitos que associam uma matriz biopolimérica a uma fase inorgânica mesoporosa (Nešić et al., 2014). Como as diferentes morfologias de SBA-15 apresentam características estruturais e texturais distintas, sua incorporação pode resultar em diferenças na distribuição das partículas e na organização da estrutura celular das espumas.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a SBA-15 com morfologias de fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste, bem como avaliar preliminarmente a incorporação das amostras em fibra e grão de arroz em bionanocompósitos espumados à base de pectina. A escolha dessas duas morfologias considerou um bom ordenamento estrutural, como observado para a amostra em fibra (morfologia padrão para este material) e a maior área superficial específica apresentada pela amostra em grãos de arroz. Ao valorizar matérias-primas renováveis para a formulação de materiais avançados e ecoeficientes, o presente estudo alinha-se diretamente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030, contribuindo para o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e para o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis).

Metodologia

Materiais:

Para a síntese das sílicas mesoporosas SBA-15, utilizou-se o copolímero tribloco Pluronic® P123 (massa molar média de ~5800 g/mol) como agente direcionador de estrutura; tetraetilortossilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) como precursor de sílica; ácido clorídrico P.A. (HCl, 37% m/m, Sigma-Aldrich) para a acidificação do meio; e água destilada. Na síntese dos bionanocompósitos, empregaram-se pectina cítrica (Dinâmica) SBA-15 como carga de reforço e água destilada.

Síntese das SBA-15

Foram produzidas quatro amostras de SBA-15, com as seguintes morfologias esperadas, de fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste. Em todas as sínteses, foram mantidas as quantidades de reagentes, variando-se apenas a temperatura, o tempo e a velocidade de agitação após a adição do TEOS, descritos na tabela 01. Inicialmente, 23,4 g de polímero P123 foram adicionados a um béquer de corpo longo. Em seguida, acrescentaram-se 606,8 g de água destilada e 146,4 g de ácido clorídrico. A mistura foi mantida sob agitação mecânica durante aproximadamente 30 minutos, na temperatura correspondente à morfologia desejada, para promover a dissolução do copolímero e o equilíbrio térmico do sistema. Posteriormente, 50 g de TEOS foram adicionados sem interrupção da agitação. As misturas permaneceram em condições estáticas durante 24 h nas respectivas temperaturas de síntese. Em seguida, foram submetidas a tratamento hidrotérmico estático a 100°C por mais 24 h. Ao final desse periodo, os materiais foram filtrados e lavados até atingir pH próximo de 7. Após a secagem, as amostras foram calcinadas com taxa de aquecimento de 2°C·min^{-1} até 600°C, permanecendo nessa temperatura durante seis horas para remoção do Pluronic P123.

Tabela 1 – Condições empregadas na síntese das SBA-15 com diferentes morfologias.

Seleção das amostras para incorporação.

As SBA-15 com morfologia de fibra e grão de arroz foram selecionadas para os ensaios preliminares de incorporação em espumas à base de pectina. A SBA-15 em formato de fibra foi escolhida por apresentar bom ordenamento estrutural, evidenciado pela presença e definição das reflexões correspondentes aos planos (100), (110) e (200), além de apresentar morfologia padrão para este tipo de material. A SBA-15 em grão de arroz foi selecionada por apresentar a maior área superficial entre as amostras obtidas, com uma morfologia alternativa afim de comparar o impacto das mudanças da forma da partícula na incorporação ao bionanocompósito.

Síntese dos bionanocompósitos

Foram preparadas três formulações de espumas à base de pectina: a ESP-Branco, espuma constituída pela matriz de pectina, sem adição de SBA-15, utilizada como controle; ESP-SBA-FB, espuma de pectina contendo SBA-15 com morfologia de fibra e ESP-SBA-GA, espuma de pectina contendo SBA-15 com morfologia de grão de arroz. Para a preparação das espumas, fixou-se um volume total de 80 mL de água destilada para todas as formulações. Na amostra controle (ESP-Branco), 1 g de pectina foi dissolvido diretamente nos 80 mL de água, mantendo-se o sistema sob agitação até a sua completa dissolução. Para as formulações bionanocompósitas (ESP-SBA-FB e ESP-SBA-GA), o volume de água foi fracionado, 1 g de pectina foi dissolvido em 50 mL de água destilada e, paralelamente, 0,05 g da respectiva sílica SBA-15 foi disperso nos 30 mL restantes. Após a dissolução completa do polímero, a dispersão de sílica foi vertida na solução de pectina e o sistema foi homogeneizado. Após a mistura dos componentes, os sistemas permaneceram na mesa agitadora a 260 rpm durante 48 h. Em seguida, as amostras foram congeladas em um freezer por 24 h e, posteriormente submetidas à liofilização a -20°C por 120 h.

Caracterização:

Os materiais obtidos foram caracterizados de acordo com sua natureza e com os objetivos de cada etapa do estudo. As amostras de SBA-15 foram avaliadas quanto à organização estrutural, às propriedades texturais e à morfologia das partículas. Já as espumas à base de pectina foram analisadas quanto ao aspecto macroscópico e à morfologia da estrutura celular, permitindo comparar a matriz sem reforço com os bionanocompósitos contendo SBA-15 em fibra e grão de arroz.

A organização estrutural das amostras de SBA-15 foi avaliada por difração de raios X (DRX) em baixo ângulo, utilizando difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com detector LynxEye e radiação CuKα ($\lambda = 1{,}54$ Å). O equipamento foi operado com corrente de 10 mA e tensão de 30 kV, no intervalo de 2θ entre 0,5° e 5°, com passo de 0,02°. Essa análise foi empregada para verificar a formação e o grau de organização da estrutura mesoporosa característica da SBA-15.

As propriedades texturais das SBA-15 foram determinadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 150 °C durante 2 h. A área superficial específica foi calculada pelo método BET, os parâmetros relacionados à microporosidade foram determinados pelo método t-plot; e a distribuição do diâmetro de poros foi obtida pelo método BJH.

A morfologia das partículas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando microscópio TESCAN MIRA 4, operado com tensão de aceleração de 5 kV. As micrografias foram empregadas para avaliar o formato, a uniformidade, o tamanho aparente e o grau de agregação das partículas obtidas nas diferentes condições de síntese.

Resultados e Discussões

Caracterização das SBA-15

As micrografias obtidas por MEV, apresentadas na Figura 1, evidenciam o impacto das condições de síntese na estrutura externa da SBA-15. Observa-se que a variação de parâmetros como temperatura, velocidade e tempo de agitação induziu alterações significativas no formato, nas dimensões e no grau de aglomeração das partículas.

Figura 1 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de SBA-15 com morfologias de: (A) fibra, (B) prisma hexagonal, (C) grão de arroz e (D) haste

As micrografias de MEV confirmam a obtenção das diferentes morfologias de SBA-15. A amostra de fibra (Figura 1A) apresentou partículas alongadas e agrupadas em feixes. A amostra hexagonal (Figura 1B) exibiu partículas com faces e contornos geométricos bem definidos. Na morfologia grão de arroz (Figura 1C), observaram-se partículas menores, arredondadas e aglomeradas. Já a amostra em forma de haste (Figura 1D) apresentou estruturas finas, alongadas e organizadas paralelamente. Essas diferenças evidenciam a influência das condições de síntese sobre o crescimento e a organização das partículas de

SBA-15, morfologias semelhantes às descritas por Da Silva et al. (2024) e Lee et al. (2010).

Os difratogramas de raios X (Figura 2) das SBA-15 com morfologias fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste apresentaram reflexão na região de baixo ângulo atribuído ao plano (100), característica da estrutura mesoporosa hexagonal da SBA-15 (Jun et al.,2000). Esse resultado confirma que as diferentes condições empregadas possibilitaram a formação de estruturas mesoporosas característica do material.

Figura 2 – Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 com morfologias de fibra, grão de arroz, haste e prisma hexagonal.

A amostra com morfologia de fibra apresentou a reflexão correspondente ao plano (100) mais intensa e definida, acompanhada pelas reflexões secundárias atribuídas aos planos (110) e (200). A identificação dessas três reflexões evidencia maior ordenamento estrutural a longa distância quando comparada às demais amostras. A amostras de SBA-15 com morfologias de prisma hexagonal e grão de arroz também apresentaram claramente a reflexão do plano (100), embora as reflexões secundárias tenham apresentado menor intensidade. Para a amostra com morfologia de haste, observou-se deslocamento da reflexão para menores valores de 2θ. Esse comportamento indica aumento da distância interplanar e do parâmetro de rede mesoporosa e está de acordo com os resultados obtidos, que apresentou maior diâmetro e volume total de poros.

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e as distribuições do diâmetro de poros das amostras de SBA-15. Todas as amostras exibiram isotermas do Tipo IV, características de materiais mesoporosos, acompanhadas por ciclos de histerese associados ao fenômeno de condensação capilar no interior dos poros. O formato estreito dos ciclos é compatível com histerese do Tipo H1, geralmente relacionada a sistemas de poros cilíndricos com distribuição uniforme (Thommes et al., 2015).

Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de poros.

A etapa de condensação capilar da amostra com morfologia de haste ocorreu em pressões relativas mais elevadas quando comparada às demais amostras. Esse deslocamento indica a presença de poros maiores, o que é confirmado pela distribuição de tamanho de poros e pelo diâmetro médio de 7,3 nm. Por sua vez, as amostras de fibra, prisma hexagonal e grão de arroz apresentaram diâmetro médio de 6,1 nm.

Os parâmetros texturais apresentados na Tabela 2 demonstram que todas as amostras possuem elevada área superficiais específicas, variando entre 716 e 805 $m^2\ g^{-1}$. A mostra com morfologia de grão de arroz apresentou a maior área superficial específica, de 805 $m^2\ g^{-1}$, seguida pelas amostras de haste, prisma hexagonal e fibra com valores de 779, 733 e 716 $m^2\ g^{-1}$, respectivamente.

Tabela 2 – Parâmetros texturais das amostras de SBA-15 sintetizadas com diferentes morfologias.

SBET – área específica calculada pelo método BET; S0 – área superficial externa determinada usando método t-plot; V0 – volume de microporos calculado usando

métodos t-plot; VT – volume total de poros calculado a p/p° = 0,98. Dp – Diâmetro de poro calculado pelo método BJH dessorção.

O volume total de poros variou de 0,91 a 1,27 $cm^3\ g^{-1}$, as amostras com morfologias hexagonal e de fibra apresentaram valores próximos, de 0,91 e 0,92 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente. A amostra de grão de arroz apresentou volume de 1,04 $cm^3\ g^{-1}$, enquanto a amostra de haste alcançou o maior valor, de 1,27 $cm^3\ g^{-1}$. O maior volume total de poros da amostra de haste está associado ao seu maior diâmetro médio, indicando uma estrutura porosa mais espaçosa. Os volumes de microporos variaram entre 0,05 e 0,07 $cm^3\ g^{-1}$, valores significativamente inferiores aos volumes totais de poros, confirmando a predominância de mesoporosidade. A amostra de grão de arroz apresentou o maior volume de microporos de 0,07 $cm^3\ g^{-1}$, enquanto as amostras de fibra e haste apresentaram 0,05 $cm^3\ g^{-1}$.

Os resultados obtidos seguem a mesma tendência observada por Da Silva et al. (2024), em que a morfologia de grão de arroz apresentou maior área superficial específica, enquanto a morfologia de haste se destacou pelo maior diâmetro de poros. Isso demonstra que as modificações das condições de síntese não alteram apenas a forma externa das partículas, mas também afetam a acessibilidade, o volume e as dimensões dos canais mesoporosos.

De forma geral, a amostra de grão de arroz mostrou-se mais favorável por apresentar maior área superficial, enquanto a amostra de haste exibiu o maior volume total e maior diâmetro de poros. Essas características podem influenciar diretamente a infiltração da solução precursora de carbono durante a síntese das réplicas de CMK-3.

Caracterização das Espumas

Foram obtidas três estruturas de espuma, uma composta somente pela matriz de pectina, utilizada como controle, e duas contendo SBA-15 nas morfologias de fibra e grão de arroz, selecionadas devido aos bons resultados nas análises texturais. A Figura 4 apresenta as espumas, nota-se que todas adquiriram um aspecto físico macroscópico semelhante, resultado esperado, visto que a carga inorgânica foi adicionada em pequena proporção para melhorar as propriedades estruturais da matriz polimérica.

Figura 4 – Aspecto visual macroscópico das espumas de pectina liofilizadas: controle (ESP-Branco) e bionanocompósitos (ESP-SBA-FB e ESP-SBA-GA).

Nesse estágio, as diferenças macroscópicas devem ser interpretadas de maneira qualitativa. Como ainda não foram realizados ensaios de densidade, resistência mecânica ou outras propriedades funcionais, não é possível atribuir maior desempenho a uma das formulações baseando-se apenas na aparência visual.

Conclusão

Foram sintetizadas SBA-15 com morfologias de fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste por meio da variação da temperatura, velocidade e tempo de agitação. A análise por DRX confirmou a formação da estrutura mesoporosa característica da SBA-15 em todas as condições avaliadas, demonstrando que as alterações empregadas permitiram modificar as características dos materiais sem comprometer a organização da estrutura mesoporosa.

A amostra em fibra apresentou bom ordenamento estrutural, evidenciado pela presença e maior definição das reflexões correspondentes aos planos (100), (110) e (200). A SBA-15 em grão de arroz apresentou a maior área superficial específica, com 805 $m^2\ g^{-1}$, enquanto a amostra em haste se destacou pelo maior volume total e maior diâmetro de poros.

Com base nos resultados estruturais e texturais, as SBA-15 em fibra e grão de arroz foram selecionadas para incorporação em matrizes espumadas à base de pectina. Foram produzidas três formulações: uma espuma de pectina sem reforço, utilizada como controle, e duas espumas contendo, respectivamente, SBA-15 em fibra e grão de arroz.

Os resultados demonstram a viabilidade da incorporação de SBA-15 em espumas de pectina e indicam que a utilização de diferentes morfologias da sílica pode estar associada a alterações na estrutura celular dos materiais. Entretanto, devido ao caráter preliminar desta etapa, não é possível estabelecer, apenas a partir das análises morfológicas, qual formulação apresenta melhor desempenho.

Como continuidade do estudo, recomenda-se a reprodução das sínteses, a avaliação quantitativa da estrutura porosa e a realização de caracterizações complementares, tais como ensaio de densidade, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e análise textural das próprias espumas. Esses ensaios permitirão compreender de forma mais ampla a influência da SBA-15 e de sua morfologia sobre o comportamento final dos bionanocompósitos.

Referências

Alcântara, A. C. S., González-Alfaro, Y., Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., & Aranda, P. (2023). Magnetite-sepiolite nanoarchitectonics for improving zein-based bionanocomposite foams. Dalton Transactions, 52, 16951-16962.

Azmana, M., Mahmood, S., Hilles, A. R., Rahman, A., Arifin, M. A. B., & Ahmed, S. (2021). A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications. International Journal of Biological Macromolecules, 185, 832-848.

Chandel, V., Biswas, D., Roy, S., Vaidya, D., Verma, A., & Gupta, A. (2022). Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications. Foods, 11, 2683.https://doi.org/10.3390/foods11172683

Hasan, K. M. F., Horváth, P. G., & Alpár, T. (2020). Potential natural fiber polymeric nanobiocomposites: a review. Polymers, 12(5), 1072.

Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., ... & Terasaki, O. (2000). Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. Journal of the American Chemical Society, 122(43), 10712-10713.

Lee, H. I., Kim, J. H., Stucky, G. D., Shi, Y., Pak, C., & Kim, J. M. (2010). Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. Journal of Materials Chemistry, 20(39), 8483-8487.https://doi.org/10.1039/c0jm00820f

Muñoz, M., Flores, D., Morillo, G., Narváez, R., Marcilla, A., & Rosero, M. (2025). Comprehensive review of SBA-15 mesoporous silica: Functionalization strategies, diffusion mechanisms, and emerging applications. Sustainable Chemistry, 6, 42.https://doi.org/10.3390/suschem6040042

Silva, F. E. d., Rigoti, E., Mello, M. I. S. d., & Pergher, S. B. C. (2024). Tuning textural properties by changing the morphology of SBA-15 mesoporous materials. Materials, 17(12), 2827.https://doi.org/10.3390/ma17122827

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9-10), 1051-1069.

Verma, P., Kuwahara, Y., Mori, K., Raja, R., & Yamashita, H. (2020). Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. Nanoscale, 12(21), 11333-11363.

Anexos



Tabela 1 – Condições empregadas na síntese das SBA-15 com diferentes morfologias.



Figura 1 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de SBA-15 com morfologias de: (A) fibra, (B) prisma hexagonal, (C) grão de arroz e (D) haste.



Figura 2 – Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 com morfologias de fibra, grão de arroz, haste e prisma hexagonal.



Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de poros.



Tabela 2 – Parâmetros texturais das amostras de SBA-15 sintetizadas com diferentes morfologias.



Figura 4 – Aspecto visual macroscópico das espumas de pectina liofilizadas: controle (ESP-Branco) e bionanocompósitos (ESP-SBA-FB e ESP-SBA-GA).

CÓDIGO: ET1007

AUTOR: YURI PATRICK PESSOA DA SILVA

ORIENTADOR: LARA DE MELO BARBOSA

TÍTULO: PRODUTIVIDADE AGRÍCOLA E VULNERABILIDADE AOS EXTREMOS CLIMÁTICOS NO SEMIÁRIDO POTIGUAR

Resumo

A agricultura de sequeiro no Semiárido Potiguar é fortemente condicionada pela variabilidade da precipitação, cuja distribuição espacial e temporal pode afetar de forma distinta o desempenho das culturas. Este trabalho analisou as associações entre extremos de precipitação e o rendimento agrícola municipal de feijão, milho e mandioca em 148 municípios do Semiárido do Rio Grande do Norte, no período de 1981 a 2020. Foram utilizados dados climáticos diários do BR-DWGD, informações da Produção Agrícola Municipal e indicadores do Censo Agropecuário de 2017. A análise integrou regionalização climática, janelas agrícolas, modelos em painel com efeitos fixos, avaliação de falha total, cenários históricos, indicadores socioeconômicos e análise de tendências. Foram identificadas três regiões climaticamente homogêneas e associações clima–rendimento espacialmente heterogêneas entre culturas e regiões. Parte dos resultados de rendimento permaneceu robusta sob especificações inferenciais mais conservadoras, enquanto a falha total apresentou evidência estatística principal limitada. As tendências climáticas foram predominantemente não robustas após controle de multiplicidade. Os resultados indicam que a vulnerabilidade agrícola no Semiárido Potiguar é heterogênea e multidimensional.

Palavras-chave: Sequeiro; Extremos climáticos; Rendimento agrícola; Semiárido

TITLE: AGRICULTURAL PRODUCTIVITY AND VULNERABILITY TO CLIMATE EXTREMES IN THE POTIGUAR SEMIARID

Abstract

Rainfed agriculture in the Potiguar Semiarid is strongly influenced by precipitation variability, whose spatial and temporal distribution can affect crop performance differently. This study analyzed the associations between precipitation extremes and municipal agricultural yield of beans, maize, and cassava in 148 municipalities of the semiarid region of Rio Grande do Norte from 1981 to 2020. Daily climate data from BR-DWGD, information from the Municipal Agricultural Production survey, and indicators from the 2017 Agricultural Census were used. The analysis integrated climate regionalization, crop-specific windows, fixed-effects panel models, total crop failure

assessment, historical scenarios, socioeconomic indicators, and trend analysis. Three climatically homogeneous regions were identified, along with spatially heterogeneous climate-yield associations across crops and regions. Some yield results remained robust under more conservative inferential specifications, whereas total crop failure showed limited evidence in the main statistical specification. Climate trends were predominantly non-robust after multiple-testing correction. The results indicate that agricultural vulnerability in the Potiguar Semiarid is heterogeneous and multidimensional.

Keywords: Rainfed farming; Climate extremes; Crop yield; Semiarid

Introdução

O Semiárido brasileiro é caracterizado por elevada variabilidade espacial e temporal da precipitação, com ocorrência recorrente de secas e forte irregularidade na distribuição das chuvas. No Nordeste, esses episódios constituem um dos principais condicionantes climáticos das atividades agropecuárias e podem comprometer a disponibilidade hídrica, a produção de alimentos e a segurança econômica das populações dependentes do meio rural (MARENGO; TORRES; ALVES, 2017; MARENGO et al., 2022). No Rio Grande do Norte, essa irregularidade também se expressa em regimes pluviométricos distintos dentro do próprio território semiárido, reforçando a necessidade de considerar a heterogeneidade climática regional em análises de exposição e resposta agrícola (ARAÚJO; MAIA; NEVES, 2015).

Essa dependência é particularmente relevante para a agricultura de sequeiro, na qual o desenvolvimento das culturas ocorre sem irrigação regular e depende diretamente das condições pluviométricas ao longo do ciclo produtivo. No Semiárido, esse sistema está fortemente associado à agricultura familiar e a culturas de importância alimentar e econômica, entre elas feijão, milho e mandioca, cuja produção pode ser afetada tanto pela deficiência hídrica quanto pela concentração inadequada das chuvas durante fases sensíveis do cultivo (MELO; VOLTOLINI, 2019). Além da exposição climática, características estruturais dos estabelecimentos familiares, como acesso a recursos hídricos, financiamento, orientação técnica e finalidade da produção, compõem um contexto relevante para compreender diferenças territoriais na capacidade de convivência com as limitações ambientais (SILVA et al., 2020).

Estudos realizados no Nordeste demonstram que a relação entre variabilidade climática e produção agrícola não ocorre de maneira uniforme. No semiárido cearense, Sun et al. (2007) identificaram associação entre a variabilidade climática e o rendimento do milho, evidenciando a importância da distribuição temporal das chuvas para o desempenho produtivo. Para o Rio Grande do Norte, Vale et al. (2020) analisaram culturas de subsistência, incluindo feijão, milho e mandioca, e mostraram que eventos climáticos extremos e diferenças espaciais nas condições climáticas estão relacionados à variabilidade da produtividade agrícola. Esses resultados indicam que análises realizadas apenas em escala estadual podem ocultar respostas distintas entre regiões, culturas e condições de exposição.

Diante desse contexto, torna-se importante avaliar conjuntamente a exposição aos extremos de precipitação, a sensibilidade do rendimento agrícola e as diferenças estruturais existentes entre áreas climaticamente distintas. Uma abordagem regionalizada

permite reconhecer que municípios inseridos no mesmo domínio semiárido podem apresentar regimes pluviométricos e respostas produtivas diferentes, evitando assumir uma vulnerabilidade uniforme. Assim, este trabalho teve como objetivo analisar as associações entre extremos de precipitação e o rendimento agrícola municipal de feijão, milho e mandioca nos municípios do Semiárido Potiguar, considerando a heterogeneidade climática regional, a evolução temporal da exposição climática e o contexto estrutural da agricultura familiar.

Metodologia

A área de estudo compreendeu 148 municípios do Semiárido Potiguar, com base na Malha Municipal Digital do IBGE de 2025. A precipitação diária foi obtida da base BR-DWGD para 1981–2020 (XAVIER et al., 2022), com séries municipais extraídas por latitude e longitude. Os dados agrícolas foram provenientes da Produção Agrícola Municipal (PAM), Tabela 1612 do SIDRA/IBGE, para feijão em grão, milho em grão e mandioca. Foram utilizadas informações de área plantada, área colhida, quantidade produzida e rendimento médio, preservando-se os registros ausentes sem convertê-los em zero.

A exposição climática foi representada pela precipitação acumulada (PREC_ACUM), maior sequência de dias secos (CDD), maior precipitação em um dia (Rx1day) e precipitação acumulada nos dias acima do percentil 95 (R95p) (ALEXANDER et al., 2006; ZHANG et al., 2011). Dias secos foram definidos por precipitação inferior a 1 mm e dias úmidos por precipitação igual ou superior a 1 mm. Para o R95p, utilizou-se limiar fixo por município, calculado pelo percentil 95 dos dias úmidos de 1981–2020.

A heterogeneidade climática foi representada por uma regionalização dos municípios. A solução final empregou K-means com três grupos (MACQUEEN, 1967), utilizando variáveis padronizadas de precipitação anual média, grau de concentração da precipitação (PCD) e período de concentração da precipitação (PCP), este último representado por seno e cosseno (FISHER, 1993). A escolha considerou largura de silhueta e estabilidade por subamostragem (ROUSSEEUW, 1987; HENNIG, 2007), além da aplicação de PCP e PCD ao Rio Grande do Norte apresentada por Araújo, Maia e Neves (2015).

Foram definidas janelas de exposição por cultura e região com apoio do Zoneamento Agrícola de Risco Climático (ZARC/MAPA) (BRASIL, 2020; 2026a; 2026b) e dos regimes pluviométricos regionais. O ZARC foi utilizado como referência agronômica para delimitação da exposição, e não como reconstrução do calendário histórico de cultivo. A escala NUCLEAR foi adotada como principal, CENTRAL e CONSERVADORA como sensibilidades e ANUAL como referência adicional. As janelas NUCLEAR tiveram 80 dias para feijão, 100 a 120 dias para milho e 150 dias para mandioca. Para feijão e milho, o ano climático coincidiu com o ano da PAM; para mandioca, adotou-se ano climático = ano PAM - 1. Os quatro preditores foram padronizados por cultura em escores-z.

A resposta agrícola foi analisada em dois componentes independentes. O rendimento condicional considerou apenas observações com colheita e rendimento positivos. A falha

total foi definida, entre os casos com área plantada positiva, como plantio com área colhida e quantidade produzida iguais a zero. Como a área plantada apresenta cobertura consistente a partir de 1988, esse componente foi analisado entre 1988 e 2020. Para mandioca, devido ao reduzido número de eventos, a falha total permaneceu apenas descritiva. Os modelos de rendimento foram ajustados separadamente por cultura, com efeitos fixos de município e ano e coeficientes climáticos específicos para as três regiões (WOOLDRIDGE, 2010). A especificação principal utilizou rendimento em kg/ha, escala NUCLEAR e erros-padrão agrupados por município; o logaritmo do rendimento e o agrupamento por município e ano foram empregados como robustez (CAMERON; GELBACH; MILLER, 2011). Para a falha de feijão e milho, utilizou-se modelo de probabilidade linear com efeitos fixos, amostra completa dos casos plantados e cluster município+ano como inferência principal; cluster municipal, amostra restrita e logit com efeitos fixos foram sensibilidades. Nenhum outlier foi excluído. Nas comparações entre escalas, manteve-se a especificação estatística, alterando-se apenas a representação temporal da exposição.

Foram construídos cinco análogos climáticos históricos: referência, seca moderada, seca severa, chuva concentrada e condição favorável. Cada cenário correspondeu a uma observação real município-ano selecionada pela proximidade a combinações de percentis dos quatro indicadores, preservando sua covariação histórica. Os contrastes foram estimados em relação ao cenário de referência, mantendo rendimento condicional e falha total separados. Esses cenários representam condições historicamente observadas e não projeções futuras.

O contexto estrutural da agricultura familiar foi caracterizado com dados do Censo Agropecuário de 2017 (IBGE, 2019). Foram analisados 14 indicadores relacionados à estrutura produtiva, ocupação, irrigação, recursos hídricos, orientação técnica, financiamento, finalidade da produção, escolaridade e idade dos produtores. As diferenças entre regiões foram avaliadas pelo teste de Kruskal-Wallis, com correção global de Holm entre os 14 indicadores e, quando aplicável, pós-teste de Dunn também corrigido por Holm (KRUSKAL; WALLIS, 1952; DUNN, 1964; HOLM, 1979). Esses indicadores foram utilizados apenas como caracterização transversal e não integraram os modelos clima–rendimento.

Por fim, foram avaliadas as tendências anuais de PREC_ACUM, CDD, Rx1day e R95p entre 1981 e 2020. O teste de Mann-Kendall clássico foi utilizado como comparação (MANN, 1945; KENDALL, 1975), enquanto a inferência principal empregou o Trend-Free Pre-Whitening Mann-Kendall (TFPW-MK), considerando a autocorrelação serial (YUE et al., 2002; YUE; WANG, 2002). A magnitude das tendências foi estimada pela inclinação de Sen nas séries originais (SEN, 1968). Nos testes municipais, aplicou-se o controle da taxa de falsas descobertas de Benjamini-Hochberg separadamente por índice (BENJAMINI; HOCHBERG, 1995), mantendo-se também o ajuste global dos 592 testes como sensibilidade. As séries medianas das três regiões climáticas e do conjunto do Semiárido foram avaliadas com correção de Holm.

Resultados e Discussões

A regionalização climática evidenciou diferenças importantes entre os 148 municípios do Semiárido Potiguar (**Figura 1**). A solução final distribuiu 86 municípios na Região 1 (R1), 38 na Região 2 (R2) e 24 na Região 3 (R3), caracterizadas, respectivamente, por regime precoce e concentrado, regime de transição sazonal e regime mais úmido e tardio. A R1 apresentou precipitação anual média de aproximadamente 702 mm, pico climatológico em março e CDD médio de 105 dias; a R2, cerca de 626 mm, pico em abril e CDD de 72 dias; e a R3, aproximadamente 940 mm, pico em maio e CDD de 45 dias. A estabilidade média das classificações foi elevada nas três regiões, variando entre 0,991 e 1,000. A R2 apresentou a menor silhueta mediana, aproximadamente 0,509, e concentrou seis dos sete municípios classificados como fronteiriços, comportamento coerente com seu caráter de transição. Esses resultados reforçam a importância de considerar conjuntamente quantidade e sazonalidade da precipitação na diferenciação climática do Rio Grande do Norte, conforme discutido por Araújo, Maia e Neves (2015).

O rendimento agrícola também apresentou expressiva variabilidade espacial, conforme observado na **Figura 2**. Considerando apenas as observações com rendimento positivo, as medianas do período foram de 352 kg/ha para feijão, 400 kg/ha para milho e 8.000 kg/ha para mandioca. Os padrões municipais diferiram entre as culturas, indicando que o desempenho produtivo não acompanha uma única organização espacial. Em sistemas de sequeiro, essa diferenciação é coerente com a importância não apenas do volume precipitado, mas também de sua distribuição durante o ciclo agrícola (MELO; VOLTOLINI, 2019).

Nos modelos de rendimento condicional, as associações entre as condições climáticas e o rendimento variaram amplamente entre culturas e regiões. Foram avaliados 36 cenários alternativos, correspondentes aos quatro análogos históricos em cada combinação de cultura e região, cujos resultados são apresentados na **Tabela 1**. Destes, 24 apresentaram evidência na especificação principal, mas apenas seis permaneceram robustos quando os erros-padrão foram agrupados simultaneamente por município e ano. Os resultados robustos concentraram-se em milho e mandioca. Para a mandioca, foram observadas reduções do rendimento condicional sob seca severa na R2 (-5,26%; IC95%: -7,37 a -3,15) e seca moderada na R3 (-6,11%; IC95%: -7,78 a -4,43). No milho, a chuva concentrada na R1 apresentou associação negativa de -10,43% (IC95%: -14,70 a -6,15), enquanto na R3 foram observadas associações de -11,60% sob a condição denominada favorável (IC95%: -16,19 a -7,01) e positivas sob seca moderada (+11,06%; IC95%: +7,70 a +14,42) e seca severa (+24,01%; IC95%: +16,69 a +31,33). O feijão apresentou cinco cenários com evidência na especificação principal, porém nenhum permaneceu robusto ao agrupamento simultâneo por município e ano.

Os resultados do milho na R3 devem ser interpretados com cautela. As associações positivas nos cenários de seca não demonstram benefício causal da deficiência hídrica, pois o desfecho corresponde ao rendimento entre observações com produção positiva e cada cenário representa uma combinação de condições climáticas historicamente observadas. Além disso, fatores de manejo, solo e tecnologia não são plenamente representados pela PAM. O conjunto dos resultados indica, portanto, que a resposta produtiva não é uniforme nem necessariamente monotônica. A associação negativa entre chuva concentrada e rendimento do milho na R1 também mostra que maior intensidade da precipitação não corresponde automaticamente a melhores condições produtivas. Esse comportamento é coerente com estudos que identificaram respostas diferenciadas das

culturas à variabilidade e aos extremos climáticos no Nordeste e no Rio Grande do Norte (SUN et al., 2007; VALE et al., 2020).

A falha total apresentou evidência mais limitada. Nenhum dos 24 cenários alternativos de feijão e milho permaneceu significativo na especificação principal, embora 12 associações tenham surgido com cluster exclusivamente municipal. Para a mandioca, os dez eventos observados foram insuficientes para análise inferencial. Ainda assim, os testes Wald indicaram heterogeneidade regional em todas as 12 combinações cultura×escala do rendimento e em cinco das oito combinações da falha. A estabilidade entre escalas também foi maior para o rendimento: 24 dos 36 efeitos mantiveram o mesmo sinal nas quatro escalas e cinco nas três escalas sazonais, enquanto sete foram sensíveis à definição temporal. Para a falha, nove dos 24 efeitos foram estáveis nas quatro escalas, dois nas três sazonais e 13 foram sensíveis. Esses resultados reforçam a importância da regionalização e das janelas agrícolas, sobretudo na representação dos eventos de perda.

As regiões climáticas também apresentaram diferenças estruturais na agricultura familiar, conforme sintetizado nas **Figuras 3** e **4**. Dos 14 indicadores avaliados, sete permaneceram diferentes entre R1, R2 e R3 após a correção de Holm, envolvendo participação da agricultura familiar, vínculo de parentesco, recursos hídricos, financiamento, autoconsumo e estrutura etária dos produtores. **A Figura 3** evidencia diferenças relacionadas à estrutura da agricultura familiar e ao acesso a recursos, enquanto a **Figura 4** sintetiza aspectos da orientação produtiva e do perfil etário. Entre os contrastes, a R2 apresentou maior mediana de estabelecimentos classificados como agricultura familiar (84,46%) e de acesso a financiamento (23,14%), enquanto a R1 apresentou menor participação de produtores com menos de 35 anos (6,44%) e maior participação daqueles com 65 anos ou mais (31,42%). Em consonância com Silva et al. (2020), esses resultados evidenciam diferenças estruturais importantes dentro do Semiárido. Contudo, como os indicadores representam uma fotografia de 2017 e não integraram os modelos longitudinais, devem ser interpretados como contexto e não como explicação causal da sensibilidade climática ou como base para estabelecer um ranking absoluto de vulnerabilidade.

A análise das tendências climáticas também apresentou evidência ajustada restrita. Entre os 592 testes municipais, apenas três permaneceram significativos após FDR por índice sob TFPW-MK, todos para Rx1day: Assú (+4,78 mm/década), Lagoa de Pedras (+6,73 mm/década) e Lagoa Salgada (+6,29 mm/década), conforme espacializado na **Figura 5**. Nenhum desses três resultados permaneceu significativo pelo Mann-Kendall clássico após o mesmo ajuste, e nenhum sobreviveu ao controle global considerando os 592 testes. Também não houve evidência ajustada de tendência nas séries medianas das três regiões nem do Semiárido como um todo. Portanto, os resultados indicam sinais locais de aumento do Rx1day sensíveis ao método, mas não sustentam uma tendência generalizada de intensificação das chuvas extremas no período 1981–2020. Essa interpretação conservadora é particularmente importante diante da elevada variabilidade climática característica do Semiárido brasileiro (MARENGO; TORRES; ALVES, 2017; MARENGO et al., 2022).

Em conjunto, os resultados mostram que a vulnerabilidade agrícola aos extremos de precipitação no Semiárido Potiguar não pode ser representada por uma resposta única. Os regimes pluviométricos diferem espacialmente, as associações clima–rendimento variam entre culturas e regiões e parte delas depende da especificação inferencial ou da escala

temporal da exposição. A evidência foi mais consistente para o rendimento entre colheitas positivas do que para a ocorrência de falha total, enquanto diferenças estruturais da agricultura familiar e tendências climáticas predominantemente não robustas demonstram que exposição, sensibilidade produtiva e contexto estrutural constituem dimensões relacionadas, porém distintas. A principal contribuição do estudo está, portanto, em evidenciar a heterogeneidade espacial e produtiva com que as condições climáticas se associam ao desempenho agrícola no Semiárido Potiguar.

Conclusão

Os resultados demonstram que as associações entre extremos de precipitação e rendimento agrícola no Semiárido Potiguar apresentam expressiva heterogeneidade espacial e variam conforme a cultura e o regime climático regional. A regionalização identificou três regimes pluviométricos distintos, evidenciando que os municípios semiáridos do Rio Grande do Norte não devem ser tratados como uma unidade climática homogênea. Essa diferenciação também se refletiu nos modelos de rendimento, nos quais apenas parte das associações detectadas permaneceu robusta às especificações inferenciais mais conservadoras.

A resposta produtiva mostrou-se mais consistente para o rendimento entre colheitas positivas do que para a ocorrência de falha total. Milho e mandioca concentraram os resultados de maior robustez, enquanto o feijão apresentou maior sensibilidade à especificação inferencial. A análise multiescala também indicou que a definição temporal da exposição climática pode influenciar os resultados, principalmente na modelagem da falha total. Paralelamente, as diferenças estruturais observadas na agricultura familiar evidenciaram que as regiões climáticas também apresentam contextos produtivos e socioeconômicos distintos, embora esses indicadores não permitam estabelecer relações causais com a sensibilidade climática estimada.

As tendências climáticas anuais apresentaram evidência ajustada restrita e predominantemente localizada, não sustentando uma tendência generalizada de intensificação dos extremos de precipitação no Semiárido Potiguar entre 1981 e 2020. Dessa forma, a vulnerabilidade agrícola identificada neste estudo deve ser compreendida como multidimensional, envolvendo exposição climática, sensibilidade produtiva e contexto estrutural. Os resultados reforçam a importância de abordagens regionalizadas e específicas por cultura na avaliação das relações entre clima e agricultura, ao mesmo tempo em que as limitações do caráter observacional dos dados, da representação municipal da PAM e da natureza transversal dos indicadores socioeconômicos devem ser consideradas na interpretação dos achados.

Referências

ALEXANDER, L. V. et al. Global observed changes in daily climate extremes of temperature and precipitation. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 111, D05109, 2006. DOI: 10.1029/2005JD006290.

ARAÚJO, J. M. S.; MAIA, A. G.; NEVES, J. A. Uso dos índices PCP e PCD na determinação de regiões com precipitação pluvial homogênea. Revista Brasileira de Climatologia, v. 17, p. 119–139, 2015. DOI: 10.5380/abclima.v17i0.38903.

BENJAMINI, Y.; HOCHBERG, Y. Controlling the False Discovery Rate: a practical and powerful approach to multiple testing. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological), v. 57, n. 1, p. 289–300, 1995. DOI: 10.1111/j.2517-6161.1995.tb02031.x.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. Portaria nº 16, de 5 de fevereiro de 2020. Aprova o Zoneamento Agrícola de Risco Climático para a cultura da mandioca no Estado do Rio Grande do Norte. Brasília, DF: MAPA, 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Secretaria de Política Agrícola. Portaria SPA/MAPA nº 133, de 20 de maio de 2026. Aprova o Zoneamento Agrícola de Risco Climático para a cultura do feijão-caupi no Estado do Rio Grande do Norte, ano-safra 2026/2027. Brasília, DF: MAPA, 2026a.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Secretaria de Política Agrícola. Portaria SPA/MAPA nº 232, de 30 de junho de 2026. Aprova o Zoneamento Agrícola de Risco Climático para a cultura do milho 1ª safra no Estado do Rio Grande do Norte, ano-safra 2026/2027. Brasília, DF: MAPA, 2026b.

CAMERON, A. C.; GELBACH, J. B.; MILLER, D. L. Robust inference with multiway clustering. Journal of Business & Economic Statistics, v. 29, n. 2, p. 238–249, 2011. DOI: 10.1198/jbes.2010.07136.

DUNN, O. J. Multiple comparisons using rank sums. Technometrics, v. 6, n. 3, p. 241–252, 1964. DOI: 10.1080/00401706.1964.10490181.

FISHER, N. I. Statistical analysis of circular data. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 277 p.

HENNIG, C. Cluster-wise assessment of cluster stability. Computational Statistics & Data Analysis, v. 52, n. 1, p. 258–271, 2007. DOI: 10.1016/j.csda.2006.11.025.

HOLM, S. A simple sequentially rejective multiple test procedure. Scandinavian Journal of Statistics, v. 6, n. 2, p. 65–70, 1979.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Agropecuário 2017: resultados definitivos. Rio de Janeiro: IBGE, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Malha Municipal Digital: versão 2025. Rio de Janeiro: IBGE, 2026.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Produção Agrícola Municipal: Tabela 1612 – Área plantada, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção das lavouras temporárias. SIDRA. Rio de Janeiro: IBGE. Acesso em: 24 ago. 2026.

KENDALL, M. G. Rank correlation methods. 4. ed. London: Charles Griffin, 1975.

KRUSKAL, W. H.; WALLIS, W. A. Use of ranks in one-criterion variance analysis. Journal of the American Statistical Association, v. 47, n. 260, p. 583–621, 1952. DOI: 10.1080/01621459.1952.10483441.

MACQUEEN, J. Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In: BERKELEY SYMPOSIUM ON MATHEMATICAL STATISTICS AND PROBABILITY, 5., 1967, Berkeley. Proceedings [...]. Berkeley: University of California Press, 1967. v. 1, p. 281–297.

MANN, H. B. Nonparametric tests against trend. Econometrica, v. 13, n. 3, p. 245–259, 1945. DOI: 10.2307/1907187.

MARENGO, J. A.; GALDOS, M. V.; CHALLINOR, A.; CUNHA, A. P.; MARIN, F. R.; VIANNA, M. dos S.; ALVALA, R. C. S.; ALVES, L. M.; MORAES, O. L.; BENDER, F. Drought in Northeast Brazil: a review of agricultural and policy adaptation options for food security. Climate Resilience and Sustainability, v. 1, e17, 2022. DOI: 10.1002/cli2.17.

MARENGO, J. A.; TORRES, R. R.; ALVES, L. M. Drought in Northeast Brazil—past, present, and future. Theoretical and Applied Climatology, v. 129, n. 3–4, p. 1189–1200, 2017. DOI: 10.1007/s00704-016-1840-8.

MELO, R. F. de; VOLTOLINI, T. V. (ed.). Agricultura familiar dependente de chuva no Semiárido. Brasília, DF: Embrapa, 2019. 467 p.

ROUSSEEUW, P. J. Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. Journal of Computational and Applied Mathematics, v. 20, p. 53–65, 1987. DOI: 10.1016/0377-0427(87)90125-7.

SEN, P. K. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. Journal of the American Statistical Association, v. 63, n. 324, p. 1379–1389, 1968. DOI: 10.1080/01621459.1968.10480934.

SILVA, R. M. A. da; AQUINO, J. R. de; COSTA, F. B.; NUNES, E. M. Características produtivas e socioambientais da agricultura familiar no Semiárido brasileiro: evidências a partir do Censo Agropecuário de 2017. Desenvolvimento e Meio Ambiente, v. 55, p. 314–338, 2020. DOI: 10.5380/dma.v55i0.73745.

SUN, L.; LI, H.; WARD, M. N.; MONCUNILL, D. F. Climate Variability and Corn Yields in Semiarid Ceará, Brazil. Journal of Applied Meteorology and Climatology, v. 46, n. 2, p. 226–240, 2007. DOI: 10.1175/JAM2458.1.

VALE, T. M. C. do; SPYRIDES, M. H. C.; ANDRADE, L. de M. B.; BEZERRA, B. G.; SILVA, P. E. da. Subsistence Agriculture Productivity and Climate Extreme Events. Atmosphere, v. 11, n. 12, art. 1287, 2020. DOI: 10.3390/atmos11121287.

WOOLDRIDGE, J. M. Econometric analysis of cross section and panel data. 2. ed. Cambridge, MA: The MIT Press, 2010. 1096 p.

XAVIER, A. C.; SCANLON, B. R.; KING, C. W.; ALVES, A. I. New improved Brazilian daily weather gridded data (1961–2020). International Journal of Climatology, v. 42, n. 16, p. 8390–8404, 2022. DOI: 10.1002/joc.7731.

YUE, S.; PILON, P.; PHINNEY, B.; CAVADIAS, G. The influence of autocorrelation on the ability to detect trend in hydrological series. Hydrological Processes, v. 16, n. 9, p. 1807–1829, 2002. DOI: 10.1002/hyp.1095.

YUE, S.; WANG, C. Y. Applicability of prewhitening to eliminate the influence of serial correlation on the Mann-Kendall test. Water Resources Research, v. 38, n. 6, p. 4-1–4-7, 2002. DOI: 10.1029/2001WR000861.

ZHANG, X.; ALEXANDER, L.; HEGERL, G. C.; JONES, P.; KLEIN TANK, A. M. G.; PETERSON, T. C.; TREWIN, B.; ZWIERS, F. W. Indices for monitoring changes in extremes based on daily temperature and precipitation data. WIREs Climate Change, v. 2, n. 6, p. 851–870, 2011. DOI: 10.1002/wcc.147.

Anexos



Figura 1 — Regionalização climática



Figura 2 — Rendimento agrícola



Tabela 1 — 36 cenários históricos



Figura 3 — Estrutura da agricultura familiar e acesso a recursos



Figura 4 — Orientação produtiva e perfil etário



Figura 5 — Tendência de Rx1day

CÓDIGO: ET1038

AUTOR: NOEMIA FRANCIANE DA SILVA LIMA

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Produção e Caracterização de Heteroestruturas Ceramica/metal ferromagnético para aplicações em sistemas termo-magnéticos

Resumo

O controle da resposta termomagnética constitui um importante desafio na spin-caloritrônica, especialmente em aplicações de sensoriamento e conversão de energia. Neste trabalho, foi investigada experimentalmente a influência do exchange bias (EB) sobre a resposta termomagnética de multicamadas NiFe/IrMn. A tensão termomagnética foi analisada em função da intensidade e da orientação do campo magnético externo em relação aos eixos de anisotropia e aos contatos elétricos. Os resultados experimentais revelaram respostas termomagnéticas assimétricas, evidenciando que o exchange bias não apenas desloca as curvas ao longo do eixo do campo, mas também modifica sua forma e simetria. Esse comportamento está relacionado à interação entre as anisotropias de exchange bias e uniaxial, que influencia diretamente a orientação da magnetização e, consequentemente, a tensão termomagnética medida. Dessa forma, os resultados demonstram que o efeito exchange bias é um importante mecanismo para controlar a resposta termomagnética em heteroestruturas magnéticas. A dependência da resposta com a configuração das anisotropias também evidencia o potencial das medidas termomagnéticas para a caracterização de anisotropias magnéticas e para futuras aplicações em sensoriamento de campos magnéticos e dispositivos spin-caloritrônicos.

Palavras-chave: Heteroestruturas magnéticas. Termomagnético.Spintrônica.Exchange bias.

TITLE: Experimental investigation of the thermomagnetic response induced by exchange bias in NiFe/IrMn multilayers

Abstract

The control of the thermomagnetic response represents an important challenge in spin caloritronics, particularly for sensing and energy conversion applications. In this work, the influence of exchange bias (EB) on the thermomagnetic response of NiFe/IrMn multilayers was experimentally investigated. The thermomagnetic voltage was analyzed as a function of the magnitude and orientation of the external magnetic field with respect to the anisotropy axes and electrical contacts. The experimental results revealed asymmetric thermomagnetic responses, showing that exchange bias not only shifts the

curves along the magnetic field axis but also modifies their shape and symmetry. This behavior is associated with the interplay between exchange bias and uniaxial anisotropies, which directly affects the magnetization orientation and, consequently, the measured thermomagnetic voltage. Thus, the results demonstrate that the exchange bias effect is an important mechanism for controlling the thermomagnetic response in magnetic heterostructures. The dependence of the response on the anisotropy configuration also highlights the potential of thermomagnetic measurements for characterizing magnetic anisotropies and for future applications in magnetic field sensing and spin-caloritronic devices.

Keywords: Magnetic heterostructures. Thermomagnetic. Spintronics. Exchange bias.

Introdução

Entre os principais fenômenos estudados na área de spin-caloritrônica destacam-se o Efeito Nernst Anômalo (ANE) e o Efeito Seebeck Longitudinal de Spin (LSSE). Esses fenômenos têm despertado grande interesse devido ao seu potencial para aplicações relacionadas à conversão de energia térmica em energia elétrica. Experimentalmente, ambos podem ser investigados em filmes finos utilizando configurações semelhantes, nas quais a amostra é submetida a um gradiente térmico aplicado perpendicularmente ao seu plano. No caso do Efeito Nernst Anômalo, a presença simultânea de uma magnetização e de um gradiente térmico produz um campo elétrico transversal. Esse campo pode ser descrito pela relação (Eq.1). Em que C_ANE=λ_ANE μ_0 m_s , sendo λ_ANE o coeficiente do Efeito Nernst Anômalo, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo e m_s a magnetização de saturação do material. O vetor unitário mˆrepresenta a direção da magnetização da amostra. Para o Efeito Seebeck Longitudinal de spin, o campo elétrico tem uma equação bem semelhante a anterior sendo (Eq.2) Onde λ_LSSE correspondera ao coeficiente associado ao LSSE e σˆrepresenta a direção da polarização de spin. Dessa forma, tanto o ANE quanto o LSSE apresentam uma forte dependência da orientação relativa entre a direção magnética ou de spin e o gradiente térmico. No ANE, essa dependência está relacionada à magnetização do material, enquanto no LSSE está associada à polarização de spin. Assim, a configuração geométrica da amostra, a direção do gradiente de temperatura e a orientação do campo magnético são fatores fundamentais para determinar a direção e a magnitude da tensão termoelétrica medida experimentalmente. A tensão termomagnética medida experimentalmente depende da distância entre os contatos elétricos e da orientação da magnetização em relação ao gradiente térmico. Assim a tensão pode ser modificada por meio do controle do estado de magnetização e das anisotropias magnéticas da amostra. A anisotropia magnética possui, portanto, papel fundamental na resposta termomagnética. As dependências da tensão gerada em relação ao ângulo, ao campo magnético e à temperatura podem fornecer informações sobre a simetria, intensidade e orientação das anisotropias presentes no material. Assim, além de serem utilizadas no estudo de fenômenos spin-caloritrônicos, as medidas termomagnéticas podem atuar como uma ferramenta para caracterizar anisotropias magnéticas em filmes finos e heteroestruturas. Entre as diferentes formas de anisotropia, a anisotropia de troca (exchange bias) apresenta particular importância. Esse efeito surge do acoplamento de troca na interface entre um material ferromagnético sendo o NiFe e um antiferromagnético sendo o IrMn. Após o processo de field cooling abaixo da

temperatura de Néel do material antiferromagnético, é estabelecida uma anisotropia unidirecional, responsável pelo deslocamento da curva de histerese magnética ao longo do eixo do campo aplicado. Nesse contexto, o trabalho investiga uma multicamada [NiFe/IrMn]×4, variando a intensidade e a direção do campo magnético externo em relação aos eixos de anisotropia e à orientação dos contatos elétricos. Os resultados mostram que a configuração das anisotropias exerce forte influência sobre as curvas termomagnéticas, produzindo respostas assimétricas que dependem da direção da magnetização. Para explicar esse comportamento, os autores também desenvolvem um modelo teórico baseado na energia livre magnética, considerando principalmente as contribuições do efeito de exchange bias e da anisotropia uniaxial.

Metodologia

Difração de raios X A técnica de difração de raios X foi empregada para a identificação das estruturas cristalinas presentes nos materiais estudados. As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro MiniFlex II, da Rigaku, a partir do qual foram obtidos os respectivos difratogramas das amostras. Para as análises, foi utilizada uma fonte de radiação de cobre (Cu), com comprimento de onda de $\lambda = 1{,}54$ Å. As medidas foram realizadas em uma faixa angular de 2θ. Magnetron Sputtering Os filmes finos utilizados neste trabalho foram depositados pela técnica de magnetron sputtering. O equipamento possui uma câmara de deposição conectada a uma bomba mecânica e a uma bomba turbomolecular, possibilitando a obtenção de pressões da ordem de 10-7 Torr. O magnetron sputtering é uma técnica de deposição física de filmes finos que pode ser empregada para a deposição de diferentes tipos de materiais. Durante o processo, um alvo sólido constituído pelo material de interesse é submetido a um plasma formado em baixa pressão na presença de um gás inerte, geralmente argônio. Os íons de argônio são acelerados em direção ao alvo devido à diferença de potencial aplicada, promovendo a ejeção de átomos de sua superfície. Esses átomos se deslocam percorrendo um livre caminho medio em direção ao substrato, onde se acumulam gradualmente, formando o filme fino. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) A caracterização das propriedades magnéticas das amostras foi realizada utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404, da Lake Shore. O funcionamento do equipamento baseia-se na vibração controlada da amostra na presença de um campo magnético aplicado. O movimento da amostra magnetizada produz uma variação do fluxo magnético nas bobinas de detecção, gerando um sinal elétrico proporcional à magnetização da amostra. Dessa forma, é possível determinar a magnetização em função do campo magnético aplicado e obter as curvas de histerese das amostras. Medidas termomagnéticas As medidas termoelétricas associadas ao Efeito Nernst Anômalo (ANE) e o Efeito Seebeck Longitudinal de Spin (LSSE), que têm recebido considerável atenção devido ao seu potencial para aplicações na conversão de energia termoelétrica. No sistema da primeira figura (Fig. 1b), o campo magnético externo foi produzido por uma bobina de Helmholtz alimentado por uma fonte bipolar Kepco. O gradiente térmico (∇T) aplicado à amostra foi produzido por um módulo micro-Peltier, cuja corrente foi controlada por uma fonte de alimentação. A temperatura do dissipador de calor foi monitorada por meio de termopares. A tensão termoelétrica gerada na amostra foi medida utilizando um nanovoltímetro. Os contatos elétricos foram posicionados com uma separação de 5 mm. Deposição do filme fino Nesse trabalho foi produzida uma multicamada composta por [Ni_81 Fe_19/Ir_20 Mn_80] ×4, com espessura de 50 nm para o Ni_81 Fe_19 e 20 nm para o Ir_20 Mn_80. Além disso,

um filme de Ta com uma espessura de 10 nm foi utilizado como camada de buffer e cap layer. Para a deposição foi utilizado um substrato de Si (111) foi colocado na câmara com a pressão de base 3×10^(-7) torr. Durante a deposição das camadas, foi mantida uma pressão de Ar (argônio) de 2×10^(-3) torr, com fluxo constante de 32 sccm. Foi utilizado uma fonte DC para a deposição de ambos os materiais. Com esses parâmetros resultaram em taxas de deposição de 0,4 nm/s e 0,6 nm/s para os alvos de NiFe e IrMn, respectivamente. O eixo de Exchange bias (EB) foi induzido durante a deposição por meio da aplicação de um campo magnético no plano da amostra de 1,5 KOe, utilizando ímãs permanentes, orientado ao longo da direção desejada para o eixo de EB. Após a deposição, as amostras foram cortadas em peças de 12,5×4 mm^2, considerando as orientações em que o eixo de EB no sentido longo da amostra e perpendicular ao eixo principal das amostras, para a realização das medidas de magnetização e termomagnéticas. Caracterização estrutural As propriedades estruturais foram estudadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku Mini-Flex II com radiação Cu-Kα, em geometria de Bragg-Brentano. As medidas foram realizadas no intervalo de 10° a 80° (2θ), com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 1,5°/min. Caracterização magnética As curvas de magnetização em função do campo magnético externo, para diferentes ângulos em relação às anisotropias magnéticas exchange bias (EB) e uniaxial — ambas induzidas na mesma direção durante a deposição — foram obtidas utilizando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM, série Lake Shore 7400). O campo magnético foi aplicado no plano do filme (θ_h=90°). Para essas medidas, foi considerado ϕ_h=0°, correspondente à direção x, conforme apresentado na Figura 1(a).

Resultados e Discussões

A Figura 2(a) apresenta o padrão de DRX da multicamada estudada. O padrão de difração de raios X da multicamada apresenta dois principais picos de difração, localizados aproximadamente em 2θ≈41,3∘ e 2θ≈44,6∘. Com base nas fichas padrão JCPDS (JCPDS nº 065–4062 e JCPDS nº 003–1044). Essas considerações foram associadas aos planos (111) do IrMn e (111) do NiFe, respectivamente. A preponderância das reflexões (111) sugere uma orientação cristalográfica preferencial nessa direção em ambas as camadas. Dentro do intervalo de medição, não foram observados picos adicionais relacionados a fases secundárias, o que indica que a estrutura da multicamada está íntegra. As curvas de magnetização em relação ao campo magnético externo para vários valores do ângulo ϕ_h são mostradas na Figura 2(b). Para essas medidas, a direção das anisotropias induzidas foi alinhada com a direção yˆ, ao passo que o campo magnético externo foi girado de ϕ_h=0^∘, que corresponde à direção xˆ, até ϕ_h=90^∘, que corresponde à direção yˆ. Para ϕ_h=0^∘, nota-se uma curva de magnetização referente ao eixo duro de magnetização, apresentando H_EB=0 Oe e campo coercivo H_c próximo de zero. Conforme o campo magnético externo é girado para ϕ_h=90^∘, nota-se um deslocamento da curva de magnetização ao longo do eixo do campo magnético. Isso é característico do efeito exchange bias, que começa a afetar o processo de magnetização do sistema. Para esse ângulo, obtêm-se 〖|H〗 _EB |=27 Oe e |H_c |=3 Oe, o que demonstra a ocorrência do efeito exchange bias na multicamada. Quando o campo magnético externo é girado até 270°, a curva de magnetização mostra um deslocamento relacionado a um valor positivo de H_EB. Depois de caracterizar os filmes finos, foram feitas medições termomagnéticas. As medidas do IrMn, devido ao

seu forte acoplamento spin-órbita, exibem simultaneamente contribuições do efeito Nernst anômalo (ANE) e do efeito Seebeck de spin longitudinal (LSSE). Neste estudo, não se faz a distinção das contribuições individuais de ANE e LSSE. O objetivo principal é entender de que maneira as anisotropias magnéticas, especialmente o exchange bias, alteram a resposta termomagnética global do sistema. Como os efeitos ANE e LSSE geram campos elétricos alinhados à direção da magnetização, suas contribuições combinadas exibem a mesma simetria em relação à orientação da magnetização. Primeiramente, o campo magnético externo foi estabelecido em $\phi_h=0^\circ$, ao passo que as anisotropias foram orientadas na direção dos contatos elétricos, de forma que $\phi_{EB}=\phi_k=90^\circ$. Essa configuração faz com que as curvas termomagnéticas imitem o comportamento das curvas de magnetização ao longo do eixo fácil, o que provoca um deslocamento da resposta termomagnética ao longo do eixo do campo magnético, devido à presença do efeito exchange bias. A Figura 3 demonstra que a resposta termomagnética da multicamada NiFe/IrMn é diretamente influenciada pela diferença de temperatura e pela configuração das anisotropias magnéticas. Para $\phi_{EB}=\phi_k=90^\circ$, o aumento do gradiente térmico ΔT provoca um aumento linear da tensão máxima Vmax, com coeficiente termoelétrico efetivo de aproximadamente 0,22μV/K. A forma das curvas permanece praticamente inalterada, indicando que a variação de ΔT modifica principalmente a amplitude da resposta, enquanto sua simetria é determinada pela configuração magnética. A variação da orientação do campo externo evidencia a forte influência do exchange bias sobre a magnetização e, consequentemente, sobre a tensão termomagnética. Em baixos campos, a magnetização permanece próxima ao eixo fácil definido pelo EB, produzindo uma elevada projeção da magnetização na direção dos contatos elétricos e, portanto, uma maior tensão. Com o aumento do campo, a energia de Zeeman supera a contribuição do exchange bias, fazendo com que a magnetização se alinhe progressivamente ao campo externo e reduzindo a componente detectada pelos contatos. Assim, os resultados evidenciam que o exchange bias controla a resposta termomagnética principalmente na região de baixos campos, enquanto a energia de Zeeman domina em campos elevados. A ausência de inversão da polaridade da tensão durante a reversão do campo também reforça a importância da anisotropia unidirecional associada ao EB, diferenciando o comportamento do sistema daquele esperado para uma amostra com apenas anisotropia uniaxial. Para $\phi_{EB}=\phi_k=0^\circ$, isto é, quando as anisotropias de exchange bias (EB) e uniaxial estão orientadas ao longo da direção $\hat{x}$, a configuração experimental favorece o alinhamento da magnetização com a direção dos contatos elétricos. Dessa forma, para $\phi_h=0^\circ$, a resposta termomagnética apresenta comportamento semelhante ao observado na curva de magnetização, uma vez que a tensão medida está diretamente relacionada à projeção da magnetização na direção de detecção. À medida que o ângulo ϕ_h do campo magnético externo aumenta, observa-se uma modificação progressiva no formato das curvas termomagnéticas, evidenciando a influência das anisotropias magnéticas presentes no sistema. Em particular, a interação entre a anisotropia unidirecional associada ao exchange bias e a anisotropia uniaxial altera a configuração de equilíbrio da magnetização e, consequentemente, a resposta termomagnética. Quando o campo é aplicado na direção oposta, $-\hat{y}$, observa-se um comportamento aproximadamente espelhado das curvas, característica relacionada à presença do exchange bias e à assimetria introduzida pela anisotropia unidirecional. Esse comportamento pode ser compreendido considerando a competição entre a energia de Zeeman, associada ao campo magnético externo, e as energias correspondentes às anisotropias magnéticas. O equilíbrio da magnetização é determinado pela minimização da energia livre do sistema, de modo que sua orientação varia conforme a intensidade e

a direção do campo aplicado. Para valores intermediários de ϕ_h, a contribuição do exchange bias permanece significativa, resultando em curvas termomagnéticas assimétricas. Para ângulos mais elevados do campo externo, a tensão termomagnética não atinge o mesmo valor de Vmax observado para ϕ_h=0^∘. Entretanto, com o aumento da intensidade do campo magnético, a magnetização tende a se reorientar progressivamente em direção às posições favorecidas pelas anisotropias de exchange bias e uniaxial, que estão alinhadas com a direção dos contatos elétricos. Como consequência, aumenta a componente da magnetização projetada sobre a direção de detecção, produzindo um aumento da tensão termomagnética. Esse comportamento apresenta semelhanças com o observado em sistemas contendo apenas anisotropia uniaxial; contudo, a presença do exchange bias introduz uma anisotropia unidirecional, tornando a resposta mais assimétrica em relação à reversão do campo magnético. Portanto, os resultados demonstram que as medidas termomagnéticas constituem uma ferramenta sensível para investigar anisotropias magnéticas, uma vez que a forma e a amplitude da resposta elétrica refletem diretamente a configuração de equilíbrio da magnetização e, consequentemente, o panorama da energia anisotrópica do sistema.

Conclusão

Em suma, mostramos que o exchange bias (EB) é essencial para definir a resposta termomagnética resultante da combinação dos efeitos Nernst anômalo (ANE) e Seebeck de spin longitudinal (LSSE) em filmes finos multicamadas de NiFe/IrMn. Ao variar sistematicamente a direção do campo magnético externo em relação aos eixos de anisotropia e contatos elétricos, notamos o aparecimento de curvas termomagnéticas altamente assimétricas, que não podem ser justificadas apenas pelos efeitos tradicionais de deslocamento do campo. Os resultados demonstram que a configuração das anisotropias influencia diretamente a orientação da magnetização e, consequentemente, a resposta termomagnética do sistema. Dessa forma, as medidas termomagnéticas mostram-se uma ferramenta eficiente para investigar anisotropias magnéticas em heteroestruturas, além de evidenciarem o potencial do controle dessas anisotropias para aplicações em sensoriamento magnético e dispositivos spin-caloritrônicos.

Referências

[1] PAPAJ, M.; FU, L. Enhanced anomalous Nernst effect in disordered Dirac and Weyl materials. Physical Review B, v. 103, 075424, 2021. DOI: 10.1103/PhysRevB.103.075424. [2] HU, J.; ZHANG, Y.; CABERO Z., M. A.; WEI, B.; TU, S.; LIU, S.; YU, D.; ANSERMET, J.-P.; GRANVILLE, S.; YU, H. Anomalous Nernst effect in Co_2MnGa thin films with perpendicular magnetic anisotropy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 500, 166397, 2020. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166397. [3] WELLS, J.; SELEZNEVA, E.; KRZYSTECZKO, P.; HU, X. K.; SCHUMACHER, H. W.; MANSELL, R.; COWBURN, R.; CUENAT, A.; KAZAKOVA, O. Combined anomalous Nernst effect and thermography studies of ultrathin CoFeB/Pt nanowires. AIP Advances, v. 7, n. 5, 055904, 2017. DOI: 10.1063/1.4973196. [5] COX, C. D. W.; COX, A. J.; CARUANA, C. J.; CROPPER, M. D.; MORRISON, K. Anomalous Nernst effect in Co_2MnSi thin films. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 53, 035005, 2020. DOI: 10.1088/1361-6463/ab4eeb. [6]

DAOU, R.; HÉBERT, S.; PELLOQUIN, D.; MAIGNAN, A. Anomalous Nernst effect and thermal conductivity in $Co_3Sn_2S_2$ polycrystals. Solid State Sciences, v. 149, 107454, 2024. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107454. [7] CORREA, M. A.; FERREIRA, A.; SOUZA, A. L. R.; DANTAS NETO, J. M.; BOHN, F.; VAZ, F.; KURLYANDSKAYA, G. V. Anomalous Nernst effect in flexible Co-based amorphous ribbons. Sensors, v. 23, n. 3, 1420, 2023. DOI: 10.3390/s23031420.

Anexos



eq. 1



eq. 2



Configurações vetoriais mais coumuns.



a) Padrão de difração de raios X b) Magentização em função do campo externo para diferentes ângulos.



Medições termomagnéticas em função do campo magnético externo para diferntes valores de delta T.

CÓDIGO: ET1051

AUTOR: DAVI BRAGA CERVEIRA

ORIENTADOR: MARIO OTAVIO SALLES

TÍTULO: Simetrias Locais e Globais na Mecânica Lagrangiana

Resumo

Neste trabalho formulamos geometricamente os conceitos de simetrias locais e globais na mecanica Lagrangiana.
A partir da ação de um grupo de Lie G sobre uma variedade de configuração Q, exploramos sua extensão ao fibrado tangente TQ.
Por meio da estrutura geométrica do grupo tangente TG, distinguimos a invariancia global da Lagrangiana em relação
à sua invariancia local (gauge). Essa abordagem acomoda naturalmente as transformações de simetria dependentes do tempo.

Palavras-chave: simetria, mecanica lagrangiana, grupos de Lie, ação de grupos.

TITLE: Local and global symetry in lagrangian mechanics

Abstract

In this work, we formulate geometrically the concepts of local and global symmetries in Lagrangian mechanics. Starting from the action of a Lie group G on a configuration manifold Q, we explore its extension to the tangent bundle TQ.
Through the geometric structure of the tangent group TG, we distinguish the global invariance of the Lagrangian from its local (gauge) invariance.
This approach naturally accommodates time-dependent symmetry transformations.

Keywords: symetry, lagrangian mechanics, Lie groups, action groups.

Introdução

Na mecanica clássica um sistema lagrangiano com simetria é especificado pelos seguintes dados:

- Seu espaço de configuração (uma variedade Q).
- O lagrangiano (uma função L sobre o fibrado tangente TQ de Q)
- O grupo de simetria (Um grupo de Lie G com uma ação G X Q -> Q, representado pelo
seguinte mapa:

(ver equação 1)

Diz-se que este grupo descreve uma simetria global quando L é um invariante sob a ação induzida G X TQ -> TQ .

Utilizando a extensão de G ao grupo tangente TG, o presente trabalho tem como objetivo discutir como
estes conceitos podem ser generalizados para incluir o caso de uma simetria local, ou uma simetria de gauge, sob G.

Metodologia

Para a realização desse trabalho inicialmente foi feito uma pesquisa bibliográfica sobre grupos de Lie, variedades e ações de grupos, onde foi discutido os conceitos e definições
essenciais para a pesquisa ao longo dos dias que se passaram. O procedimento para distinguir e generalizar a invariância global e local (gauge)
de um sistema Lagrangiano seguiu as seguintes etapas formais:

. METODOLOGIA

A abordagem metodológica deste trabalho fundamenta-se na formulação geométrica rigorosa da Mecânica Clássica, utilizando a teoria dos Grupos de Lie, Álgebras de Lie e a geometria diferencial de fibrados tangentes. O procedimento para distinguir e generalizar a invariância global e local (gauge) de um sistema Lagrangiano seguiu as seguintes etapas formais:

2.1. Definição do Espaço de Configuração e da Invariância Global

Inicialmente, considera-se um sistema mecânico caracterizado por um espaço de configuração modelado por uma variedade diferenciável Q e uma função Lagrangiana $L: TQ \to \mathbb{R}$ definida sobre o fibrado tangente TQ.

Assumindo a ação de um grupo de Lie G sobre Q dada por $G \times Q \to Q$, $(g, q) \mapsto g \cdot q$, a simetria global foi formalizada através da extensão natural dessa ação ao fibrado tangente TQ, dada por:

$$G \times TQ \to TQ, \quad (g, (q, \dot{q})) \mapsto (g \cdot q, g \cdot \dot{q})$$

Diz-se que a Lagrangiana é globalmente invariante se satisfizer $L(g \cdot (q, \dot{q})) = L(q, \dot{q})$ para todo $g \in G$. Em termos do funcional de ação $S[q] = \int L(q(t), \dot{q}(t)) dt$, a invariância global equivale à condição de que $S[g \cdot q] = S[q]$ para transformações constantes no tempo, isto é, onde $(g \cdot q)(t) = g \cdot q(t)$.

2.2. Extensão ao Grupo Tangente TG e Trivialização

Para acomodar simetrias locais (dependentes do tempo), analisou-se a estrutura do fibrado tangente do grupo de Lie, TG. O grupo TG é munido de uma estrutura de grupo de Lie via a multiplicação induzida de G:

$$(g, \dot{g})(h, \dot{h}) = \left(gh, \left.\frac{d}{dt}(g(t)h(t))\right\vert{}_{t=0}\right)$$

A ação de TG sobre TQ é então definida por:

$$(g, \dot{g}) \cdot (q, \dot{q}) = \left(g \cdot q, \left.\frac{d}{dt}(g(t)q(t))\right\vert{}_{t=0}\right)$$

Devido à trivialidade do fibrado TG, utiliza-se o isomorfismo $\lambda: TG \to G \times T_e G$ dado pelas translações à esquerda ($\lambda(g, \dot{g}) = (g, T_g L_{g^{-1}}(\dot{g}))$) para identificar TG com o produto semidireto $G \ltimes \mathfrak{g}$, em que $\mathfrak{g} = T_e G$ representa a álgebra de Lie de G. Aoperação do produto em $G \times \mathfrak{g}$ assume a forma:

$$(g_1, X_1)(g_2, X_2) = (g_1 g_2, X_1 + \mathrm{Ad}(g_1)X_2)$$

em que $\mathrm{Ad}(g)X = \left.\frac{d}{dt}(g \cdot \exp(tX) \cdot g^{-1})\right\vert{}_{t=0}$ é a representação adjunta do grupo de Lie.

2.3. Formalização da Invariância Local (Gauge)

Através dessa trivialização, a ação de TG sobre TQ reescreve-se explicitamente em termos de pares $(g, X) \in G \times \mathfrak{g}$ como:

$$(g, X) \cdot (q, \dot{q}) = (g \cdot q, \, g \cdot \dot{q} + X_Q(g \cdot q))$$

onde X_Q denota o campo vetorial infinitesimal em Q induzido pelo elemento $X \in \mathfrak{g}$.

A partir desse arcabouço, a invariância local (ou de gauge) é definida rigorosamente pela condição de invariância da Lagrangiana sob a ação de TG, ou seja, $L((g, X) \cdot (q, \dot{q})) = L(q, \dot{q})$ para todo $g \in G$ e $X \in \mathfrak{g}$. No

funcional de ação $S[q]$, isso se reflete na invariância $S[g \cdot q] = S[q]$ para qualquer curva suave dependente do tempo $g(t)$ no grupo G, tal que $(g \cdot q)(t) = g(t) \cdot q(t)$

Resultados e Discussões

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A formulação geométrica apresentada permite analisar como a estrutura de grupos e álgebras de Lie rege o comportamento de simetrias em sistemas Lagrangianos, fornecendo uma distinção clara e rigorosa entre invariâncias globais e locais.

3.1. Papel da Estudo Geométrico do Fibrado Tangente TG

Na abordagem tradicional da mecânica clássica, simetrias globais são tratadas por transformações rígidas (constantes no tempo), nas quais o estado de velocidades do sistema se transforma simplesmente pelo empurrão (push-forward) da ação de G. No entanto, ao estender a análise para simetrias dependentes do tempo $g(t)$, surge um termo adicional associado à derivada temporal da curva $g(t)$.

O resultado central da nossa construção consiste em mostrar que o espaço natural para descrever essas transformações generalizadas não é apenas o grupo G, mas sim o seu fibrado tangente TG. Ao explorar a trivialização $TG \cong G \ltimes \mathfrak{g}$ por meio da translação à esquerda $L_{g^{-1}}$, foi possível decompor o elemento de velocidade do grupo $(g, \dot{g})$ em uma componente do grupo $g \in G$ e uma componente na álgebra de Lie $X \in \mathfrak{g} = T_e G$.

3.2. Decomposição da Ação e Correção Infinitesimal

A representação da ação de TG sobre TQ, dada por:

$$(g, X) \cdot (q, \dot{q}) = (g \cdot q, \, g \cdot \dot{q} + X_Q(g \cdot q))$$

revela com clareza o efeito das transformações locais sobre as velocidades.

O primeiro termo na velocidade, $g \cdot \dot{q}$, representa a transformação "rígida" ou global induzida pelo grupo.

O segundo termo, $X_Q(g \cdot q)$, representa a contribuição infinitesimal gerada pela variação temporal da simetria, em que X_Q é o campo vetorial fundamental em Q associado ao elemento da álgebra de Lie $X \in \mathfrak{g}$.

Essa estrutura explica o motivo pelo qual a maioria das Lagrangianas convencionais (por exemplo, da forma $L = T - V$ com energia cinética padrão) não é localmente invariante por padrão: a presença do termo extra $X_Q(g \cdot q)$ viola a invariância direta sob TG, a menos que o sistema seja compensado por campos de gauge

adicionais (como no caso da derivada covariante em teorias de campos) ou possua uma estrutura específica.

3.3. Equivalência entre Invariância da Lagrangiana e do Funcional de Ação

A análise demonstra a equivalência entre as definições pontuais (no fibrado TQ) e as definições em termos de trajetórias (no funcional de ação $S[q]$):

Simetria Global: Exigir que L seja invariante pela ação induzida de G sobre TQ equivale a impor que a ação $S[q]$ permaneça inalterada sob transformações constantes $(g \cdot q)(t) = g \cdot q(t)$. Pelo Teorema de Noether, isso conduz diretamente às leis de conservação usuais (como conservação do momento linear e angular).

Simetria Local (Gauge): Exigir a invariância sob a ação de TG garante que a ação $S[q]$ permaneça invariante sob transformações arbitrárias dependentes do tempo $g(t)$. Em sistemas físicos, essa invariância não gera apenas quantidades conservadas, mas reflete uma redundância na descrição dos graus de liberdade do sistema, característica fundamental das teorias de gauge na física contemporânea.

Conclusão

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, formulou-se geometricamente a distinção entre simetrias locais e globais na mecânica Lagrangiana através da teoria de grupos e álgebras de Lie.

A extensão da ação do grupo de Lie G ao seu fibrado tangente TG revelou-se indispensável para acomodar de forma rigorosa as transformações de simetria dependentes do tempo. A trivialização de TG via produto semidireto $G \ltimes \mathfrak{g}$ tornou transparente a presença da contribuição infinitesimal $X_Q(g \cdot q)$ nas transformações de velocidade, estabelecendo o critério geométrico exato para a invariância de gauge da Lagrangiana e do funcional de ação $S[q]$.

Perspectivas Futuras

A continuação natural desta pesquisa envolve o desenvolvimento do formalismo de simetrias no contexto hamiltoniano. Nesse âmbito, a estrutura geométrica adequada passa a ser o fibrado cotangente T^*G de um grupo de Lie, que possui uma estrutura natural de grupoide de Lie sobre o dual da álgebra de Lie $\mathfrak{g}^*$. Este aprofundamento integrará a elaboração do Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) do auto

Referências

[1] R. Abraham, J.E. Marsden: Foundations of Mechanics, Addison Wesley, New York 1987.

[2] Soares, B. L.: Simetrias Globais e Locais em Teorias de Calibre, 2007

[3] Forger, M., Kellendonk, J.: Classical BRST Cohomology and Invariant Functions on Constraint Manifolds

CÓDIGO: ET1057

AUTOR: JOAO MARCELO GALVAO FILGUEIRA DOS SANTOS

ORIENTADOR: IZAN DE CASTRO LEÃO

TÍTULO: Morfologia e cinemática de aglomerados abertos via astrometria e espectroscopia de alta resolução.

Resumo

O estudo da morfologia e da cinemática de aglomerados estelares é fundamental para a compreensão da estrutura e da evolução dos próprios aglomerados, de suas estrelas e da Via Láctea. O presente trabalho visa explorar uma técnica recente empregada na determi- nação de características morfológicas e cinemáticas de aglomerados abertos, por meio da combinação de dados astrométricos e espectroscópicos de alta qualidade. Especificamente, são utilizadas medidas astrométricas obtidas pelo satélite Gaia e medidas de velocidade radial coletadas com o espectrômetro de solo HARPS, de alta resolução espectral. Além de permitir a reconstrução tridimensional de aglomerados, a técnica possibilita isolar efei- tos associados a fenômenos físicos, como rotação e expansão do aglomerado, bem como efeitos relativísticos. A presente etapa apresenta a validação e o refinamento de um estudo prévio, utilizando observações mais recentes do Gaia. Propõe-se expandir o estudo para outros aglomerados próximos, visando aumentar a precisão dos parâmetros cinemáticos locais e contribuir para o refinamento de modelos de cinemática estelar.

Palavras-chave: Aglomerados estelares, Híades, Gaia, Velocidade radial.

TITLE: Morphology and kinematics of open clusters via astrometry and high-resolution spectroscopy

Abstract

The study of the morphology and kinematics of star clusters is fundamental to the understanding of the structure and evolution of the clusters themselves, of their stars, and of the Milky Way. The present work aims to explore a recent technique employed in the determination of morphological and kinematic characteristics of open clusters, through the combination of high-quality astrometric and spectroscopic data. Specifically, astrometric measurements obtained by the Gaia satellite and radial velocity measurements collected with the ground-based HARPS spectrometer, of high spectral resolution, are used. In addition to allowing the three-dimensional reconstruction of clusters, the technique makes it possible to isolate effects associated with physical phenomena, such as cluster rotation and expansion, as well as relativistic effects. The

present stage presents the validation and refinement of a previous study, using more recent Gaia observations. It is proposed to expand the study to other nearby clusters, aiming to increase the precision of local kinematic parameters and to contribute to the refinement of stellar kinematics models.

Keywords: Star clusters, Hyades, Gaia, Radial velocity.

Introdução

A velocidade radial de uma estrela diz respeito à componente do vetor velocidade que está na mesma direção da linha de visada do telescópio que a observa (LINDEGREN; DRAVINS, 2003). Na maioria dos casos, o termo faz referência à velocidade radial espectroscópica, cujo valor é obtido a partir do efeito Doppler, caracterizado pelos deslocamentos das linhas espectrais da estrela para o azul, quando ela está se aproximando do observador, ou para o vermelho, quando ocorre seu afastamento. Também é possível determinar essa grandeza por uma solução puramente astrométrica, a partir de um modelo geométrico simples em que se supõe que as estrelas de um mesmo aglomerado compartilham o mesmo vetor velocidade espacial, como aproximação (GAIA COLLABORATION et al., 2017).

Embora as duas metodologias determinem a mesma grandeza, elas chegam a diferentes resultados para um mesmo alvo. Isso ocorre porque fenômenos físicos distintos podem afetar unicamente uma medida e não a outra (LINDEGREN; DRAVINS, 2003). Por exemplo, uma eventual rotação ou expansão do aglomerado provoca uma perturbação nas medidas astrométricas, visto que viola a aproximação de que os membros compartilham a mesma velocidade espacial. Já para as medidas espectroscópicas, os movimentos convectivos na fotosfera deslocam as linhas espectrais para o azul, efeito chamado "desvio convectivo para o azul". O desvio gravitacional para o vermelho é outro fenômeno que afeta apenas as medidas espectroscópicas (LEÃO et al., 2019). Com isso, de posse da diferença entre os dois tipos de medida para um mesmo conjunto de estrelas de um aglomerado estelar aberto, é possível caracterizar sua morfologia e cinemática, como descreve a metodologia de Leão et al. (2019).

O presente trabalho tem como objetivo estudar e implementar a metodologia descrita por Leão et al. (2019), além de verificar a possibilidade da utilização de dados da terceira liberação de dados do satélite Gaia (DR3; GAIA COLLABORATION et al., 2023) como um refinamento direto dos dados da primeira liberação (DR1; GAIA COLLABORATION et al., 2017), utilizada no artigo. Na etapa atual, o trabalho concentra-se em calcular o vetor velocidade espacial do aglomerado das Híades com base na metodologia descrita em Gaia Collaboration et al. (2017), necessário para obter as velocidades radiais astrométricas dos membros do aglomerado.

Metodologia

O satélite Gaia foi lançado em 2013 com o objetivo de estudar a origem e evolução da Via Láctea ao realizar um mapeamento tridimensional de larga escala e o mais acurado até o momento, através de medidas astrométricas, fotométricas e espectroscópicas

(GAIA COLLABORATION et al., 2016). No trabalho de Leão et al. (2019), são utilizados dados puramente astrométricos para a velocidade espacial do aglomerado das Híades, juntamente com as coordenadas de ascensão reta e declinação fornecidas pela primeira liberação de dados da missão Gaia (GAIA COLLABORATION et al., 2017), para calcular a velocidade radial astrométrica de 131 estrelas do aglomerado.

O aglomerado das Híades é relativamente jovem, com cerca de 625 ± 50 milhões de anos (PERRYMAN et al., 1998), e é o aglomerado estelar aberto mais próximo do Sol, a uma distância de aproximadamente 46,5 pc (VAN LEEUWEN, 2009). As estrelas que o compõem foram alvos da busca por exoplanetas utilizando a técnica de velocidade radial (COCHRAN; HATZES; PAULSON, 2002; PAULSON et al., 2004), o que resultou na descoberta de um planeta gigante orbitando uma das quatro estrelas gigantes do aglomerado. As Híades são um laboratório rico para o estudo da física de aglomerados estelares por terem sido alvo de diversos estudos astrométricos e espectroscópicos, incluindo pela missão Gaia, ampliando as informações acerca do aglomerado e de suas estrelas. O estudo de Leão et al. (2019) é focado no aglomerado das Híades e, por sua vez, o presente trabalho também toma as Híades como foco principal.

Neste trabalho é utilizada uma amostra de 103 estrelas classificadas como membros do aglomerado das Híades pelo artigo de Gaia Collaboration et al. (2017), referente ao DR1, para calcular o vetor velocidade espacial do aglomerado, utilizando uma solução de mínimos quadrados ponderados na Equação 3 do artigo citado. Tendo em vista que as principais fontes de erro são oriundas dos movimentos próprios, da paralaxe e da dispersão de velocidades do aglomerado das Híades, de acordo com a metodologia do mesmo artigo, o método de Monte Carlo foi utilizado para estimar as incertezas do valor central obtido.

Resultados e Discussões

A etapa atual deste trabalho diz respeito ao cálculo do vetor velocidade espacial do aglomerado das Híades. No artigo de Gaia Collaboration et al. (2017), 103 estrelas são classificadas como membros do aglomerado. Com base na Equação 3 do mesmo artigo, um sistema sobredeterminado de 206 equações com apenas 3 incógnitas é resolvido pelo método dos mínimos quadrados ponderados, em que as incertezas são provenientes principalmente das medidas de movimento próprio e de paralaxe, além de uma contribuição da dispersão de velocidades das estrelas membros. O valor desta última é fornecido no artigo como 0,58 km s^{-1}.

A solução dos mínimos quadrados ponderados resulta nas componentes X, Y e Z do vetor velocidade espacial do aglomerado em coordenadas equatoriais cartesianas. O método de Monte Carlo foi implementado para estimar as incertezas. O resultado obtido no presente trabalho para as três componentes foi, respectivamente, (−5,96 ± 0,08; 45,74 ± 0,20; 5,63 ± 0,06) km s^{-1}, enquanto o valor obtido pelo artigo original foi (−6,03 ± 0,08; 45,56 ± 0,18; 5,57 ± 0,06) km s^{-1}. Com isso, verifica-se que todas as componentes diferem em menos de 1σ do valor esperado, indicando que não há evidência de discrepância entre os resultados.

Em seguida, foram calculadas as velocidades radiais astrométricas utilizando o vetor obtido neste trabalho para uma subamostra de dados Gaia DR1 de 65 estrelas do trabalho de Leão et al. (2019), com base na metodologia descrita no mesmo artigo. Uma comparação entre as velocidades radiais obtidas neste trabalho e no de Leão et al. (2019) está disposta na Figura 1.

A Figura 1 apresenta um desvio dos resultados obtidos neste trabalho em relação aos valores de referência de Leão et al. (2019). Após revisão metodológica em Gaia Collaboration et al. (2017), o desvio dos valores centrais é provavelmente originado pela forma como os pesos são calculados neste trabalho, em que se assume que as medidas de paralaxe e movimentos próprios são independentes. No trabalho de Gaia Collaboration et al. (2017), esses valores possuem correlação, e valores para tais estão disponíveis já na primeira liberação de dados. Como perspectiva futura para este trabalho, esta seção será revisada.

Adicionalmente, este trabalho visa aprimorar os resultados do vetor velocidade espacial do aglomerado das Híades utilizando dados da terceira liberação de dados do Gaia, que apresentam precisão astrométrica superior à do DR1.

Conclusão

No presente trabalho, foi obtido o vetor velocidade espacial do aglomerado das Híades com base na metodologia descrita em Gaia Collaboration et al. (2017), utilizando uma amostra de 103 estrelas membros do primeiro lançamento de dados da missão Gaia. As três componentes obtidas são compatíveis com aquelas do artigo original dentro dos intervalos de erro previstos, o que indica que a implementação da metodologia foi bem sucedida nessa etapa. A partir desse vetor, foram calculadas as velocidades radiais astrométricas para uma subamostra de 65 estrelas do trabalho de Leão et al. (2019), as quais apresentam um desvio sistemático em relação aos valores de referência. Tal desvio é provavelmente originado pela forma como os pesos foram calculados neste trabalho, que não leva em consideração a correlação entre as medidas de paralaxe e de movimentos próprios, e a revisão desse cálculo é a próxima etapa do presente trabalho. Tendo verificado a validade da metodologia implementada, a etapa seguinte consiste em recalcular o vetor velocidade espacial utilizando os dados do terceiro lançamento de dados da missão Gaia, cuja precisão astrométrica é superior à do DR1, de modo a verificar a possibilidade de utilizá-los como um refinamento direto dos dados utilizados por Leão et al. (2019).

Referências

ALLENDE PRIETO, C.; KOESTERKE, L.; LUDWIG, H.-G.; FREYTAG, B.; CAFFAU, E. Convective line shifts for the Gaia RVS from the CIFIST 3D model atmosphere grid. Astronomy & Astrophysics, Les Ulis, v. 550, p. A103, 2013. DOI: 10.1051/0004-6361/201220064.

COCHRAN, W. D.; HATZES, A. P.; PAULSON, D. B. Searching for planets in the Hyades. I. The Keck radial velocity survey. The Astronomical Journal, [S. l.], v. 124, n. 1, p. 565–571, jul. 2002. DOI: 10.1086/341170.

FRAKNOI, A.; MORRISON, D.; WOLFF, S. Astronomy 2e. Houston: OpenStax, 2022.

GAIA COLLABORATION et al. Gaia Data Release 1: open cluster astrometry: performance, limitations, and future prospects. Astronomy & Astrophysics, [S. l.], v. 601, p. A19, 2017. DOI: 10.1051/0004-6361/201730552.

GAIA COLLABORATION et al. Gaia Data Release 3: summary of the content and survey properties. Astronomy & Astrophysics, [S. l.], v. 674, p. A1, 2023. DOI: 10.1051/0004-6361/202243940.

GAIA COLLABORATION et al. The Gaia mission. Astronomy & Astrophysics, [S. l.], v. 595, p. 1–36, 2016. DOI: 10.1051/0004-6361/201629272.

LEÃO, I. C.; PASQUINI, L.; LUDWIG, H.-G.; MEDEIROS, J. R. Spectroscopic and astrometric radial velocities: Hyades as a benchmark. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Oxford, v. 483, n. 4, p. 5026–5041, 2019. DOI: 10.1093/mnras/sty3215.

LINDEGREN, L.; DRAVINS, D. The fundamental definition of "radial velocity". Astronomy & Astrophysics, [S. l.], v. 401, p. 1185–1201, 2003. DOI: 10.1051/0004-6361:20030181.

MAYOR, M. et al. Setting new standards with HARPS. The Messenger, [S. l.], n. 114, p. 20–24, dez. 2003.

PAULSON, D. B.; SAAR, S. H.; COCHRAN, W. D.; HENRY, G. W. Searching for planets in the Hyades. III. The quest for short-period planets. The Astronomical Journal, [S. l.], v. 127, n. 3, p. 1644–1652, mar. 2004. DOI: 10.1086/382905.

PERRYMAN, M. A. C. et al. The Hyades: distance, structure, dynamics, and age. Astronomy & Astrophysics, [S. l.], v. 331, p. 81–120, 1998.

SOUZA NETTO, M. G. de. Desvio gravitacional relativístico em ambiente estelar e cinemática de aglomerados abertos: M67, um laboratório único. 2022. 118 f. Tese (Doutorado em Física) — Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

VAN LEEUWEN, F. Parallaxes and proper motions for 20 open clusters as based on the new Hipparcos catalogue. Astronomy & Astrophysics, [S. l.], v. 497, n. 1, p. 209–242, 2009. DOI: 10.1051/0004-6361/200811382.

Anexos



Comparação entre velocidades radiais astrométricas obtidas neste trabalho, eixo y, com os valores de referência de Leão et al. (2019), eixo x. A Figura também conta com o painel de resíduos entre as duas medidas.

CÓDIGO: ET1059

AUTOR: PEDRO VICTOR CASTRO DE SÁ PAIVA

COAUTOR: MARCOS ANTÔNIO DO NASCIMENTO JÚNIOR

COAUTOR: THEOGYNA RAYURE RODRIGUES TEIXEIRA DA COSTA

COAUTOR: WESLEY EULÁLIO CABRAL CAVALCANTI

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Síntese e avaliação catalítica de materiais Nb_2O_5–SiO_2 modificados com vanádio na conversão do glicerol em acroleína.

Resumo

A valorização do glicerol, coproduto da indústria do biodiesel, representa uma alternativa promissora para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como a acroleína. Neste trabalho, foram avaliados catalisadores Nb_2O_5–SiO_2 modificados com diferentes teores nominais de vanádio na conversão catalítica do glicerol. A matriz, composta por 15% de Nb_2O_5 e 85% de SiO_2, foi preparada pelo método Pechini e posteriormente modificada por impregnação, originando os materiais 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20. A análise por difração de raios X indicou caráter predominantemente amorfo para 15NbSiV5 e 15NbSiV10, enquanto o 15NbSiV20 apresentou maior organização estrutural. Nos ensaios em atmosfera de N_2, o 15NbSiV10 apresentou o melhor equilíbrio entre atividade, estabilidade e formação de acroleína, mantendo conversão próxima ou superior a 90% durante 300 min e alcançando 59,98% de seletividade para acroleína ao final do ensaio. Em ar sintético, esse material manteve 100% de conversão durante 600 min, com seletividade média para acroleína de aproximadamente 50%. Também foi avaliado um sistema em duplo leito BPO_4/15NbSiV10, que manteve conversão completa durante 300 min e elevou a seletividade para acroleína de 64,24% para um máximo de 81,86%, permanecendo em 80,09% ao final do ensaio. De modo geral, os resultados mostram que o teor de vanádio e a configuração catalítica influenciam o desempenho e a distribuição dos produtos.

Palavras-chave: Glicerol. Acroleína. Vanádio. Catálise heterogênea. Duplo leito.

TITLE: Synthesis and Catalytic Evaluation of Vanadium-Modified Nb_2O_5–SiO_2 Materials for Glycerol Conversion to Acrolein

Abstract

Glycerol valorization, as a coproduct of the biodiesel industry, represents a promising route for obtaining higher-value products such as acrolein. In this work, Nb_2O_5–SiO_2 catalysts modified with different nominal vanadium contents were evaluated for the catalytic conversion of glycerol. The matrix, composed of 15% Nb_2O_5 and 85% SiO_2, was prepared by the Pechini method and subsequently modified by impregnation, yielding the materials 15NbSiV5, 15NbSiV10, and 15NbSiV20. X-ray diffraction analysis indicated a predominantly amorphous character for 15NbSiV5 and 15NbSiV10, whereas 15NbSiV20 showed a higher degree of structural ordering. Under N_2 atmosphere, 15NbSiV10 exhibited the best balance between activity, stability, and acrolein formation, maintaining glycerol conversion close to or above 90% over 300 min and reaching 59.98% acrolein selectivity at the end of the test. Under synthetic air, this material maintained 100% conversion for 600 min, with an average acrolein selectivity of approximately 50%. A BPO_4/15NbSiV10 dual-bed system was also evaluated, maintaining complete conversion for 300 min and increasing acrolein selectivity from 64.24% to a maximum of 81.86%, remaining at 80.09% at the end of the experiment. Overall, the results show that both vanadium content and catalytic configuration significantly influence catalyst performance and product distribution during glycerol conversion.

Keywords: Glycerol. Acrolein. Vanadium. Heterogeneous catalysis. Dual bed.

Introdução

A expansão da produção de biodiesel tem aumentado a disponibilidade de glicerol como coproduto, tornando seu aproveitamento uma questão relevante para a cadeia produtiva dos biocombustíveis. Nesse contexto, o desenvolvimento de rotas capazes de transformar o glicerol em compostos de maior valor agregado representa uma alternativa de interesse econômico e tecnológico. Entre os produtos que podem ser obtidos a partir dessa matéria-prima, destaca-se a acroleína, importante intermediário empregado na indústria química para a produção de diferentes compostos e materiais.

A conversão do glicerol em acroleína ocorre principalmente por reações de desidratação catalisadas por sítios ácidos. Dessa forma, características como natureza, força e distribuição dos sítios ativos exercem influência direta sobre a atividade e a seletividade do processo. Além disso, a elevada reatividade do glicerol e dos intermediários formados pode favorecer rotas paralelas e a formação de diferentes produtos, tornando a composição e a estabilidade dos materiais catalíticos fatores importantes para o desempenho da reação.

Materiais à base de óxido de nióbio apresentam interesse para a conversão do glicerol devido às suas propriedades ácidas e à possibilidade de modificação de suas características superficiais e estruturais. A associação da nióbia com sílica pode contribuir para a dispersão das espécies presentes no material, enquanto a incorporação de vanádio acrescenta uma nova variável de composição e pode conferir características redox ao sistema. Assim, a utilização de diferentes teores de vanádio permite investigar como a composição influencia a organização estrutural, a atividade catalítica e a distribuição dos produtos formados.

A atmosfera reacional também constitui um parâmetro relevante. Em condições inertes, é possível avaliar predominantemente o comportamento do material na conversão do glicerol sem a presença de oxigênio molecular, enquanto a utilização de uma atmosfera oxidante pode modificar as rotas reacionais e a distribuição dos produtos. A comparação entre essas condições fornece informações importantes sobre o comportamento dos catalisadores contendo vanádio e permite avaliar sua estabilidade ao longo do tempo de reação.

Além da composição do material, a disposição das diferentes funções catalíticas no sistema reacional pode representar outra estratégia para direcionar a conversão do glicerol. O fosfato de boro, BPO_4, apresenta caráter ácido e atividade para reações de desidratação, sendo particularmente interessante para a formação de acroleína. Nesse sentido, uma configuração em duplo leito, na qual diferentes materiais são dispostos sequencialmente no reator, permite avaliar se a combinação espacial dessas funções modifica o desempenho catalítico e a distribuição dos produtos.

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo preparar materiais Nb_2O_5–SiO_2 modificados com diferentes teores nominais de vanádio, denominados 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20, e avaliar seu desempenho na conversão catalítica do glicerol. Os materiais foram comparados quanto às características estruturais observadas por difração de raios X, à conversão do glicerol e à seletividade para os produtos formados. A partir dessa avaliação, o 15NbSiV10 foi selecionado para estudos adicionais em atmosfera de ar sintético. Adicionalmente, foi investigada uma configuração catalítica em duplo leito constituída por BPO_4 e 15NbSiV10, com ênfase na estabilidade do sistema, na seletividade e no rendimento de acroleína.

Metodologia

A matriz Nb_2O_5/SiO_2 utilizada neste trabalho foi obtida a partir de metodologia previamente desenvolvida no Laboratório de Peneiras Moleculares, LABPEMOL, baseada no método dos precursores poliméricos de Pechini. O material apresenta composição nominal de 15% em massa de Nb_2O_5 e 85% de SiO_2, sendo denominado 15NbSi500 em referência ao teor de nióbia e à temperatura final de calcinação.

Para a síntese da matriz, ácido cítrico foi inicialmente dissolvido em 50 mL de água ultrapura. Em seguida, adicionou-se tetraetilortossilicato, TEOS, como precursor de silício, seguido da adição de oxalato de nióbio e amônio, utilizado como precursor de nióbio. A razão molar entre ácido cítrico e TEOS foi de 3:1. A mistura permaneceu sob agitação magnética a 60 °C durante 60 min e, posteriormente, foi adicionado etilenoglicol, empregando-se razão molar etilenoglicol:ácido cítrico de 2:3. O sistema foi submetido à poliesterificação até a formação de uma resina polimérica. O material obtido foi submetido a pré-tratamento térmico a 250 °C durante 120 min e, posteriormente, calcinado a 500 °C por 120 min, sob atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}.

A modificação da matriz 15NbSi500 com vanádio constituiu a etapa específica de preparação dos materiais deste trabalho. Para cada síntese, utilizou-se 1,0 g da matriz, sendo a quantidade de precursor calculada de acordo com o teor nominal de vanádio desejado. O metavanadato de amônio, NH_4VO_3, foi empregado como precursor de vanádio e inicialmente dissolvido em água sob agitação e aquecimento a

aproximadamente 60 °C. Após completa dissolução do precursor, a matriz 15NbSi500 foi adicionada ao sistema, que permaneceu sob aquecimento e agitação até a evaporação da água e obtenção do sólido seco. Os materiais foram posteriormente calcinados a 470 °C durante 3 h, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. Foram obtidos os catalisadores denominados 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20, correspondentes aos diferentes teores nominais de vanádio incorporados.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, DRX, com o objetivo de avaliar alterações estruturais decorrentes da incorporação de vanádio. As análises foram realizadas utilizando radiação Cu Kα, tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. Os difratogramas obtidos em alto ângulo foram utilizados para comparar o grau de organização estrutural dos materiais e verificar o aparecimento de reflexões associadas às fases cristalinas presentes.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em fase gasosa, em microrreator de leito fixo operado à pressão atmosférica e à temperatura de 350 °C. Foi utilizada uma solução aquosa de glicerol a 10% em massa, alimentada ao sistema por bomba de seringa. Os produtos formados durante a reação foram condensados e coletados em intervalos de 60 min para posterior análise cromatográfica.

Inicialmente, os materiais 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20 foram avaliados sob atmosfera de N_2 durante 300 min, com o objetivo de investigar a influência do teor de vanádio sobre a conversão do glicerol e a distribuição dos produtos formados. A partir desses ensaios, o 15NbSiV10 apresentou o melhor desempenho global e foi selecionado para investigações adicionais.

Posteriormente, o 15NbSiV10 foi avaliado sob atmosfera de ar sintético, mantendo-se a temperatura de reação em 350 °C e as demais condições experimentais. O ensaio foi conduzido durante 600 min, com coletas realizadas a cada 60 min, permitindo avaliar o comportamento do material ao longo do tempo de reação.

Também foi investigada uma configuração catalítica em duplo leito, constituída por 200 mg de BPO_4 na região superior e 200 mg de 15NbSiV10 na região inferior do reator. Dessa forma, a corrente reacional atravessou inicialmente o leito contendo BPO_4 e, posteriormente, o material 15NbSiV10. O experimento foi conduzido sob atmosfera de ar sintético a 350 °C durante 300 min, com coletas realizadas em intervalos de 60 min.

Os produtos líquidos condensados foram analisados por cromatografia gasosa equipada com detector de ionização em chama, GC-FID. A partir dos resultados cromatográficos foram determinadas a conversão do glicerol e as seletividades dos produtos identificados, entre eles acroleína, acetaldeído, acetol, ácido acético e álcool alílico. O rendimento de acroleína foi determinado a partir da relação entre a conversão do glicerol e a seletividade para esse produto.

Resultados e Discussões

A incorporação de diferentes teores de vanádio à matriz 15NbSi500 promoveu alterações no comportamento estrutural e catalítico dos materiais. A análise por difração de raios X mostrou que os materiais 15NbSiV5 e 15NbSiV10 apresentaram perfis predominantemente amorfos, caracterizados principalmente por contribuições largas e ausência de reflexões estreitas de elevada intensidade. Em contraste, o 15NbSiV20 apresentou reflexões mais definidas, indicando maior grau de organização estrutural e

presença de domínios cristalinos com ordem de longo alcance.

O aumento da definição das reflexões no 15NbSiV20 evidencia que a elevação do teor nominal de vanádio interfere na estrutura do sólido. Para os materiais com menores teores, é possível que as espécies contendo vanádio estejam presentes em domínios menores ou estruturalmente desordenados, resultando em baixa contribuição ao padrão de difração. Entretanto, essa interpretação deve ser tratada como hipótese, pois a ausência de reflexões cristalinas não permite determinar diretamente a dispersão ou a natureza das espécies de vanádio. Da mesma forma, as reflexões observadas para o 15NbSiV20 não foram atribuídas de maneira conclusiva a uma fase específica apenas com base nos dados de DRX disponíveis.

A comparação entre os resultados estruturais e catalíticos mostrou que o aumento da organização cristalina não foi acompanhado por melhoria do desempenho na conversão do glicerol. Nos ensaios realizados sob atmosfera de N_2 durante 300 min, diferenças expressivas foram observadas entre os três teores de vanádio. O 15NbSiV5 apresentou conversão inicial de 99,95%, porém sofreu perda progressiva de atividade, atingindo 76,32% em 180 min e 44,35% em 240 min. No último ponto experimental, a conversão foi de 51,55%. Dessa forma, embora o material tenha apresentado elevada atividade inicial, sua capacidade de converter o glicerol não foi mantida durante o período avaliado.

O 15NbSiV20 apresentou comportamento semelhante quanto à perda de atividade. Sua conversão diminuiu de 93,58% em 60 min para 67,59% em 120 min, permanecendo em 66,03 e 61,37% em 180 e 240 min, respectivamente, e atingindo apenas 44,36% ao final de 300 min. A redução acentuada da conversão observada para 15NbSiV5 e 15NbSiV20 é compatível com a ocorrência de desativação durante o ensaio. Entretanto, os dados disponíveis não permitem estabelecer o mecanismo responsável por essa perda de atividade, sendo necessárias caracterizações dos materiais após a reação para avaliar possíveis alterações superficiais ou estruturais.

O comportamento do 15NbSiV10 foi significativamente diferente. O material apresentou 99,99% de conversão em 60 min e, após uma redução inicial, manteve-se em uma faixa relativamente estreita ao longo do restante do ensaio, com conversões de 91,93, 91,03, 89,98 e 92,59% em 120, 180, 240 e 300 min, respectivamente. A conversão média do 15NbSiV10 foi de aproximadamente 93,10%, superior às médias obtidas para 15NbSiV5 e 15NbSiV20, de aproximadamente 72,99 e 66,58%, respectivamente. Esses resultados evidenciam maior manutenção da atividade para a composição intermediária de vanádio.

Diferenças também foram observadas na seletividade para acroleína. Para o 15NbSiV5, a seletividade variou entre 41,31 e 51,26%, apresentando média de aproximadamente 46,36%. O 15NbSiV20 apresentou média de 48,38%, alcançando máximo de 55,54% em 240 min, porém esse valor ocorreu quando a conversão do glicerol já havia diminuído para 61,37%. O 15NbSiV10, por sua vez, apresentou seletividade de 47,10% em 60 min e 45,23% em 120 min, seguida de aumento para 51,85, 59,22 e 59,98% em 180, 240 e 300 min, respectivamente. Sua seletividade média para acroleína foi de aproximadamente 52,67%, a maior entre os três materiais avaliados.

A análise conjunta da conversão e da seletividade torna-se particularmente importante, uma vez que valores elevados de seletividade podem ocorrer simultaneamente a baixas conversões. Nesse sentido, o rendimento de acroleína permitiu comparar de forma mais representativa o desempenho global dos materiais. O 15NbSiV5 apresentou rendimento de 42,06% no início do ensaio, diminuindo para 24,90% em 300 min, com média de aproximadamente 33,21%. Para o 15NbSiV20, o rendimento passou de 41,60 para 20,17%, apresentando média próxima de 32,06%. Em contraste, o 15NbSiV10 apresentou rendimentos de 47,09, 41,58, 47,20, 53,28 e 55,53% ao longo dos 300 min, resultando

em média de aproximadamente 48,94%. Assim, embora os três materiais tenham apresentado seletividades relevantes para acroleína, o 15NbSiV10 foi o único capaz de combinar elevada conversão, maior estabilidade e aumento do rendimento de acroleína ao longo do ensaio.

A distribuição dos produtos secundários também variou com o teor de vanádio. Entre eles, destaca-se o álcool alílico, cuja seletividade média foi de aproximadamente 12,91% para o 15NbSiV5, 5,69% para o 15NbSiV10 e 18,05% para o 15NbSiV20. A formação mais expressiva de álcool alílico para o material contendo maior teor de vanádio demonstra que a alteração da composição não afetou apenas a conversão global, mas também o direcionamento das rotas reacionais. Entretanto, a relação entre essa distribuição e a natureza específica dos sítios superficiais não pode ser determinada a partir das caracterizações realizadas neste trabalho.

Os resultados obtidos em N_2 demonstram, portanto, que a maximização do teor de vanádio não levou ao melhor desempenho catalítico. Apesar da maior organização estrutural observada por DRX para o 15NbSiV20, esse material apresentou forte redução de conversão durante a reação. Por outro lado, o 15NbSiV10, que manteve caráter predominantemente amorfo, apresentou maior estabilidade, maior seletividade média para acroleína e, principalmente, maior rendimento desse produto. Essa comparação justificou a seleção do 15NbSiV10 para os ensaios subsequentes.

Após sua seleção, o 15NbSiV10 foi avaliado sob atmosfera de ar sintético durante 600 min. Nessas condições, a conversão do glicerol permaneceu em 100% durante todo o período experimental, não sendo observada perda mensurável da capacidade global do material de converter o reagente ao longo das dez horas de reação. A acroleína permaneceu como principal produto, com seletividades variando entre 42,87 e 57,79% e valor médio de aproximadamente 50,27%.

Embora a conversão tenha permanecido constante, a seletividade para acroleína apresentou oscilações ao longo do ensaio, evidenciando que a manutenção da atividade global não implica necessariamente estabilidade na distribuição dos produtos. Além da acroleína, foram detectados principalmente acetaldeído, álcool alílico e ácido acético, com seletividades médias de aproximadamente 25,57, 16,01 e 8,15%, respectivamente. O acetol não foi detectado significativamente durante esse experimento. Dessa forma, diferentes rotas permaneceram competitivas mesmo com conversão integral do glicerol.

A comparação com o ensaio em N_2 mostra que a alteração da atmosfera reacional modificou o comportamento do 15NbSiV10. Em N_2, o material terminou o ensaio de 300 min com 92,59% de conversão e 59,98% de seletividade para acroleína. Em ar sintético, a conversão foi mantida em 100% durante 600 min, enquanto a seletividade para acroleína apresentou média próxima de 50%. Assim, a presença de oxigênio favoreceu a manutenção da conversão completa nas condições avaliadas, mas não resultou em aumento da seletividade média para acroleína. Os resultados indicam que a atmosfera exerce influência sobre a distribuição dos produtos e sobre a estabilidade da atividade catalítica, sem permitir, contudo, estabelecer de forma isolada quais etapas mecanísticas foram modificadas.

Buscando aumentar o direcionamento da reação para a formação de acroleína, foi posteriormente avaliada uma configuração catalítica em duplo leito, contendo BPO_4 na região superior e 15NbSiV10 na região inferior do reator. O experimento foi realizado em ar sintético durante 300 min. A conversão do glicerol permaneceu em 100% durante todo o período avaliado, enquanto a seletividade para acroleína apresentou aumento progressivo nas primeiras horas de reação. Os valores observados foram de 64,24% em 60 min, 73,43% em 120 min, 78,37% em 180 min e 81,86% em 240 min. Ao final de 300 min, a seletividade permaneceu elevada, em 80,09%, resultando em média de

aproximadamente 75,60%.

A comparação direta com o 15NbSiV10 isolado sob ar sintético evidencia uma alteração significativa no direcionamento da reação. Considerando as cinco primeiras horas de ambos os experimentos, a seletividade média para acroleína aumentou de aproximadamente 50,04% para o 15NbSiV10 isolado para 75,60% no sistema BPO_4/15NbSiV10. Em 60 min, por exemplo, a seletividade passou de 43,75 para 64,24%, enquanto em 240 min aumentou de 52,07 para 81,86%. Em 300 min, os valores foram de 51,63% para o material isolado e 80,09% para o duplo leito.

A configuração em duplo leito também modificou significativamente a formação dos demais produtos. A seletividade para acetaldeído diminuiu de 27,38% em 60 min para 16,72% em 300 min, enquanto o ácido acético passou de 7,47 para aproximadamente 3,20%. O álcool alílico, que apresentou formação significativa durante o ensaio do 15NbSiV10 isolado em ar sintético, não foi detectado no sistema em duplo leito. Esse comportamento demonstra que a introdução do BPO_4 antes do 15NbSiV10 alterou de maneira expressiva a distribuição dos produtos, favorecendo a participação relativa da acroleína.

A elevada seletividade observada no duplo leito pode estar associada ao caráter ácido do BPO_4 e à sua capacidade de favorecer a etapa de desidratação do glicerol. Entretanto, os resultados obtidos não permitem determinar quantitativamente a contribuição individual de cada leito. Dessa forma, não é possível afirmar que exista um efeito sinérgico entre BPO_4 e 15NbSiV10 apenas com base no experimento realizado. Também não é possível atribuir a melhoria exclusivamente a um dos materiais sem um conjunto completo de experimentos controle conduzidos sob condições diretamente comparáveis. É um dos grandes objetivos na continuidade do trabalho. Ainda assim, a resposta do sistema em duplo leito é relevante do ponto de vista catalítico. A combinação manteve conversão integral durante os 300 min avaliados e apresentou seletividade para acroleína superior àquela observada para o 15NbSiV10 isolado em todos os tempos diretamente comparáveis, além de reduzir a participação de acetaldeído e ácido acético e suprimir a formação detectável de álcool alílico. Considerando que a conversão foi de 100%, o rendimento de acroleína no duplo leito acompanhou diretamente os valores de seletividade, alcançando máximo próximo de 81,86%.

De maneira geral, os resultados evidenciam que o desempenho dos materiais não está relacionado simplesmente ao aumento do teor nominal de vanádio. A composição intermediária, 15NbSiV10, apresentou o melhor equilíbrio entre atividade, estabilidade e direcionamento para acroleína em atmosfera de N_2, apesar do caráter estrutural predominantemente amorfo observado por DRX. Sua posterior avaliação em ar sintético demonstrou elevada estabilidade de conversão durante 600 min. Finalmente, a utilização do sistema BPO_4/15NbSiV10 em duplo leito promoveu alteração expressiva na distribuição dos produtos e elevou a seletividade para acroleína até aproximadamente 82%. Em conjunto, esses resultados demonstram que tanto a composição do catalisador quanto a atmosfera e a organização sequencial dos materiais no reator exercem influência importante sobre a conversão do glicerol e o direcionamento dos produtos formados.

Conclusão

Os resultados mostraram que a incorporação de diferentes teores de vanádio à matriz Nb_2O_5/SiO_2 influenciou as características estruturais e o desempenho catalítico dos materiais na conversão do glicerol. Os difratogramas indicaram caráter predominantemente amorfo para 15NbSiV5 e 15NbSiV10, enquanto o 15NbSiV20 apresentou reflexões mais definidas, evidenciando maior organização estrutural. Entretanto, essa maior organização não esteve associada a melhor desempenho catalítico, mostrando que o aumento do teor de vanádio não promoveu melhoria linear da atividade.

Nos ensaios em atmosfera de N_2, o 15NbSiV10 apresentou o melhor equilíbrio entre atividade, estabilidade e formação de acroleína. Enquanto 15NbSiV5 e 15NbSiV20 apresentaram perdas acentuadas de conversão ao longo de 300 min, encerrando os ensaios com 51,55 e 44,36% de conversão, respectivamente, o 15NbSiV10 manteve 92,59% ao final do mesmo período. Além disso, apresentou a maior seletividade média para acroleína, de aproximadamente 52,67%, alcançando 59,98% em 300 min. O rendimento de acroleína reforçou esse comportamento, atingindo 55,53% ao final do ensaio para o 15NbSiV10, frente a 24,90% para 15NbSiV5 e 20,17% para 15NbSiV20.

A avaliação do 15NbSiV10 em ar sintético confirmou sua elevada atividade, mantendo 100% de conversão do glicerol durante 600 min. A acroleína permaneceu como principal produto, com seletividade média de aproximadamente 50%, embora acetaldeído, álcool alílico e ácido acético também tenham sido formados, evidenciando rotas reacionais competitivas.

A configuração em duplo leito BPO_4/15NbSiV10 promoveu alteração expressiva na distribuição dos produtos. A conversão permaneceu em 100% durante os 300 min avaliados, enquanto a seletividade para acroleína aumentou de 64,24% para um máximo de 81,86%, mantendo-se em 80,09% ao final do ensaio. Houve ainda redução da formação de acetaldeído e ácido acético, enquanto o álcool alílico não foi detectado. Em comparação com o 15NbSiV10 isolado sob condições equivalentes, o duplo leito apresentou maior direcionamento da reação para a formação de acroleína

Embora o desempenho do sistema em duplo leito tenha sido superior, os resultados não permitem atribuir essa melhoria a um efeito sinérgico entre BPO_4 e 15NbSiV10 nem determinar isoladamente a contribuição de cada leito. Ensaios controle e caracterizações complementares serão necessários para esclarecer essas relações.

De forma geral, o trabalho evidencia que a composição intermediária de vanádio apresentou o desempenho mais favorável e que a atmosfera reacional e a organização sequencial dos materiais no reator também influenciam a conversão do glicerol e a seletividade para acroleína. Os resultados fornecem uma base promissora para o desenvolvimento de sistemas catalíticos destinados à valorização do glicerol proveniente da cadeia produtiva do biodiesel, a serem aprofundados ao longo da pesquisa.

Referências

BARBOSA, F. F.; BRAGA, T. P. Catalytic conversion of glycerol to acetol and acrolein using metal oxides: surface reactions, prospects and challenges. ChemCatChem, v. 15, n. 2, e202200950, 2023. DOI: 10.1002/cctc.202200950.

BARBOSA, F. F.; LOIOLA, A. R.; PERGHER, S. B. C.; BRAGA, T. P. Challenges, prospects and comprehensive evolution of zeolite-based materials for the catalytic conversion of glycerol: a review. Catalysis Today, v. 444, 114998, 2025. DOI: 10.1016/j.cattod.2024.114998.

LIU, R.; WANG, T.; LIU, C.; JIN, Y. Highly selective and stable CsPW/Nb_2O_5 catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. Chinese Journal of Catalysis, v. 34, n. 12, p. 2174–2182, 2013. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60666-4.

LOPES, A. M. S.; NASCIMENTO JÚNIOR, M. A.; VALENTINI, A.; PERGHER, S. B. C.; BRAGA, T. P. Conversion of blonde glycerin to acrolein using Nb_2O_5/SiO_2 catalysts synthesized by the Pechini method. Catalysis Today, v. 451, 115228, 2025. DOI: 10.1016/j.cattod.2025.115228.

MASSA, M.; ANDERSSON, A.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al_2O_3-, SiO_2-, and TiO_2-supported Nb- and W-oxide catalysts. Journal of Catalysis, v. 307, p. 170–184, 2013. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.07.022.

POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 492, p. 243–251, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.049.

STAWICKA, K.; TREJDA, M.; ZIOLEK, M. Insight into active centers and anti-coke behavior of niobium-containing SBA-15 for glycerol dehydration. Catalysts, v. 11, n. 4, 488, 2021. DOI: 10.3390/catal11040488.

SU, C. et al. Highly efficient dehydration of polyols: in-situ Brønsted acid from boron phosphate catalyst. Chemical Engineering Journal, v. 483, 149273, 2024. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149273.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 40, p. 28–59, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.168.

ZHANG, H. et al. Combining structure design and surface modification of BPO_4 solid acid catalyst to boost the anti-coking performance in dehydration reaction of glycerol. Applied Catalysis A: General, v. 670, 119553, 2024. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119553.

Anexos



Conversão e seletividade dos produtos em NbV10 sob ar sintético.



Conversão e seletividade para acroleína em duplo leito BPO4NbV10 em Ar.



Conversão e seletividade para acroleína em N2.



Rendimento de Acroleína em N2.



Difratogramas de raios X dos materiais 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20.



Difratograma de raios X do fosfato de boro (BPO4).

CÓDIGO: ET1060

AUTOR: THALLES HENRIQUE MESQUITA DOS SANTOS

ORIENTADOR: ALAN DE ARAUJO GUIMARAES

TÍTULO: Introdução às álgebras de Lie

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar alguns resultados obtidos no projeto de Iniciação Científica PVB23245/2025 – Álgebras e anéis: graduações, involuções e identidades. O estudo foi focado em introduzir à teoria das Álgebras de Lie, enfatizando conceitos fundamentais, exemplos clássicos e conexões com outras áreas da matemática, como teoria de grupos e álgebra linear.

Palavras-chave: Álgebra. Lie. Colchete. Homomorfismo.

TITLE: Introduction to Lie Algebras

Abstract

This work aims to present some results obtained in the Scientific Initiation project PVB23245/2025 - Algebras and Rings: Gradings, Involutions and Identities. The study focused on introducing the theory of Lie algebras, emphasizing fundamental concepts, classic examples, and connections to other areas of mathematics, such as group theory and linear algebra.

Keywords: Algebra. Lie. Bracket. Homomorphism.

Introdução

As álgebras de Lie constituem provavelmente a mais importante classe de álgebras não associativas. Elas têm a sua origem nos estudos do matemático norueguês Sophus Lie, que na década de 70 do século XIX buscava desenvolver uma teoria de simetrias contínuas para equações diferenciais que fosse análoga à teoria de Galois para equações polinomiais. Estes estudos colocaram em evidência uma classe de grupos – atualmente chamados grupos de Lie – para os quais foi criada uma extensa teoria que hoje desempenha papel central em diversas áreas da matemática e da física. O passo fundamental para o desenvolvimento desta teoria foi a descoberta, feita por Lie, daquilo que ele chamou de “grupos infinitesimais” – hoje conhecidos como álgebras de Lie - que eram associados aos grupos de Lie e funcionavam como uma espécie de “versão linearizada” destes.

Embora fossem originalmente vistas como objetos concretos associados aos grupos de Lie, logo percebeu-se que as álgebras de Lie poderiam ser estudadas como objetos independentes, de maneira abstrata. Segundo Luiz A. B. San Martins, esta ideia se deve a Wilhelm Killing, que por volta de 1880, de maneira independente, introduziu a definição de álgebra de Lie e provou alguns dos resultados iniciais mais importantes para a teoria.

Formalmente, uma álgebra de Lie é um espaço vetorial munido de uma operação bilinear antissimétrica chamada colchete de Lie, que satisfaz a identidade de Jacobi. Este trabalho tem por objetivo apresentar os conceitos fundamentais da teoria, incluindo subálgebras, ideais, quocientes, homomorfismos e representações.

Metodologia

O método adotado para a realização deste projeto de iniciação científica consistiu no estudo bibliográfico dirigido, utilizando o material recomendado pelo orientador, incluindo textos clássicos e contemporâneos sobre a teoria das álgebras de Lie.

Além do estudo individual, o progresso do trabalho foi acompanhado por meio de reuniões periódicas com o orientador, nas quais eram discutidos conceitos-chave, resultados obtidos e dúvidas sobre o conteúdo teórico. Essas sessões possibilitaram correções de rota, refinamento das ideias e aprofundamento em tópicos específicos, garantindo uma compreensão estruturada e crítica das álgebras estudadas.

Os materiais utilizados foram os textos digitais e impressos para estudo e quadro branco, pincéis e slides para discussões e apresentações orais.

Resultados e Discussões

Em anexo.

Conclusão

Os principais resultados alcançados no projeto incluem a discussão e aprofundamento de definições e proposições estruturais fundamentais que sustentam a análise teórica bem como a apresentação de toda uma teoria acerca das álgebras de Lie.

Do ponto de vista da formação acadêmica, o estudo foi especialmente relevante pois aprofundou a compreensão assuntos em várias disciplinas da graduação, fortalecendo a capacidade de formular e demonstrar proposições matemáticas de forma rigorosa,

desenvolveu competências metodológicas típicas da pesquisa matemática e ofereceu uma base teórica robusta que facilita a transição para temas mais avançados, como estudos em álgebra abstrata e álgebra linear . Essas competências são diretamente aplicáveis tanto à continuação da formação em nível de pós-graduação quanto ao exercício docente e à produção científica.

Para trabalhos futuros, almeja-se a finalização da bibliografia indicada pelo orientador, bem como o avanço em temas sofisticados.

Referências

\begin{itemize}
\item [1] Barros, Carlos José Braga; Santana, Alexandre José. Estruturas algébricas: com ênfase em elementos da teoria de Lie. Maringá: EDUEM, 2011.

\item[2] San Martin, Luiz Antonio Barrera. Álgebras de Lie. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2010.

\end{itemize}

Anexos



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão



Resultados e Discussão

CÓDIGO: ET1074

AUTOR: IVANEIDE MARIA DA SILVA BARBOSA

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Potencial de taninos cationizados de espécies florestais da Caatinga na floculação de cultivo de microalgas

Resumo

Dentre as alternativas energéticas aos combustíveis fósseis, as fontes renováveis têm se destacado como opções mais sustentáveis, devido ao menor impacto ambiental associado à sua utilização. Nesse cenário, as microalgas têm se destacado devido ao seu elevado potencial em aplicações biotecnológicas, especialmente na produção de biocombustíveis, produtos de valor agregado e compostos de interesse industrial. Entre os métodos disponíveis, a floculação destaca-se pela viabilidade econômica. Nesse contexto, os taninos de origem vegetal têm sido investigados como agentes floculantes naturais, favorecendo a agregação das células microalgais. A modificação estrutural dos taninos por meio da cationização pode aumentar sua eficiência como floculantes devido à incorporação de cargas catiônicas à molécula, favorecendo a desestabilização e a neutralização de partículas em suspensão com cargas negativas. Diante desse cenário, o presente estudo teve como objetivo avaliar o uso de taninos cationizados de três espécies vegetais da Caatinga na floculação de microalgas, buscando contribuir para o desenvolvimento de uma alternativa de origem vegetal e ambientalmente sustentável para a recuperação da biomassa microalgal. As análises de floculação demostraram que os taninos cationizados das espécies estudadas proporcionaram a redução da turbidez e absorbância durante as etapas. Ao final do ensaio, todos os tratamentos exibiram turbidez residual muito baixa.

Palavras-chave: taninos; espécies florestais; Caatinga; floculação; microalgas.

TITLE: Potential of Cationized Tannins from Caatinga Forest Species for the Flocculation of Microalgal Cultures

Abstract

Among the energy alternatives to fossil fuels, renewable sources have emerged as more sustainable options due to their lower environmental impact. In this context, microalgae have gained prominence because of their high potential for biotechnological applications, particularly in the production of biofuels, value-added products, and compounds of industrial interest. Among the available methods, flocculation stands out for its economic viability. In this context, plant-derived tannins have been investigated as natural

flocculating agents, promoting the aggregation of microalgal cells. The structural modification of tannins through cationization can enhance their flocculating efficiency by incorporating cationic charges into the molecules, promoting the destabilization and neutralization of suspended particles with negative charges. Therefore, this study aimed to evaluate the use of cationized tannins from three Caatinga plant species for microalgal flocculation, contributing to the development of a plant-based and environmentally sustainable alternative for microalgal biomass recovery. Flocculation analyses demonstrated that the cationized tannins from the studied species reduced turbidity and absorbance throughout the experimental stages. At the end of the assay, all treatments exhibited very low residual turbidity.

Keywords: tannins; forest species; Caatinga, flocculation; microalgae.

Introdução

Dentre as alternativas energéticas aos combustíveis fósseis, as fontes renováveis têm se destacado como opções mais sustentáveis, devido ao menor impacto ambiental associado à sua utilização. Nesse cenário, as microalgas têm se destacado devido ao seu elevado potencial em aplicações biotecnológicas, especialmente na produção de biocombustíveis, produtos de valor agregado e compostos de interesse industrial (MUTANDA et al., 2020). A elevada eficiência no processo de fotossíntese e a capacidade de capturar CO_2 tornam as microalgas uma opção estratégica para a redução dos impactos ambientais e das mudanças climáticas (KLINTHONG et al., 2015).

As microalgas apresentam ampla capacidade de adaptação ecológica e bioquímica, possibilitando sua utilização em setores como alimentação, agricultura, indústria farmacêutica, tratamento de efluentes e produção energética. Além disso, possuem potencial lipídico e outros metabólitos de interesse na biotecnologia e na obtenção de biocombustíveis (MUTANDA et al., 2020). Entre os métodos disponíveis, a floculação destaca-se pela viabilidade econômica (RUGGERI et al., 2021. Entretanto, o pequeno tamanho das células microalgais e a baixa concentração da biomassa podem dificultar sua separação, tornando necessária a utilização de métodos que favoreçam a agregação das células. A floculação promove a formação de flocos e, posteriormente, a separação da biomassa (RUGGERI et al., 2021).

Entre os agentes utilizados nesse processo estão os coagulantes químicos, como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, além dos polímeros sintéticos. Apesar de sua eficiência, tem aumentado a busca por alternativas sustentáveis e de origem renovável, devido aos impactos ambientais associados ao uso de determinados produtos inorgânicos (RUGGERI et al., 2021). Nesse contexto, os taninos de origem vegetal têm sido investigados como agentes floculantes naturais, favorecendo a agregação das células microalgais e apresentando potencial de aplicação associado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 7, 12 e 13 (ANJOS et al., 2022; SOUZA et al., 2024). A Caatinga apresenta diversidade de espécies vegetais adaptadas às condições do semiárido, muitas das quais possuem compostos fenólicos secundários, como os taninos, (PENNINGTON et al., 2009), associados a importantes funções ecológicas, como defesa contra herbivoria e interação com outros organismos (BARBEHENN; CONSTABEL, 2011). Além dessas funções, as propriedades químicas dos taninos favorecem sua aplicação nos processos de coagulação e floculação (ANJOS et al., 2022; AZEVEDO et

al., 2024). Entre as espécies investigadas como fontes desses compostos, destacam-se o angico-vermelho (Anadenanthera colubrina (Vell.) Brenan), a jurema-preta (Mimosa tenuiflora) e o cajueiro (Anacardium occidentale).

Estudos demonstram o potencial dessas espécies em processos de tratamento e clarificação, evidenciando a aplicabilidade dos taninos como agentes floculantes (ANJOS et al., 2022; SOUZA et al., 2024; AZEVEDO et al., 2024). A modificação estrutural dos taninos por meio da cationização pode aumentar sua eficiência como floculantes devido à incorporação de cargas catiônicas à molécula, favorecendo a desestabilização e a neutralização de partículas em suspensão com cargas negativas (KONRATH; FAVA, 2006). Essa característica é particularmente promissora para a recuperação de biomassa microalgal, uma vez que as células apresentam, em geral, superfície com carga elétrica negativa, o que influencia sua agregação e a eficiência do processo de floculação (RUGGERI et al., 2021).

Diante desse cenário, o presente estudo teve como objetivo avaliar o uso de taninos cationizados de três espécies vegetais da Caatinga na floculação de microalgas, buscando contribuir para o desenvolvimento de uma alternativa de origem vegetal e ambientalmente sustentável para a recuperação da biomassa microalgal.

Metodologia

2.1 Extração de taninos

O procedimento experimental foi realizado conforme metodologia descrita por Souza et al. (2024). Foi realizada a extração de taninos das cascas do angico (Anadenanthera colubrina), Jurema-preta (Mimosa tenuiflora) e do cajueiro (Anacardium occidentale), espécies nativas do Brasil, com distribuição no bioma Caatinga. As extrações foram feitas no LAPFLONM- Laboratório de Produtos Florestais Não Madeireiros, situado na Escola Agrícola de Jundiaí.

A extração foi realizada com as cascas moídas em água destilada na proporção 1:10 (30 g de biomassa para 300 mL de água), em banho-maria a 70 °C, durante 3 h. Depois, o material foi filtrado em peneira de 200 mesh, sendo a fração líquida armazenada. O processo foi repetido, resultando em uma proporção final de 1:20. Em seguida, o extrato foi submetido à secagem em estufa a 60 °C por 48 h, sendo posteriormente macerado. A cationização dos extratos foi realizada conforme o protocolo descrito por Konrath e Fava (2006), por meio da reação de Mannich, em três etapas.

Esse procedimento é realizado para que ocorra interação de carga positiva com as partículas negativas. 2.2 Testes de floculação de microalgas As microalgas foram cultivadas no Laboratório de Bioenergia, Captura e Conversão de CO_2 (LABEC), da Escola Agrícola de Jundiaí. O cultivo foi realizado em fotobiorreatores com capacidade de 30 L, sob fotoperíodo natural, temperatura média entre 30 e 32 °C e agitação constante por meio de injeção de ar com minicompressores. Os ensaios de floculação foram conduzidos com a cultura de microalgas, utilizando concentrações de taninos de 0,01 g L^{-1} (Tratamento 1), 0,05 g L^{-1} (Tratamento 2) e 0,1 g L^{-1} (Tratamento 3).

Os tratamentos foram todos realizados em triplicata, empregando-se equipamento do tipo Jar Test. Adicionalmente, foi incluído um tratamento controle (Tratamento 0), utilizando

floculante comercial catiônico na concentração de 0,01 g L^{-1}. Os ensaios foram conduzidos com etapa de agitação rápida por 5 min (150 rpm), seguida de agitação lenta por 15 min (50 rpm). Após cada etapa, realizou-se repouso de 5 min para determinação de pH (pHmetro AKSO/PhBasic), turbidez (turbidímetro Akrom/KR2000) e a absorbância em espectrofotômetro (Kasuaki/IL-592), no comprimento de onda de 620nm. Ao final do processo, as amostras permaneceram em repouso por 15 min, sendo novamente realizadas as medidas dos parâmetros citados.

A análise estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA), utilizando o software BioEstat 5.3. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se nível de significância adequado.

Resultados e Discussões

As análises de floculação demostraram que os taninos cationizados das espécies estudadas proporcionaram a redução da turbidez e absorbância durante as etapas (Figura 1). Ao final do ensaio, todos os tratamentos exibiram turbidez residual muito baixa. A absorbância acompanhou esse padrão, com valores mais altos no início e redução contínua ao longo do processo, atingindo valores próximos de zero no término da floculação. Além disso, quando comparados ao tratamento controle que tinha floculante comercial, os taninos das espécies apresentaram valores próximos, demostrando desempenho satisfatório.

Figura 1. Avaliação de absorbância e turbidez em teste de floculação de microalgas utilizando taninos cationizados de tanino de Angico vermelho (a), jurema preta (b) e cajueiro (c). Fig.1a Fonte: SOUZA et al., 2026. Fig. 1b Fonte: SOUZA et al., 2026. Fig. 1c F
Fonte: SOUZA et al., 2026.

A avaliação do pH após os ensaios de floculação (Tabela 1) mostrou que os taninos provenientes de angico, jurema e cajueiro exerceram pouca influência sobre essa variável. Os valores obtidos permaneceram na faixa de 8,0 a 9,4, caracterizando condições próximas à neutralidade, com tendência levemente alcalina, e sem alterações relevantes em comparação ao pH inicial. Esse comportamento sugere que a utilização dos coagulantes à base de taninos não provocou modificações significativas na estabilidade química da água. A manutenção do pH dentro de uma faixa relativamente estreita constitui um aspecto favorável à utilização desses materiais em processos de floculação.

Além disso, conforme estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, a água destinada ao consumo humano deve apresentar valores de pH entre 6,0 e 9,0, intervalo definido com o objetivo de assegurar sua qualidade para consumo e minimizar possíveis efeitos sobre os sistemas de distribuição. Nos ensaios conduzidos com taninos como agentes alternativos para o tratamento de água, os valores de pH obtidos permaneceram, de modo geral, dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. A avaliação do pH após os ensaios de floculação (Tabela 1) mostrou que os taninos provenientes de angico, jurema e cajueiro exerceram pouca influência sobre essa variável.

Os valores obtidos permaneceram na faixa de 8,0 a 9,4, caracterizando condições próximas à neutralidade, com tendência levemente alcalina, e sem alterações relevantes

em comparação ao pH inicial. Esse comportamento sugere que a utilização dos coagulantes à base de taninos não provocou modificações significativas na estabilidade química da água. A manutenção do pH dentro de uma faixa relativamente estreita constitui um aspecto favorável à utilização desses materiais em processos de floculação. Além disso, conforme estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, a água destinada ao consumo humano deve apresentar valores de pH entre 6,0 e 9,0, intervalo definido com o objetivo de assegurar sua qualidade para consumo e minimizar possíveis efeitos sobre os sistemas de distribuição.

Nos ensaios conduzidos com taninos como agentes alternativos para o tratamento de água, os valores de pH obtidos permaneceram, de modo geral, dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

Tabela 1.
Valor de pH em teste de floculação de microalgas com taninos cationizados de Angico vermelho, jurema preta e cajueiro.
*Valores seguidos da mesma letra na mesma linha não diferem estatisticamente ($p<0,01$).
Fonte: SOUZA et al., 2026.

Os dados de absorbância apresentados na Tabela 2 demonstraram comportamentos distintos entre as espécies estudadas. Para o angico, embora os menores valores iniciais tenham sido observados no tratamento controle (T0), ao término dos ensaios, os tratamentos T2 e T3 apresentaram as menores absorbâncias. Esse resultado sugere maior capacidade de floculação da espécie quando submetida a concentrações mais elevadas de taninos. Tendência semelhante foi observada para o cajueiro, cujos tratamentos T2 e T3 também resultaram em menores valores de absorbância ao final do experimento, indicando maior eficiência na remoção de partículas sob condições de maior concentração do agente floculante.

Em contrapartida, os tratamentos com jurema não apresentaram variações expressivas entre si, sendo essa espécie uma das que registraram os maiores valores de absorbância entre os materiais avaliados.

Tabela 2. Valor de absorbância em teste de floculação de microalgas com taninos cationizados de de Angico vermelho, jurema preta e cajueiro.
*Letras minúsculas correspondem a comparação de médias entre os tratamentos, valores iguais na mesma linha não diferem estatisticamente. Letras maiúsculas correspondem a comparação de médias entre as espécies, valores iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ($p<0,01$).
Fonte: SOUZA et al., 2026.

Os resultados obtidos reforçam a relevância da utilização de taninos cationizados provenientes de espécies florestais da Caatinga como alternativa renovável aos floculantes convencionais empregados na recuperação de biomassa microalgal. A redução expressiva da turbidez e da absorbância observada para as três espécies, especialmente nos tratamentos com angico e cajueiro, associada à relativa estabilidade do pH durante o processo, demonstra que esses materiais apresentam características promissoras para aplicações em sistemas de cultivo de microalgas, embora o desempenho tenha variado conforme a espécie e a concentração utilizada.

Essa variabilidade evidencia a necessidade de estudos voltados à otimização das condições de extração, cationização e dosagem, bem como à investigação da composição

química dos taninos e de sua relação com a eficiência de floculação. Do ponto de vista da sustentabilidade, o aproveitamento de recursos vegetais e, potencialmente, de resíduos da cadeia florestal e agroindustrial para a produção desses biofloculantes pode contribuir para a substituição ou redução do uso de insumos químicos de origem não renovável, agregando valor a recursos disponíveis no semiárido.

Conclusão

Os taninos cationizados obtidos de espécies florestais apresentaram expressivo potencial como floculantes de origem natural, alcançando eficiência semelhante à de produtos comerciais, sobretudo nos tratamentos com maiores concentrações de taninos provenientes do angico e do cajueiro. Além da capacidade de promover a remoção da biomassa, esses compostos se destacam pela manutenção da estabilidade do pH e pelo menor impacto ambiental associado ao seu uso.

É importante ressaltar que os resultados deste estudo foram publicados nos anais do VIII CONEFLOR - Congresso nordestino de engenharia florestal, que aconteceu em 2025 na cidade de Maceió, como também foi publicado como Capítulo do livro “Tendências e inovações em ciência, tecnologia e engenharia - volume II” (https://doi.org/10.29327/5828857).

Referências

ANJOS, B. F.; AZEVÊDO, T. K. B.; SILVA, B. R. F.; BRAGA, R. M.; PIMENTA, A. S.; ANDRADE, F. A. F. Tannins from cashew tree (Anacardium occidentale) bark as a flocculant for water clarification. Ambiente e Água, Taubaté, v. 17, n. 3, p. 1–12, 2022.

AZEVEDO, H. B. B.; SOUZA, D. S.; PAIVA, K. L. B.; NASCIMENTO, P. E. P.; AZEVEDO, T. K. B.; BRAGA, R. M. Viabilidade dos taninos de angico vermelho para o tratamento de efluentes. Agropecuária Científica no Semiárido, v. 20, n. 1, p. 1–5, 2024.

BARBEHENN, R. V.; CONSTABEL, C. P. Tannins in plant–herbivore interactions. Phytochemistry, v. 72, p. 1551–1565, 2011.

FREIRE, Ageu da Silva Monteiro et al. POTENCIAL DE TANINOS CATIONIZADOS DE ANGICO VERMELHO NA FLOCULAÇÃO DE CULTIVO DE MICROALGAS. In: VIII CONGRESSO NORDESTINO DE ENGENHARIA FLORESTAL & WORKSHOP NACIONAL SOBRE INOVAÇÃO FLORESTAL - Maceió, 2025. Disponível em: <https://doity.com.br/anais/viiiconeflor/trabalho/455816>. Acesso em: 30/07/2026 às 09:15

KLINTHONG, W.; YANG, Y.-H.; HUANG, C.-H.; TAN, C.-S. A review: microalgae and their applications in CO_2 capture and renewable energy. Aerosol and Air Quality Research, v. 15, n. 2, p. 712–742, 2015. DOI: 10.4209/aaqr.2014.11.0299.

KONRATH, R. A.; FAVA, F. J. Processo de preparação de um agente floculante à base de extrato vegetal. BR n. PI 0500471-3 A, 2006.

MUTANDA, T.; NAIDOO, D.; BWAPWA, J. K.; ANANDRAJ, A. Biotechnological applications of microalgal oleaginous compounds: current trends on microalgal bioprocessing of products. Frontiers in Energy Research, v. 8, art. 598803, 2020. DOI: 10.3389/fenrg.2020.598803.

OLIVEIRA, Grazielle Melo de et al. POTENCIAL DE TANINOS DE Mimosa tenuiflora (Willd.) Poir. COMO FLOCULANTE DE MICROALGAS. In: VIII CONGRESSO NORDESTINO DE ENGENHARIA FLORESTAL & WORKSHOP NACIONAL SOBRE INOVAÇÃO FLORESTAL - Maceió, 2025. Disponível em: <https://doity.com.br/anais/viiiconeflor/trabalho/455993>. Acesso em: 30/07/2026 às 09:17

PENNINGTON, R. T.; LAVIN, M.; OLIVEIRA-FILHO, A. T. Woody plant diversity, evolution, and ecology in the tropics: perspectives from seasonally dry tropical forests. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, v. 40, p. 437–457, 2009. DOI: 10.1146/annurev.ecolsys.110308.120327.

RUGGERI, M. V. R.; GODOY, R. F. B.; ARROYO, P. A.; TREVISAN, E. Evaluation of natural flocculant efficiency in the harvest of microalgae Monoraphidium contortum. SN Applied Sciences, v. 3, n. 6, art. 627, 2021. DOI: 10.1007/s42452-021-04614-4.

SOUZA, D. S.; SILVA, E. C. A.; NASCIMENTO, P. E. P.; PAIVA, K. L. B.; SILVA, P. L. A.; SILVA, L. C.; PIMENTA, A. S.; AZEVÊDO, T. K. B. Floculante natural à base de casca de Mimosa tenuiflora: eficiência e sustentabilidade no tratamento da água. In: Tópicos Especiais em Engenharia Florestal. v. 2. Editora Científica Digital, p. 82–93, 2024.

SOUZA, D. S. et al. Floculação de microalgas com taninos cationizados de espécies florestais. In: SOUSA, D. B. P. Tendências e inovações em ciência, tecnologia e engenharia - volume II. 2. ed. São Luís: i-EDUCAM, 2026. p. 82–93. DOI: 10.29327/5828857.

Anexos



Imagem 1 Angico



Imagem 2 Jurema-preta



Imagem 3 Cajueiro



Tabela1



Tabela 2

CÓDIGO: ET1076

AUTOR: FELIPE ISAAC CALIXTO MAIA DA COSTA

ORIENTADOR: ALAN DE ARAUJO GUIMARAES

TÍTULO: Introdução à Álgebra Comutativa

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar alguns resultados obtidos no projeto de Iniciação Científica PVB23245/2025 – Álgebras e anéis: graduações, involuções e identidades. O estudo foi focado na teoria dos anéis, em especial os comutativos e com unidade, principais exemplos e resultados.

Palavras-chave: Anéis. Ideais. Anéis de polinômios. Homomorfismos.

TITLE: Introduction to Commutative Algebra

Abstract

This work aims to present some results obtained in the Scientific Initiation project PVB23245/2025 - Algebras and Rings: Gradings, Involutions and Identities. This study was focused on ring theory, specifically the comutative and with identity ones, main examples and res

Keywords: Rings. Ideals. Polynomial Rings. Homomorphisms.

Introdução

Segundo Milies (2022), a Teoria de Anéis teve seu início em em dois desenvolvimentos paralelos: por um lado, a teoria de \textit{álgebras lineares associativas}, levou a estudos sobre a estrutura dos quatérnios, que antecipou conceitos como somas diretas, ideais etc; por outro lado, os estudos sobre teoria algébrica dos números e invariantes de formas apontaram a pesquisa na direção de alguns conceitos fundamentais da teoria.

Ainda de acordo com Milies (2022), o conceito de \textit{anel} é devido ao matemático alemão Richard Dedekind. No entanto, quem cunhou o nome "anel" foi o célebre David Hilbert, chamando a estrutura de \textit{zahlring} (anel de números).

Na década de 1920, Emmy Noether, no artigo \textit{Idealtheorie in Ringbereichen}, formalizou a noção de anel, o definindo como um conjunto munido de duas operações que obedecem a leis semelhantes às dos números inteiros.

Segundo Atiyah e Macdonald (1969), o estudo da álgebra comutativa, isto é, o estudo dos anéis comutativos e com unidade, se desenvolveu de duas fontes: a geometria algébrica e a teoria algébrica dos números. Destas, a primeira, após a teoria moderna desenvolvida por Grothendieck, engloba muitas partes da segunda. Além disso, a álgebra comutativa é hoje para a geometria algébrica o que a análise é para a geometria diferencial.

Neste trabalho, apresentamos um pouco da teoria de anéis, focada nos comutativos e com unidade, alguns exemplos essenciais, bem como alguns teoremas e resultados importantes e esperamos que seja de fácil entendimento para alunos de graduação que tenham interesse no tema.

Metodologia

O método adotado para a realização deste projeto de iniciação científica consistiu no estudo bibliográfico dirigido, utilizando o material recomendado pelo orientador, incluindo textos clássicos e contemporâneos sobre números racionais, irracionais, algébricos e transcendentes.

Além do estudo individual, o progresso do trabalho foi acompanhado por meio de reuniões periódicas com o orientador, nas quais eram discutidos conceitos-chave, resultados obtidos e dúvidas sobre o conteúdo teórico. Essas sessões possibilitaram correções de rota, refinamento das ideias e aprofundamento em tópicos específicos, garantindo uma compreensão estruturada e crítica dos assuntos estudados.

Os materiais utilizados foram os textos digitais e impressos para estudo e quadro branco, pincéis e slides para discussões e apresentações orais.

Resultados e Discussões

Em anexo.

Conclusão

Os principais resultados alcançados no projeto incluem a discussão e aprofundamento de ideias fundamentais para o bom entendimento da teoria de anéis.

Do ponto de vista da formação acadêmica, o estudo foi especialmente relevante pois aprofundou a compreensão de assuntos na área de estruturas algébricas, fortalecendo a capacidade de formular e demonstrar proposições matemáticas de forma rigorosa. Desenvolveu, também, competências metodológicas típicas da pesquisa matemática e ofereceu uma base teórica robusta que facilita a transição para temas mais avançados,

como estudos em teoria de módulos. Essas competências são diretamente aplicáveis tanto à continuação da formação em nível de pós-graduação quanto ao exercício docente e à produção científica.

Para trabalhos futuros, almeja-se a finalização da bibliografia indicada pelo orientador, bem como o avanço em temas sofisticados.

Referências

\bibliography{referencias}
\begin{itemize}
\item [1] Atiyah, M.F. Macdonald, I.G., \textbf{Introduction to Commutative Algebra}. Addison - Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusets, 1969.

\item[2] Milies, C.P., \textbf{História da Álgebra Abstrata}: Uma Introdução. Livraria da Física, São Paulo, 2022.

\end{itemize}

Anexos



resultados 1



resultados 2



resultados 3



resultados 4



resultados 5



resultados 6



resultados 7



resultados 8



resultados 9



resultados 10



resultados 11



resultados 12



resultados 13



resultados 14



resultados 15



resultados 16



resultados 17



resultados 18



resultados 19



resultados 20



resultados 21



resultados 22



resultados 23



resultados 24



resultados 25



resultados 26



resultados 27



resultados 28



resultados 29



resultados 30



resultados 31



resultados 32



resultados 33



resultados 34



resultados 35



resultados 36



resultados 37



resultados 38

CÓDIGO: ET1084

AUTOR: YURE GABRIEL SOARES DE PAIVA

ORIENTADOR: DANIEL DE LIMA PONTES

TÍTULO: Síntese e investigação estrutural de novos complexos de cobalto com ácido kójico destinado a potencial aplicação biológica

Resumo

Complexos de cobalto aliados a ligantes biologicamente ativos tem despertado interesse quanto a seu potencial uso como fármacos no tratamento de doenças como o câncer. Nesse sentido foram realizadas a síntese e caracterizações de complexos como [Co(ka)2] - CK2, [Co(phen)(ka)2] - CPK2, [Co(phen)2ka](PF6)2 - CP2K, onde o resultado de cristalografia de raio X confirma a estrutura do complexo CP2K, evidenciando uma geometria octaédrica pouco distorcida para este complexo. O espectro vibracional de infravermelho evidenciou a coordenação dos ligantes de interesse ao cobalto nos complexos, em virtude das vibrações de estiramentos referentes as ligações C-H 3048, 3066 e 3106 cm-1, C=O 1615, 1606 e 1585 cm-1 e C=C 1559, 1556 e 1520 cm-1 para os complexos CK2, CPK2 e CP2K respectivamente, além da C=N 1431 cm-1 no complexo CPK2. Os resultados dos espectros eletrônicos de ultravioleta visível também comprovaram a coordenação dos ligantes, ao observar as transições IL π-π* em 275 e 269 nm, além das transições d – d em 406 e 471 nm, para o CPK2 e CP2K respectivamente, referente ao cobalto. Ademais, o estudo eletroquímico dos compostos CPK2 e CP2K exibiu o perfil redox do metal nestes complexos, apresentando potencial de meia-onda iguais a 131,5 e 135,5 mV respectivamente.

Palavras-chave: cobalto, fenantrolina, ácido kójico, raios X.

TITLE: Synthesis and structural investigation of new cobalt complexes with kojic acid intended for potential biological application.

Abstract

Cobalt complexes combined with biologically active ligands have sparked interest regarding their potential use as drugs in the treatment of diseases such as cancer. In this sense, the synthesis and characterization of complexes such as [Co(ka)2] - CK2, [Co(phen)(ka)2] - CPK2, [Co(phen)2ka](PF6)2 - CP2K were carried out, where the X-ray crystallography result confirms the structure of the CP2K complex, evidencing a slightly distorted octahedral geometry for this complex. The infrared vibrational spectrum evidenced the coordination of the ligands of interest to the cobalt in the complexes, due to the stretching vibrations related to the C-H bonds at 3048, 3066, and 3106 cm-1, C=O

at 1615, 1606, and 1585 cm-1, and C=C at 1559, 1556, and 1520 cm-1 for the CK2, CPK2, and CP2K complexes respectively, in addition to C=N at 1431 cm-1 in the CPK2 complex. The results of the ultraviolet-visible electronic spectra also proved the coordination of the ligands by observing the IL π-π* transitions at 275 and 269 nm, in addition to the d–d transitions at 406 and 471 nm, for CPK2 and CP2K respectively, referring to the cobalt. Furthermore, the electrochemical study of the CPK2 and CP2K compounds exhibited the redox profile of the metal in these complexes, presenting half-wave potentials equal to 131.5 and 135.5 mV respectively

Keywords: cobalt, phenanthroline, kojic acid, X-rays.

Introdução

A química de coordenação é a área que estuda compostos originados a partir de ligações covalentes coordenadas entre centros metálicos e ligantes. Os ligantes, por sua vez, podem ser espécies atômicas ou moleculares que apresentem pelo menos um par de elétrons não ligante. Os compostos provenientes deste grupo são usualmente denominados de compostos de coordenação ou complexos (GARY L. MIESSLER; PAUL J. FISCHER; DONALD A. TARR, 2014).

A descoberta das propriedades antitumorais da cisplatina, [Pt(NH3)2Cl2] em 1965 é um marco na aplicação de compostos de coordenação na quimioterapia do câncer o que mobilizou o desenvolvimento de novos metalofármacos cada vez mais acessíveis e com menos efeitos colaterais (Bergamo et al., 2012). A atividade antitumoral deste composto está relacionada a sua interação com o DNA.

De uma forma geral a interação de compostos de coordenação com a estrutura do DNA pode ocorrer de duas maneiras, através de ligação covalente direta ou de forma não covalente. O modo covalente é, por exemplo, o mecanismo de ação da cisplatina, onde os íons cloretos da esfera de coordenação do metal são substituídos pelas bases nitrogenadas presentes na estrutura do DNA, impedindo assim a sua replicação. Já o modo não covalente é uma rota onde a utilização de complexos com ligantes heterocíclicos aromáticos, atuam como espécies intercalantes entre as bases nitrogenadas, mantendo consequentemente o centro metálico próximo ao DNA e promovendo assim a clivagem desta biomolécula através de processos oxidativos ou hidrolíticos (KOMOR; BARTON, 2013; KUMAR; KAUSHAL; AWASTHI, 2023).

O centro metálico de estudo utilizado neste trabalho é o cobalto. Este metal possui uma variedade de estados de oxidação, variando desde Co(-I) a Co(V), contudo os estados de oxidação mais estáveis para este elemento são Co(II) e Co(III). A preferência estrutural deste átomo ao se coordenar à ligantes é a formação de uma geometria octaédrica, muito embora existam complexos com este metal que possuem geometrias tetraédricas ou bipiramidais trigonais. (COTTON et al., 1999).

O cobalto desempenha um papel biológico importante, sendo encontrado na estrutura da vitamina B12, atuando como um cofator nas reações de rearranjo e transferência de metila. (Haghshenas et al., 2020). Um dos métodos explorados na ação destes complexos de cobalto está no uso de ligantes com características planares que possuam simetria e tamanho favorável a uma maior afinidade de interação por intercalação com os pares de

bases nitrogenadas do DNA (Wang et al., 2004). Neste sentido, escolheu-se utilizar o ligante polipiridínico planar 1,10-fenantrolina (phen), estrutura apresentada na Figura 1, como ligante auxiliar nos compostos desenvolvidos neste trabalho.

O ácido kójico (HKa), 5-hidroxi-2-hidroximetil-gama-pirona (Figura 1), é uma molécula com caráter ácido em razão da presença do grupo hidroxila no anel heterocíclico. O ácido kójico possui aplicações farmacológicas atuando como inibidor da enzima tirosinase, na biossíntese de melanina, assim sendo um ótimo agente no tratamento de hiperpigmentação e melasma. Adicionalmente o ácido kójico possui atividades antimicrobianas e antifúngicas (Annan et al., 2019).

Diante do exposto o objetivo do trabalho consiste na síntese e caracterização de novos complexos de cobalto(II) e cobalto(III) com os ligantes 1,10-fenantrolina e ácido kójico com fórmulas [Co(ka)2], [Co(phen)ka2] e [Co(phen)2ka](PF6)2, identificados respectivamente como CK2, CPK2 e CP2K (Figura 1). No composto CK2 a esfera de coordenação do metal é composta apenas por íons kójico. Já no composto CPK2 é adicionada uma molécula de phen à estrutura e no CP2K tem-se a presença de dois ligantes fenantrolina e apenas um íon kójico ligados covalentemente ao metal. Assim, busca-se avaliar a influência do número destes ligantes em suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de forma a possibilitar uma futura correlação com resultados antitumorais.

Metodologia

Procedimento de síntese

O composto foi sintetizado a partir de adaptações no procedimento desenvolvido no próprio laboratório (LIMA, 2022).

Síntese do complexo [Co(ka)2] - CK2.

O composto foi preparado a partir da reação entre cloreto de cobalto e ácido kójico em meio aquoso com pH = 8 e em uma proporção molar 1:2. O sistema foi submetido a agitação e refluxo durante um período de 30 minutos, onde foi possível observar a formação de um precipitado de coloração amarela clara. O precipitado formado foi então filtrado e seco, resultando em um rendimento de 53%.

Síntese do complexo [Co(phen)(ka)2] - CP2K.

O composto foi preparado a partir da reação entre o complexo precursor [Co(phen)Cl2] e ácido kójico em meio aquoso, pH = 8, utilizando uma proporção molar de 1:2. Posteriormente o sistema foi submetido a refluxo e agitação por 4h. Após este período, o sólido formado de cor laranja foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada gelada. Rendimento obtido: 74%.

Síntese do complexo [Co(phen)(ka)2](PF6)2 – CP2K.

O composto foi preparado a partir da reação o precursor [Co(phen)2Cl2]Cl e ácido kójico em meio aquoso, pH = 8, em uma proporção molar 1:1. O sistema permaneceu em refluxo e sob agitação por 3h, sendo observada a mudança de cor da solução de violeta para marrom. Foi realizada então a adição de hexafluorfosfato de amônio. O sólido de cor amarela foi então filtrado a vácuo e mantido em dessecador. Rendimento: 63,4%.

Equipamentos

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no estado sólido por reflectância total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR.

Espectroscopia Eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível (Uv-Vis) foram obtidos na temperatura ambiente em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com posterior leitura em espectrofotômetros UV-Vis Shimadzu, modelo UV-1800, da Central Analítica do IQ-UFRN.

Difração de Raios-X monocristal.

A caracterização cristalográfica foi realizada em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD, utilizando radiação de Mo Ka (λ = 0.71073 Å). Os dados coletados foram obtidos a partir do programa COLLECT (Enraf-Nonius,1997-2000. COLLECT. Nonius BV. Delft, The Netherlands).

Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato EPSILON Basi - Bioanalytical Systems, utilizando uma célula eletroquímica contendo, o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl(saturado), e platina como eletrodo auxiliar. Solução de 0,1 mol L-1 de KCl, pH= 7,0 foi utilizado como eletrólito suporte. O eletrólito foi degaseificado com gás argônio previamente as análises.

Resultados e Discussões

Difração de raios x de monocristal do complexo CP2K.

Os dados cristalográficos de raios X de monocristal do complexo sintetizado [Co(phen)2(ka)](PF6)2, figura 2 do anexo, confirma a formação de um complexo com geometria octaédrica pouco distorcida. Também foi possível observar a coordenação dos dois ligantes 1,10-fenantrolina ao cobalto(III) de forma bidentada, com comprimento de

ligação médio igual a 1,945 Å (Co-N(1) = 1,947 Å; Co-N(2) = 1,936 Å; Co-N(3) = 1,946 Å e Co-N(4) = 1,952 Å)

A figura ORTEP (Figura 2) também confirma a coordenação do íon kójico coordenado de forma bidentada via oxigênio do grupo enolato e carbonila, originando um anel de cinco átomos com o Co(III). Os valores de comprimentos de ligação referentes às ligações Co-O(3) e Co-O(4) correspondem a 1,899 e 1,900 Å, respectivamente. Há uma leve diferença entre a ligação do metal à carbonila e ao grupo enolato, sendo a ligação com o oxigênio da carbonila um pouco maior, uma vez que o oxigênio carbonílico já está realizando uma dupla ligação com o carbono, diminuindo a disponibilidade de interação desta ligação com o metal. A ligação com o oxigênio do enolato por sua vez, se torna mais forte devido a carga real do grupo o que consequentemente aumenta a interação com o metal. Tal comportamento é observado em complexos com ligante kójico (Annan et al., 2019; Nurchi et al., 2010). Vale destacar que distância das ligações Co-O é consideravelmente menor que a distância das ligações Co-N, está diferença é justificada pela diferença entre o tamanho dos átomos de oxigênio comparado ao oxigênio.

A ligação C(4)-O(4) referente ao grupo carbonila exibiu um valor de comprimento de ligação de 1,306 Å, esse valor é consideravelmente maior que o reportado por Lokaj e colaboradores (1991) para o ácido kójico livre, que possui um comprimento de ligação igual a 1,244 Å. Esse efeito é dado em decorrência do compartilhamento de densidade eletrônica com o metal, que diminui o caráter π da ligação C=O aumentando desta forma o comprimento da ligação. Já a ligação C(5)-O(3) do grupo enolato diminuiu de tamanho em comparação ao ácido kójico livre, variando de 1,347 a 1,336 Å coordenado ao metal, indicando, desta forma, que a coordenação resultou no aumento de densidade eletrônica entre o átomo de oxigênio e carbono.

Avaliando as ligações do anel da pirona, as ligações C(5)-C(6) e C(3)-C(2) exibiram valores de comprimento de ligação de 1,354 e 1,343 Å, respectivamente. A ligação C(5)-C(6) aumentou em comprimento comparada ao ligante livre, variando de 1,337 para 1,354 Å. Tal efeito pode ser explicado pelo compartilhamento de densidade eletrônica com o oxigênio do enolato coordenado ao metal, o que por sua vez enfraquece a ligação.

A Figura 3 revela as interações intermoleculares do tipo empilhamento π–π entre os ligantes fenantrolina na estrutura dos complexos. Este tipo de interação desempenha um papel fundamental na estabilização de processos de intercalação com o DNA (LIU; SADLER, 2011).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de infravermelho dos compostos CK2, CPK2 e CP2K apresentaram as principais bandas características da presença do ligante ácido kójico coordenado ao metal, bem como as bandas referentes a fenantrolina presente na esfera de coordenação dos complexos CPK2 e CP2K. Segundo Annan et al. (2019) o ácido kójico possui uma banda em 3271 e 3178 cm-1 referente ao modo vibracional ν(O-H) da hidroxila enólica do ácido kójico livre. Analisando o espectro dos complexos em uma região de maior energia, figura 4 do anexo, esse estiramento não está presente, uma vez que a molécula de ácido kójico teve o hidrogênio enólico abstraído ao se coordenar ao metal.

O espectro nesta região também apresentou bandas em 3048, 3066 e 3106 cm-1 para os complexos CK2, CPK2 e CP2K respectivamente. Estes valores são característicos da frequência de estiramento (ν) C-H, o aumento de energia dos valores de estiramento pode estar associado com a coordenação do ligante π receptor fenantrolina nos compostos CPK2 e CP2K, desta forma tornando a ligação C-H mais rígida aumentando sua energia de vibração.

Avaliando o espectro em uma região de menor energia, figura 5 do anexo, foi observado bandas de deformação axial característicos da ligação C=O em 1615, 1606 e 1585 cm-1 e o ν(C=C) em 1559, 1556 e 1520 cm-1 para os complexos CK2, CPK2 e CP2K respectivamente. A diminuição de energia dos valores de estiramento, quando comparado com o Hka livre (Annan et al., 2019), está associada com o compartilhamento de densidade eletrônica do grupo cetona com o centro metálico, diminuído o caráter π da ligação C=O, este deslocamento é acentuado pelo efeito de retrodoação para a fenantrolina coordenada ao metal nos complexos CPK2 e CP2K. Tal efeito condiz com os dados obtidos na cristalografia de raios X do complexo CP2K.

Adicionalmente o espectro do complexo CP2K apresentou uma banda em 1431 cm-1 atribuída ao ν(C=N) sendo um indicativo da presença de fenantrolina coordenada ao metal, tal estiramento não é observado no espectro do complexo CPK2 uma vez que está banda foi sobreposta.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos CK2 e CPK2 foram obtidos em DMSO. Não foi possível obter o espectro eletrônico do complexo CK2 em virtude da sua baixa solubilidade. Os espectros dos complexos, figura 6 do anexo, apresentaram uma banda intraligante em 275 nm (ε = 5,8.104 L.mol-1.cm-1) e 269 nm (ε = 3,8.104 L.mol-1.cm-1). Estas bandas são atribuídas às transições π–π* da fenantrolina, contudo está região coincide com a transição π–π* do grupo C=O presente no ácido kójico resultando em sua sobreposição.

A diferença de comprimento de onda entre os dois complexos pode estar associado com o compartilhamento mais acentuado de densidade eletrônica do complexo CP2K em comparação com o complexo CPK2, uma vez que possui um maior estado de oxidação e uma maior quantidade de fenantrolina na esfera de coordenação, desta forma diminuindo o gap de energia para promover esse tipo de transição eletrônica no complexo CP2K. Esse efeito corrobora com os resultados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho, bem como complementa o resultado de difração de raios X. A banda em 322 nm (ε = 7,6.103 L.mol-1.cm-1) no complexo CP2K está associada a transição n-π* do grupo C=O, está banda não aparece no complexo CP2K uma vez que o solvente utilizado a deslocou sendo sobreposta a banda em 275 nm no espectro (Song et al., 2019).

Analisando uma região de menor energia é possível notar bandas com baixo valor de absortividade molar típicas de transições do tipo d-d para os complexos CPK2 e CP2K referentes ao metal central em 406 nm (ε = 1,5.103 L.mol-1.cm-1) e 471 nm (ε = 1,3.103 L.mol-1.cm-1) respectivamente. A variação para maior energia mostra que a inserção de mais de um ligante fenantrolina não provoca um maior desdobramento de energia nos

orbitais d do metal. Isso pode ser justificado pela diferença no estado de oxidação do cobalto nos complexos.

Eletroquímica

A voltametria cíclica dos complexos CPK2 e CP2K foi obtida na faixa de 700 a -200 mV, com velocidade de varredura de 100 mV.s-1 e em eletrólito KCl 0,1M, pH 7. Em virtude da solubilidade não foi possível realizar a análise do complexo CK2. Os voltamogramas dos complexos CPK2 e CP2K, Figura 7 do anexo, apresentaram um processo redox reversível com potencial de meia-onda referente ao par redox CoII/III 131,5 (CPK2) e 135,5 mV (CP2K). A diferença de potencial está associada com o número de ligantes fenantrolina presentes na esfera de coordenação do complexo CP2K, que por possuir dois ligante de natureza π receptora, confere a este complexo uma maior deficiência eletrônica no átomo central quando comparado ao complexo CPK2 que possui apenas uma fenantrolina em sua estrutura. A diferença de potencial poderia, inclusive ser incrementada com a redução do cobalto(III) para cobalto(II).

A voltametria de pulso diferencial dos complexos CPK2 e CP2K, figura 8 no anexo, obtida no sentido catódico na faixa de 700 a -200 mV os picos catódicos podem ser observados em 173 mV e 132 mV, respectivamente,. Evidenciando nesta técnica uma maior diferença de potencial entre os complexos quando da avaliação do potencial de redução ao invés da análise de do potencial de meia-onda obtida pela técnica de voltametria cíclica. Novamente, esta diferença de potencial, $\Delta Ec = 41$ mV, confirma que é possível modular o potencial eletroquímico dos compostos com base na variação do número de ligantes fenantrolina e íon kójico na estrutura dos complexos.

Como apontado por Schafer e Buettner (2001), o ambiente redox intracelular compreende uma faixa de potencial de -240 a -170 mV caracterizando-o como um ambiente redutor. O potencial dos complexos confere a eles a possibilidade de serem empregados como agentes redox no meio intracelular, levando a possibilidade de avaliar a atividade destes complexos em meio biológico.

Conclusão

Os resultados de difração de raio X de monocristal confirmou a estrutura do complexo proposto CP2K. A análise de infravermelho dos complexos mostrou as principais bandas referentes a molécula de kójico (C=O, C=C) e fenantrolina (C=N) coordenados ao cobalto nos compostos.

A espectroscopia na região do ultravioleta mostrou as principais transições intraligantes em 275 nm para o CP2K e 268 e 322 nm para o CPK2 associadas as transições do íon kójico e fenantrolina coordenado ao metal. Além da presença das bandas d-d em 406 e 471 nm para os complexos CPK2 e CP2K respectivamente.

O estudo eletroquímico dos complexos evidenciou o efeito da variação do potencial com a variação do número e natureza de ligantes fenantrolina e o estado de oxidação do metal na estrutura.

Como perspectivas futuras deste trabalho pretende-se: determinar o coeficiente de partição octanol-água, permitindo investigar o caráter hidrofóbico dos compostos, obter espectros e voltamogramas do composto CoK2 em solução e investigar a atividade citotóxica frente a células tumorais.

Referências

ANNAN, Neveen A. et al. DNA interaction and anticancer evaluation of new zinc(II), ruthenium(II), rhodium(III), palladium(II), silver(I) and platinum(II) complexes based on kojic acid; X-ray crystal structure of [Ag(ka)(PPh3)]·H2O. Inorganica Chimica Acta, v. 487, p. 433–447, 1 mar. 2019.

BERGAMO, A. et al. Approaching tumour therapy beyond platinum drugs: Status of the art and perspectives of ruthenium drug candidates. Journal of Inorganic BiochemistryElsevier Inc., , 2012.

F. ALBERT COTTON et al. Advanced Inorganic Chemistry. 6. ed. New York: [S.n.].

GARY L.MIESSLER; PAUL J. FISCHER; DONALD A. TARR. Química inorgânica. 5a edição ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

HAGHSHENAS, Hamed et al. AMBER Force Field Parameters for Cobalt-Containing Biological Systems: A Systematic Derivation Study. Journal of Physical Chemistry B, v. 124, n. 5, p. 777–787, 6 fev. 2020.

KOMOR, Alexis C.; BARTON, Jacqueline K. The path for metal complexes to a DNA target. Chemical Communications, v. 49, n. 35, p. 3617–3630, 4 abr. 2013.

KUMAR, Nitesh; KAUSHAL, Raj; AWASTHI, Pamita. Non-covalent binding studies of transition metal complexes with DNA: A review. Journal of Molecular StructureElsevier B.V., , 15 set. 2023.

LIMA, Beatriz Azevedo Galvão de. Desenvolvimento de complexos fenantrolínicos de manganês, cobalto e zinco com ácido kójico: síntese, estudo espectroscópico e eletroquímico. 2022. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

LIU, Hong-Ke; SADLER, Peter J. Metal complexes as DNA intercalators. Accounts of Chemical Research, v. 44, n. 4, p. 349–359, 2011.

LOKAJ, BY J.; KORE, B.; UHER, M. Structure of Kojic AcidActa Cryst. [S.l.: S.n.].

NURCHI, Valeria Marina et al. Iron(III) and aluminum(III) complexes with hydroxypyrone ligands aimed to design kojic acid derivatives with new perspectives. Journal of Inorganic Biochemistry, v. 104, n. 5, p. 560–569, maio 2010.

SCHAFER, Freya Q.; BUETTNER, Garry R. Review Article REDOX ENVIRONMENT OF THE CELL AS VIEWED THROUGH THE REDOX STATE OF THE GLUTATHIONE DISULFIDE/GLUTATHIONE COUPLE. [S.l.: S.n.].

SONG, Lin et al. Synthesis, antimicrobial, moisture absorption and retention activities of kojic acid-grafted konjac glucomannan oligosaccharides. Polymers, v. 11, n. 12, 1 dez. 2019.

WANG, Xiang Li et al. DNA interactions of cobalt(III) mixed-polypyridyl complexes containing asymmetric ligands. Journal of Inorganic Biochemistry, v. 98, n. 6, p. 1143–1150, jun. 2004.

Anexos



Figura 2 - ORTEP do complexo [Co(phen)2ka]2+ com 30% de probabilidade e identificação dos átomos. Os átomos de hidrogênio e os íons (PF6)- foram omitidos para facilitar a visualização da estrutura.



Figura 3- Representação da estrutura cristalina do complexo [Co(phen)2ka]2+. Interações de empilhamento pi representadas pelas linhas pontilhadas vermelhas. Os átomos de hidrogênio e os íons (PF6)- foram omitidos para facilitar a visualização da estrutura



Figura 4 – Espectros vibracionais de infravermelho dos compostos CK2 (preto), CPK2 (vermelho) e CP2K (azul), na região de 3500 a 1700 cm-1.



Figura 5 – Espectros vibracionais de infravermelho dos compostos CK2 (preto), CPK2 (vermelho) e CP2K (azul), na região de 1700 a 900 cm-1.



Figura 6 – Espectros eletrônicos de ultravioleta visível em DMSO dos complexos CP2K (vemelho) e CP2K (preto), na região de 260 a 600 nm.



Figura 7 - Voltamograma cíclico dos complexos CPK2 (vermelho) e CP2K (preto) na faixa de -200 a 700 mV, em eletrólito KCL pH 7, velocidade de 100 mV.s-1.



Figura 8 - Voltametria de pulso diferencial dos complexos CPK2 (vermelho) e CP2K (preto) na faixa de -200 a 700 mV, em eletrólito KCL pH 7.



Figura 1 - Estrutura química dos compostos fenantrolina (phen), ácido kójico (Hka), [Co(ka)2] (CK2), [Co(phen)(ka)2] (CPK2) e [Co(phen)2ka](PF6)2 (CP2K).

CÓDIGO: ET1092

AUTOR: DAYNARA ALVES DA SILVA SOUSA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Valorização de Resíduos Agroindustriais para a Produção de Celulose e Carboximetilcelulose a partir de Casca de Jaca e Sabugo de Milho.

Resumo

A valorização de resíduos agroindustriais constitui uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais sustentáveis e de maior valor agregado. Neste trabalho, foram avaliadas rotas para a obtenção de celulose a partir de duas biomassas lignocelulósicas, casca de jaca e sabugo de milho, utilizando pré-tratamento com peróxido alcalino, seguido da síntese de carboximetilcelulose (CMC). O pré-tratamento foi realizado utilizando solução de H_2O_2 em meio alcalino, sob aquecimento e agitação constante. Os resultados indicaram rendimentos de 52,0% para a celulose obtida da casca de jaca e 74,45% para a celulose obtida do sabugo de milho, demonstrando que a metodologia apresentou efeito positivo e eficiência para ambas as biomassas. As celuloses obtidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TG/DTG), apresentando comportamento térmico compatível com materiais celulósicos descritos na literatura. Posteriormente, foram realizadas sínteses de CMC e avaliação de sua solubilidade e comportamento térmico. Os resultados evidenciam o potencial das biomassas estudadas como matérias-primas para a obtenção de materiais celulósicos de valor agregado, contribuindo para o aproveitamento de resíduos agroindustriais e para o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis.

Palavras-chave: Resíduos; Biomassa lignocelulósica; Celulose; Carboximetilcelulose

TITLE: Valorization of Agro-industrial Residues for the Production of Cellulose and Carboxymethylcellulose from Jackfruit Peel and Corn Cobs.

Abstract

The valorization of agroindustrial residues is a promising strategy for the development of sustainable and value-added materials. In this study, routes for cellulose production from two lignocellulosic biomasses, jackfruit peel and corn cob, were evaluated using an alkaline peroxide pretreatment, followed by the synthesis of carboxymethylcellulose (CMC). The pretreatment was performed using an H_2O_2 solution under alkaline conditions, heating, and constant stirring. The results showed yields of 52.0% for cellulose obtained from jackfruit peel and 74.45% for cellulose obtained from corn cob,

demonstrating that the methodology had a positive effect and was effective for both biomasses. The obtained celluloses were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTG), showing thermal behavior compatible with cellulosic materials reported in the literature. Subsequently, CMC synthesis was performed, along with the evaluation of its solubility and thermal behavior. The results demonstrate the potential of the investigated biomasses as raw materials for the production of value-added cellulosic materials, contributing to the valorization of agroindustrial residues and the development of more sustainable alternatives.

Keywords: residues; Lignocellulosic biomass; Cellulose; Carboxymethylcellulose.

Introdução

A consciência sobre a finitude dos recursos naturais do planeta, traz consigo a necessidade da mudança do raciocínio convencional. Nesse contexto, a geração de novos produtos a partir dos resíduos, utilizando-os como forma de matéria-prima é uma contribuição para que esses materiais sejam inseridos no ciclo produtivo (Cohen; Ayres, 2024), sendo uma das vertentes mais importantes a transformação de resíduos agroindustriais em insumos (Bezerra, 2025). Estruturalmente, esses resíduos lignocelulósicos apresentam alta concentração de celulose, hemicelulose e lignina (Sousa et al. 2026).A modificação química de polissacarídeos naturais, como celulose e hemicelulose, tornou-se um elemento central na ciência de materiais verdes,visando obter materiais sustentáveis e de alto desempenho no conceito de biorrefinaria (Moura et al. 2025).

O conceito de biorrefinaria baseia-se no aproveitamento integral de biomassas e resíduos agroindustriais para a geração de produtos de alto valor agregado. Nesse contexto, os resíduos de commodities se destacam pela sua abundância, disponibilidade e acessibilidade a baixo custo, apresentando potencial para impactar positivamente o setor agroeconômico ao maximizar o aproveitamento de matérias-primas renováveis e gerar incentivo para a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias (Yaashikaa et al., 2022; Wagh et al., 2024).

A celulose é o componente principal desses resíduos lignocelulósicos, caracterizando-se como um polímero cuja unidade de repetição é o dissacarídeo celobiose, e não a glicose, como em outros biopolímeros. Essa estrutura singular, aliada a uma densa rede de ligações de hidrogênio (tanto intramoleculares quanto intermoleculares), confere à celulose uma notável estabilidade e resistência à degradação (Isikgor; Becer, 2015). A celulose é um material funcionalizável, o que resulta em diversos derivados, especialmente os éteres e ésteres. Estes são empregados nas indústrias alimentícia, farmacêutica e tecnológica (nanotecnologia) devido às suas propriedades, como: solubilidade em meio aquoso, baixa cristalinidade, estabilidade química e fotoquímica, capacidade de ligação de hidrogênio, elevadas temperaturas de transição vítrea (em comparação com outros polímeros naturais) e baixa toxicidade (Estevam, 2022).

A síntese de derivados de celulose ocorre predominantemente em meio heterogêneo na indústria, como a síntese industrial de ésteres celulósicos que baseado-se historicamente em sistemas aquosos de fase heterogênea, necessários devido à insolubilidade inerente

da celulose em solventes convencionais (He et al., 2023). Contudo, devido à falta de solventes de celulose excelentes, os ésteres de celulose comerciais são atualmente sintetizados por métodos heterogêneos, os quais não conseguem controlar bem o processo de reação, sendo desvantajosos para a esterificação da celulose e apresentando baixo grau de substituição (Zhang et al. 2022). Diante dessas limitações, torna-se evidente a necessidade de desenvolver e aprimorar rotas de derivatização mais eficientes e controláveis. A CMC (carboximetilcelulose) é um dos éteres de celulose mais utilizados atualmente como aditivo em diversos produtos por características interessantes como não-toxicidade, boa solubilidade em meio aquoso e alta estabilidade térmica. Há uma infinidade de outros compostos que podem ser obtidos a partir da modificação da celulose, utilizando outras rotas (Evaristo et al. 2023).

Neste contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de rotas sustentáveis para a extração de celulose a partir de duas fontes de biomassas lignocelulósicas, casca da jaca(Artocarpus heterophyllus) e o sabugo do milho(Zea mays) visando identificar aquelas com maior potencial para a obtenção de celulose de qualidade, bem como a síntese de derivados celulósicos de alto valor agregado. Entre os principais derivados investigados destacam-se a carboximetilcelulose (CMC), selecionada pela sua ampla aplicabilidade tecnológica e relevância.

Metodologia

2.1. Reagentes

Nesse procedimento experimental, foram utilizados os seguintes reagentes: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de sódio (NaOH), álcool etílico, ácido acético glacial, ácido monocloroacético e isopropanol.

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1 Preparação das biomassas

As matérias-primas foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 100 °C por 24h. Após secas, as amostras foram trituradas em um moinho de facas e peneiradas, até serem obtidos grãos de tamanhos entre 25 e 50 mesh. O processo de preparação e de pré-tratamentoutilizados no processo de extração da celulose estão mostrados na figura 1.

2.2.2 Tratamento das biomassas

A fim de extrair frações celulósicas, cada uma das biomassas in natura, previamente preparada, foi submetida ao pré-tratamento peróxido-alcalino (PA). Os rendimentos obtidos nos pré-tratamentos foram calculados através da Equação: (enumerar equação) $Rendimento$ (%) = ($m2$ /$m1$) $x100$ onde m2 é a massa final do material pré-tratado e m1 é a massa inicial, obtida antes do pré tratamento.

2.2.3 Tratamento peróxido-alcalino (PA)

O sólido foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL, em seguida foi adicionada uma solução de H2O2 8% (v/v) na razão 1:20 (m/v) fibra:solução e alcalinização a pH = 12, com gotas de NaOH 4,0% (v/v), seguido por aquecimento em banho de óleo à temperatura de 80 ºC, por 60 minutos, sob agitação constante. Após esse tempo, a fração sólida obtida foi lavada com água corrente até neutralização do pH. Por fim, a fração sólida remanescente foi transferida para uma placa de Petri previamente pesada, e levada para secar a 80 ºC na estufa por um período de 24h até não se observar variação mássica, para, em seguida ser realizado o cálculo de rendimento. (citar tabela e

enumerar)

As amostras de celulose e carboximetilcelulose (CMC) foram identificadas de acordo com a biomassa de origem. Para a casca da jaca, a celulose foi denominada CCJ e a carboximetilcelulose correspondente, CMCCJ. Para o sabugo do milho, a celulose foi denominada CSM e a respectiva carboximetilcelulose, CMCSM.

2.2.4 Síntese da CMC

Para a síntese da CMC, 0,5 g de celulose foram transferidos para um Becker de 250 mL, contendo 15 mL de solução aquosa de NaOH, com concentração determinada pela literatura de e 80 mL de isopropanol. A suspensão foi levada a agitação magnética à temperatura ambiente, seguindo o Tempo de Ativação (TA), determinado. Após passado o TA, foi adicionada a massa de ácido monocloroacético determinada no planejamento e a temperatura foi regulada para 60 ºC, pelo Tempo de Reação (TR) determinado. Após o TR, a reação foi interrompida com adição de 100 mL de etanol e o pH foi neutralizado com gotas de ácido acético glacial e isopropanol. O sólido obtido foi lavado com 100 mL de etanol e seco em estufa, à 60 ºC até a estabilidade da massa. Devido a formação de altas quantidades de NaCl, que interferem no rendimento, foi necessário fazer novas lavagens para purificação das CMCs com etanol 70%. A Figura 2 mostra a metodologia utilizada durante a síntese da CMC.

A solubilidade dos produtos foi testada qualitativamente, a partir da adição de água em uma pequena fração da amostra. As amostras que apresentaram a formação de um gel transparente e viscoso foram consideradas como solúveis, enquanto as amostras que não 51 miscibilizaram foram consideradas insolúveis. O rendimento mássico de cada CMC foi calculado de acordo com a Equação:

$CMC\ (\%) = mCMC/mCel\ x100$ onde mCMC é a massa do produto purificado na carboximetilação da celulose e mCel é a massa de celulose utilizada na síntese.

Resultados e Discussões

2.2.4 Caracterizações realizadas para as biomassas, celuloses e CMC

2.2.4.1Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras de celulose foram disponibilizado pelo Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil da Universidade do Minho, Campus de Azurém (Portugal) foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min. As amostras foram utilizadas em um cadinho de platina. Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de 20 °C/min, partindo de 0 °C até 900 °C, com permanência de 1 minuto na temperatura final, para as amostras de CMC, as análises foram realizadas sob atmosfera de N_2, utilizando cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 910 °C, sob fluxo de N_2 de 200 mL/min.

3. Resultados e discussão

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos de análise das celuloses obtidas através do pré tratamento PA, seguido da avaliação dos resultados da produção das carboximetilceluloses e caracterização destas por TG/DTG.

Os resultados obtidos demonstram que o pré-tratamento com peróxido alcalino apresentou efeito positivo e eficiência para as duas biomassas avaliadas. A biomassa CSM apresentou rendimento de 74,45%, enquanto a CCJ apresentou rendimento de 52,0%. A diferença entre os rendimentos pode estar relacionada às características estruturais e à composição química de cada biomassa, que podem influenciar a ação do tratamento e a solubilização de seus componentes. Ainda assim, os resultados indicam que a metodologia empregada foi eficiente para promover o pré-tratamento de ambas as biomassas, demonstrando seu potencial para a etapa de valorização e aproveitamento desses materiais lignocelulósicos.

3.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG) das celuloses

As celuloses passaram por análises termogravimétricas (TG/DTG), as amostras apresentaram padrões de perda mássica bem próximos aos descritos na literatura para materiais lignocelulósicos e são mostrados na Figura.

A apresentação conjunta dos resultados experimentais obtidos neste trabalho com dados reportados na literatura foi realizada com o objetivo de estabelecer uma comparação do comportamento térmico dos materiais celulósicos. Embora as biomassas utilizadas não sejam necessariamente as mesmas, a escolha do trabalho de Souza (2025) como referência comparativa fundamenta-se na semelhança entre os procedimentos metodológicos empregados para a obtenção das celuloses, uma vez que a metodologia adotada neste trabalho foi baseada em estudos previamente desenvolvidos na literatura. Dessa forma, a comparação permite verificar a correspondência entre os comportamentos térmicos observados, contribuindo para a avaliação da eficiência e da pertinência da metodologia empregada neste estudo.

Figura 3. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das celuloses obtidas a partir de diferentes biomassas: (a) CCJ e (b) CSM, resultados experimentais deste trabalho; (c) ABCel e (d) MACel, dados reportados na literatura (Souza,2025).

As curvas TG e DTG das celuloses CCJ e CSM (Figura 3(a) e 3(b)) apresentaram comportamento térmico semelhante aos materiais celulósicos reportados na literatura (Figura 3(c) e 3(d)). Observa-se inicialmente uma pequena perda de massa, atribuída à eliminação de água presente nas amostras, seguida por uma etapa de degradação mais pronunciada, característica da decomposição da fração celulósica. Esse comportamento é acompanhado por um pico na curva DTG, correspondente à temperatura de máxima taxa de degradação. A semelhança entre os perfis obtidos neste trabalho e os reportados na literatura indica que as celuloses extraídas apresentam comportamento térmico compatível. Além disso, observa-se um pequeno evento térmico posterior à principal etapa de degradação na figura 3a, que pode estar relacionado à decomposição de componentes residuais de maior estabilidade térmica, possivelmente associados à lignina remanescente após o processo de extração da celulose.

As amostras de celulose ABCel e MACel, que podem ser observados na Figura 3c e 3d. De acordo com as curvas térmicas, é possível observar dois eventos de perda mássica, o primeiro em 100 ºC que se refere a perda de água ligada à celulose, sendo uma perda mássica de 4% em ABCel e 3% em MACel (Souza, 2025). O segundo evento de perda mássica ocorre no intervalo de 300 a 400 ºC. Nesta etapa verifica-se que, gradualmente, a massa de ambas as amostras começa a diminuir representando a degradação da celulose (Zhu et al., 2020), como também da hemicelulose, que pode estar presente no material.

Entretanto, foram observadas diferenças nas temperaturas de início da degradação e de máxima taxa de perda de massa entre as amostras. Essas diferenças podem estar relacionadas à biomassa de origem, à composição química residual após o processo de extração e às condições empregadas nas análises termogravimétricas.

3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG) das carboximetilcelulose

As carboximetilcelulose passaram por análises termogravimétricas (TG/DTG), as amostras apresentaram padrões de perda mássica bem próximos aos descritos na literatura são mostrados associados à principal etapa de decomposição térmica do polímero, relacionada à despolimerização das unidades glicosídicas e à ruptura das cadeias poliméricas.

Figura 4. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das carboximetilcelulose

As curvas TG e DTG da amostra CMCSM (figura 4) apresentaram seu principal pico de degradação térmica em aproximadamente 260 °C. Esse resultado é compatível com o comportamento descrito para materiais carboximetilados, uma vez que a introdução dos grupos carboximetil na estrutura da celulose pode deslocar a temperatura de degradação para valores inferiores aos observados para a celulose não modificada. De acordo com Seki et al. (2009), as diferentes formas de carboximetilcelulose apresentaram temperaturas máximas de degradação (Tmax) entre aproximadamente 284 e 306 °C, enquanto a celulose não modificada apresentou Tmax de aproximadamente 349 °C. Dessa forma, o pico observado para a CMCSM, embora inferior à faixa reportada para as CMCs do estudo, encontra-se na região característica de degradação de materiais carboximetilados e mantém a tendência de redução da estabilidade térmica após a carboximetilação.

Figura 5. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das carboximetilcelulose

A análise termogravimétrica da amostra CMCCJ (Figura 5) apresentou diferentes eventos de perda de massa, evidenciados pelos picos observados na curva de DTG, aproximadamente em 115, 205 e 455 °C. O evento mais intenso ocorreu em torno de 455 °C, associado à principal etapa de degradação térmica do material. Esse comportamento não corresponde ao perfil esperado para uma carboximetilcelulose, que normalmente apresenta seu principal processo de degradação em temperaturas mais baixas. A ausência de um evento predominante na região característica da CMC sugere que a carboximetilação pode não ter ocorrido de maneira efetiva na amostra CMCCJ, indicando possível predominância da estrutura da celulose de partida ou a presença de

outros componentes no material obtido. Dessa forma, o perfil térmico observado sugere que a síntese não resultou na formação significativa da CMC esperada. Contudo, para uma confirmação mais precisa da formação do produto, é necessária a associação da análise térmica com outras técnicas de caracterização, como FTIR, que permite verificar a presença dos grupos funcionais introduzidos pela carboximetilação.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram o potencial da casca de jaca e do sabugo de milho como fontes de biomassa lignocelulósica para a obtenção de materiais de valor agregado. O pré-tratamento com peróxido alcalino apresentou resultados positivos para ambas as biomassas, indicando que a metodologia empregada se mostrou eficiente para a obtenção das frações celulósicas. As análises TG/DTG também apresentaram perfis compatíveis com materiais celulósicos, reforçando o potencial dos materiais obtidos.

Apesar dos resultados promissores, nem todas as etapas apresentaram resultados totalmente satisfatórios, especialmente para a amostra de carboximetilcelulose obtida a partir da casca de jaca, cujo comportamento térmico não correspondeu ao esperado para uma CMC, indicando que a carboximetilação pode não ter ocorrido de forma efetiva. Dessa forma, o estudo ainda necessita de caracterizações complementares, como FTIR, além da continuidade dos ensaios, para melhor compreender a composição e as características dos produtos obtidos.

Ainda assim, os resultados alcançados são encorajadores, principalmente por demonstrarem a possibilidade de transformar resíduos agroindustriais em matérias-primas com maior valor agregado. A continuidade do estudo poderá permitir o aprimoramento das condições experimentais e a obtenção de derivados de celulose com características mais adequadas, além de possibilitar, futuramente, a produção de outros materiais e produtos de valor agregado a partir dessas biomassas, ampliando suas possibilidades de aplicação e contribuindo para o aproveitamento sustentável de resíduos agroindustriais.

Referências

BENJAMIN, Rafael et al. Materials from Cellulose: Origin, Synthesis and Applications. Revista Virtual de Química, v. 15, n. 6, 2023. DOI: https://doi.org/10.21577/1984-6835.20230037.

BEZERRA, Larissa Reducino. Valorização de resíduos agroindustriais da laranja na geração de produtos com maior valor agregado. 2025. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025.

CASTRO, A. M. de; PEREIRA JR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 181–188, 2010.

CHEN, X. et al. Recent Advance in Chemistry Modified Methods of Natural Polysaccharides and Their Applications. Trends in Food Science & Technology, v. 144, p. 104317, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104317.

COHEN, Arthur Farias Paiva; AYRES, E. Uso de resíduos agroindustriais da Amazônia em experimentos com materiais e design. Revista Poliedro, v. 9, n. 11, p. 11–26, mar. 2025.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Polymer Chemistry, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

MOURA, A. et al. State of the art and recent advances on ester and ether derivatives of polysaccharides from lignocellulose: production and technological applications. Macromol — A Journal of Macromolecular Research, v. 5, n. 4, p. 47–47, out. 2025.

OLIVEIRA, E. T. Avaliação do método de coacervação para produção de sistemas micro/nanoestruturados a base de derivados celulósicos. 2022. Dissertação – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

SEKI, Y. et al. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. Thermochimica Acta, v. 494, n. 1-2, p. 115-122, 2009. DOI: 10.1016/j.tca.2009.04.028.

SOUSA, Maria Lucidalva Ribeiro de et al. Valorização de subprodutos da castanha-do-Brasil (Bertholletia excelsa) como novos materiais adsortivos para remoção de contaminantes: uma revisão. Research, Society and Development, v. 15, n. 5, e0715551021, 2026. DOI: http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v15i5.51021.

SOUSA. Mapeamento tecnológico do potencial microbiano na biodegradação de biomassa lignocelulósica no cenário brasileiro. Handle.net, 2023.

SOUZA, Elaine Cristina de.Otimização da síntese de carboximetilcelulose advinda de biomassas da coroa do abacaxi e do caroço da manga via planejamento experimental. 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2025.

YOU, J. et al. Mild, rapid and efficient etherification of cellulose. Cellulose, v. 29, p. 9583–9596, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s10570-022-04879-x.

ZHANG, J. et al. Research progress on chemical modification and application of cellulose: a review. Materials Science, 2021.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5

CÓDIGO: ET1118

AUTOR: BERNARDO BRUNO DIAS BARACHO

ORIENTADOR: CLAUDIO MOISES SANTOS E SILVA

TÍTULO: Balanço de energia em superfície no bioma caatinga

Resumo

O balanço de energia à superfície descreve a distribuição da energia disponível entre os fluxos de calor sensível, latente e no solo, sendo fundamental para a compreensão das interações entre a superfície e a atmosfera. Este trabalho teve como objetivo analisar e comparar os componentes e o fechamento do balanço de energia em duas áreas de Caatinga com características ambientais distintas: São João, em Pernambuco, e a Estação Ecológica do Seridó, no Rio Grande do Norte. Foram utilizados dados micrometeorológicos de ciclos anuais, com resolução temporal de 30 minutos, incluindo saldo de radiação, fluxo de calor no solo, fluxos de calor sensível e latente, temperatura do ar e umidade relativa. Os fluxos turbulentos foram determinados pela técnica de covariância de vórtices turbulentos. O fechamento do balanço foi avaliado pela regressão linear entre a soma dos fluxos turbulentos e a energia disponível, além da razão do balanço de energia (EBR). Em São João, o fluxo médio de calor latente (69,66 W/m²) superou o de calor sensível (52,81 W/m²), sob menor temperatura média do ar e maior umidade relativa. Na ESEC Seridó, o calor sensível (86,02 W/m²) predominou sobre o calor latente (32,42 W/m²), evidenciando maior direcionamento da energia para o aquecimento do ar e maior limitação hídrica. Os dois locais apresentaram não fechamento do balanço de energia.

Palavras-chave: Balanço de energia; fechamento; fluxos turbulentos; Caatinga.

TITLE: Surface energy balance in the Caatinga biome

Abstract

The surface energy balance describes the partitioning of available energy into sensible, latent, and soil heat fluxes and is fundamental to understanding surface–atmosphere interactions. This study aimed to analyze and compare the components and closure of the surface energy balance in two Caatinga areas with distinct environmental characteristics: São João, Pernambuco, and the Seridó Ecological Station, Rio Grande do Norte. Micrometeorological data covering annual cycles at a 30-minute temporal resolution were used, including net radiation, soil heat flux, sensible and latent heat fluxes, air temperature, and relative humidity. The turbulent fluxes were determined using the eddy covariance technique. Energy balance closure was evaluated through linear regression between the sum of the turbulent fluxes and the available energy, as

well as through the energy balance ratio (EBR). In São João, the mean latent heat flux (69.66 W/m²) exceeded the mean sensible heat flux (52.81 W/m²) under conditions of lower mean air temperature and higher relative humidity. At ESEC Seridó, sensible heat flux (86.02 W/m²) predominated over latent heat flux (32.42 W/m²), indicating a greater allocation of energy to air heating and stronger water limitation. Both sites exhibited incomplete energy balance closure.

Keywords: Energy balance; closure; turbulent fluxes; Caatinga.

Introdução

O balanço de energia à superfície é quantificado pela partição do fluxo de energia disponível (saldo de radiação) em diferentes fluxos, a saber: fluxo de calor sensível (H), que é associado ao aquecimento ou resfriamento do ar; fluxo de calor latente (LE), que quantifica o umedecimento ou o secamento do ar; e fluxo de calor no solo (G), que quantifica o aquecimento ou resfriamento do solo. Além disso, apresenta termos minoritários, tal como o fluxo de calor na biomassa do ecossistema e os fluxos transportados através de advecção ou convecção. Logo, a equação do balanço de energia pode ser simplificada na seguinte forma: Rn=H+ LE+G (1) Entender o balanço de energia a superfície é crucial para avaliar os possíveis impactos de mudanças locais e regionais, associando essas mudanças à variabilidade natural do clima ou a possíveis ações de origem antrópicas, por exemplo, a mudança do uso e cobertura da terra. Assim, o estudo do balanço de energia é ferramenta fundamental no estudo do microclima e clima regional. Estudos em diferentes ecossistemas, a exemplo da Amazônia apontam que regiões desmatadas apresentam H substancialmente maior em comparação a LE, e com isso maior temperatura e intensidade de turbulência térmica quando comparado à regiões de floresta nativa (da Rocha et al., 2004; Zeri et al., 2014). Esse mesmo efeito (do desmatamento) é verificado, inclusive, em áreas alagadas do Pantanal brasileiro (Cabral et al., 2010). Na caatinga, ecossistema genuinamente brasileiro, ainda é incipiente o estudo do balanço de energia a superfície. Contudo, sabe-se que o balanço de energia é influenciado por fenômenos de múltiplas escalas espaciais, especialmente ao fenômeno El Niño Oscilação Sul (ENSO), de forma que em anos de El Niño, o fechamento do balaço é melhor em função do aumento da intensidade da turbulência à superfície (Campos et al., 2019). Há poucas informações quanto aos impactos de mudanças no uso da terra nesse importante ecossistema, assim, esse é um tema motivador de pesquisas no contexto de estudos ambientais no Brasil. Portanto, este trabalho tem como objetivo analisar o balanço de energia à superfície em duas áreas de Caatinga: São João, em Pernambuco, e ESEC Seridó, no Rio Grande do Norte, a partir de dados micrometeorológicos de fluxos turbulentos de energia e de variáveis meteorológicas. Busca-se caracterizar e comparar a partição da energia disponível entre os fluxos de calor sensível e latente, bem como avaliar o grau de fechamento do balanço de energia pela relação entre a soma dos fluxos turbulentos (H + LE) e a energia disponível à superfície (Rn - G), utilizando a regressão linear e a razão do balanço de energia (EBR).

Metodologia

3. MATERIAIS E MÉTODOS 3.1 ÁREA DE ESTUDO Foram analisadas duas áreas de Caatinga localizados no Nordeste brasileiro: Caatinga São João (SJ) e Estação Ecológica do Seridó (ESEC) apresentados na Figura 1. O sítio SJ está localizado na Fazenda Riacho do Papagaio, próximo ao município de São João, Pernambuco, nas coordenadas 8°48'33" S e 36°24'24" W, a 705 m de altitude. As medições foram realizadas em uma área de Caatinga situada no Agreste pernambucano, em uma zona de transição entre a Caatinga e a Mata Atlântica (Moro et al., 2016; Oliveira et al., 2023; Mendes et al., 2025). O sítio ESEC está localizado na Estação Ecológica do Seridó, entre os municípios de Caicó e Serra Negra do Norte, no Rio Grande do Norte, nas coordenadas 6°34'42" S e 37°15'05" W, a 205 m de altitude. A estação constitui uma unidade de conservação administrada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) e abrange aproximadamente 1.163 ha de Caatinga preservada (Mendes et al., 2025). De acordo com a classificação climática de Köppen espacializada para o Brasil por Alvares et al. (2013), o sítio SJ está inserido em região de clima tropical com verão seco, enquanto a ESEC é classificada como clima seco e semiárido quente. Para SJ, Oliveira et al. (2023) indicam temperatura média anual de 21,1 °C, umidade relativa média de 82,5% e precipitação anual de 772 mm, com maior concentração das chuvas entre maio e agosto. Para a ESEC Seridó, Mendes et al. (2025) reportam temperatura média anual de 26,8 °C, umidade relativa média de aproximadamente 61% e precipitação média anual de 758 mm, com estação chuvosa predominante entre janeiro e maio. 3.2 DADOS A presente pesquisa reanalisou dados micrometeorológicos dos sítios Caatinga São João (SJ) e Caatinga ESEC Seridó (ESEC), previamente empregados por Mendes et al. (2025), considerando ciclos anuais com resolução temporal de 30 minutos. A série de SJ abrangeu o período entre 1º de abril de 2019, às 00h30, e 1º de abril de 2020, às 00h00, reunindo inicialmente 17.568 registros temporais. Para a ESEC, o recorte compreendeu 1º de abril de 2014, às 00h30, a 1º de abril de 2015, às 00h00, com 17.520 registros. A diferença de 48 registros entre os sítios decorre da inclusão do dia 29 de fevereiro de 2020 na série de SJ. O conjunto de variáveis incluiu os fluxos turbulentos de calor sensível (H), calor latente (LE) e calor no solo (G), além do saldo de radiação (Rn), todos expressos em W/m². A análise também considerou a temperatura do ar (Tair, °C), a umidade relativa do ar (UR, %), a pressão de vapor de saturação (es, kPa) e a pressão real de vapor (ea, kPa). As medições dos fluxos H e LE foram obtidos a partir da técnica de covariância de vórtices turbulentos (Eddy Covariance; Aubinet et al., 2003; Baldochi, 2003), a 10 Hz, processadas no software EddyPro 7.0.9 e calculados os fluxos turbulentos a cada 30 minutos. Mendes et al. (2025) descrevem detalhadamente os procedimentos originais de obtenção e processamento desses dados. Após os procedimentos de auditoria e tratamento descritos na subseção 3.3, foram removidos 206 registros de SJ, correspondentes a 1,17% da série original. A base final de SJ passou a conter 17.362 registros temporais, enquanto os 17.520 registros da ESEC foram preservados. Todo o tratamento, a auditoria, as análises estatísticas e a elaboração das figuras foram realizados em linguagem Python. 3.3 MÉTODOS As variáveis trabalhadas nesta pesquisa foram obtidas a partir de medições de torres micrometeorológicas, instaladas em altura de 7 metros em SJ e de 11m em ESEC. Os equipamentos instalados nas torres são detalhados por Mendes et al. (2025). Os fluxos H e LE disponibilizados nos bancos de dados foram originalmente determinados a partir das covariâncias entre as flutuações da velocidade vertical do vento e, respectivamente, da temperatura e da umidade do ar na Equação 2 e 3 (Oliveira et al., 2023): sendo ρ_ar a densidade do ar, c_p é o calor específico do ar à pressão constante, L_v é o calor latente de vaporização, w' é a flutuação da velocidade vertical, T' é a flutuação da temperatura e q' é a flutuação da

umidade específica. As flutuações são obtidas a partir da decomposição de Reynolds, em que valores instantâneos das variáveis são separados em uma parte média mais uma perturbação, por exemplo na Equação 4 em que a velocidade vertical instantânea do vento pode ser decomposta em uma componente média e uma perturbação (Stull, 2017). O processamento dos dados e cálculo das flutuações turbulentas em intervalos de 30 minutos foram realizados por meio do software EddyPro 7.0.9, de acordo com Aubinet et al. (2003) e descrito por Mendes et al. (2025). A auditoria das séries de 30 minutos identificou, em SJ, registros caracterizados pela ocorrência simultânea de energia disponível elevada e fluxos turbulentos próximos de zero. Foram considerados anômalos os registros que atenderam a Rn – G maior ou igual a 100 W/m², H + LE menor ou igual a 1 W/m², H menor ou igual a 1 W/m² e LE menor ou igual a 1 W/m². A aplicação do filtro removeu 206 registros, equivalentes a 103 horas e a 1,17% da série original de SJ. A série da ESEC permaneceu inalterada. O fechamento do balanço de energia foi avaliado por dois métodos: pela regressão linear da relação entre as estimativas de meia hora das variáveis de fluxo dependentes (H + LE) e a energia disponível determinada de forma independente (Rn – G); e pela razão do balanço de energia (EBR; energy balance ratio), que consiste na razão entre as somas cumulativas dos termos da equação do balanço, H + LE e Rn – G (Equação 5; Wilson et al., 2002). Para o método de regressão linear, o fechamento ideal é encontrado quando o intercepto é igual a zero e quando a inclinação da reta é igual a 1 (Wilson et al., 2002). E de acordo com a Equação 5, o fechamento integral do balanço é para EBR próximo de 1.

Resultados e Discussões

A estatística descritiva evidenciou um contraste dos fluxos turbulentos entre os locais e períodos analisados (Tabela 1). Em SJ, o fluxo médio de calor latente (69,66 ± 115,34 W/m²) superou o fluxo médio de calor sensível (52,81 ± 117,11 W/m²), em condições caracterizadas por menor temperatura média do ar (22,58 ± 3,75 °C) e maior umidade relativa média (81,69 ± 19,8%). Na ESEC, observou-se o comportamento inverso, com predominância do fluxo de calor sensível (86,02 ± 146,27 W/m²) sobre o fluxo de calor latente (32,42 ± 62,69 W/m²), acompanhada de temperatura média mais elevada (27,89 ± 3,92 °C) e menor umidade relativa (53,64 ± 18,13%). Essa diferença na partição dos fluxos sugere que, em SJ, uma parcela maior da energia turbulenta esteve associada à evapotranspiração, enquanto, na ESEC Seridó, predominou o aquecimento do ar. Esse comportamento é compatível com maior disponibilidade relativa de água em São João e maior limitação hídrica na ESEC Seridó durante os períodos analisados (Oliveira et al., 2023; Souza et al., 2015; Campos et al., 2019). Tabela 1 - Estatística descritiva das variáveis medidas para São João e ESEC Seridó. Local Estatística H (W/m2) LE (W/m2) G (W/m2) Rn (W/m2) Tair (ºC) UR (%) São João N 17360 17358 17362 17362 17362 17362 Média ± Desvio padrão 52,81 ± 117,11 69,66 ± 115,34 -0,34 ± 16,77 127,88 ± 237,84 22,58 ± 3,75 81,69 ± 19,80 Mediana -0,37 12,54 -10,09 -10,80 21,62 89,70 Máximo 598,81 664,54 70,52 938,00 34,66 100,00 Mínimo -99,05 -95,70 -27,98 -122,30 13,15 15,08 ESEC Seridó N 17520 17520 17520 17518 17520 17520 Média ± Desvio padrão 86,02 ± 146,27 32,42 ± 62,69 3,38 ± 32,72 159,63 ± 218,84 27,89 ± 3,92 53,64 ± 18,13 Mediana -1,67 8,66 -11,64 2,30 27,39 54,41 Máximo 595,25 502,99 142,09 751,88 37,32 94,52 Mínimo -96,55 -96,51 -146,25 -19,82 18,57 16,74 As séries suavizadas por média móvel de três dias (Figura 2) evidenciam uma diferença consistente entre as regiões de Caatinga nos respectivos períodos analisados. São João apresentou temperaturas do ar mais baixas e umidade relativa mais elevada, enquanto a

ESEC apresentou temperaturas mais altas e menor umidade relativa. Obteve-se o ciclo diário médio (Figura 3) para os dois sítios nos períodos analisados, e é observado que SJ teve aproximadamente o dobro de fluxo turbulento de calor latente durante o dia comparado com ESEC. No Seridó, quase toda radiação líquida do ciclo diário médio é explicada pelo fluxo de calor sensível. De acordo com Mendes et al. (2025), os meses chuvosos para SJ e ESEC vai de maio até agosto e de janeiro até maio, respectivamente. Então, foram analisadas as estações seca e chuvosa dos sítios de Caatinga (Figura 4) e observou-se que, para SJ, as duas estações apresentaram valores médios horários de fluxo de calor latente bem semelhantes, sugerindo que a estação seca não passou por estresse hídrico para o período analisado, ou ainda que a região apresentou valores semelhantes, para ambas estações, de energia associada à evapotranspiração. O comportamento das componentes de fluxo de energia em SJ na estação seca contrasta com a de ESEC, onde quase não teve participação do fluxo de calor latente no balanço de energia, indicando condições de aridez. Para ESEC, esses resultados também foram observados por Campos et al. (2019), em que mesmo na estação chuvosa os níveis médios de LE não superaram os níveis de H. A relação entre a soma dos fluxos turbulentos (H + LE) e a energia disponível (Rn − G) é apresentada na Figura 5. Nos dois locais foi observada uma relação linear positiva entre os termos do balanço, embora com comportamentos distintos. Na ESEC, os pontos permaneceram mais próximos da reta de regressão, resultando em maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,960$) quando comparado ao obtido para SJ ($R^2 = 0,862$). A ESEC também apresentou coeficiente angular mais próximo de 1 (0,897), indicando maior proporcionalidade entre o aumento da energia disponível (Rn – G) e o dos fluxos turbulentos (H + LE). Em São João, por sua vez, observou-se maior dispersão dos registros, além de uma inclinação mais afastada da condição ideal (0,748). A maior densidade de registros próxima à origem representa situações de baixa magnitude dos termos do balanço, provavelmente associadas aos períodos noturnos e de transição. Apesar da maior dispersão e da menor inclinação da regressão, SJ apresentou melhor fechamento acumulado, com EBR de 0,955, indicando que H + LE correspondeu a 95,5% da energia disponível no período analisado. ESEC apresentou EBR de 0,758, valor bem próximo do que encontrado por Campos et al. (2019). É importante destacar que foi considerado o balanço de energia simplificado, sem os termos minoritários de armazenamento. Santos e Silva et al. (2024) analisaram a razão do balanço de energia (EBR) para ESEC inserindo os termos minoritários de armazenamento e obteve uma melhora mais significativa para o período chuvoso, de 0,79 para 0,81 em 2014 e de 0,82 para 0,85 em 2015. Isso indica que esses componentes minoritários contribuem para o déficit, mas não explicam isoladamente o não fechamento. Em ambos os locais, o afastamento da regressão em relação à reta 1:1 evidencia a ocorrência do problema de não fechamento do balanço de energia. Os déficits de energia são frequentemente observados em medições por covariância dos vórtices e podem estar associados à omissão de termos de armazenamento (como este estudo), à diferença entre as áreas representadas pelos sensores, às perdas de contribuições de baixa frequência, à baixa intensidade turbulenta e ao transporte por advecção ou circulações secundárias (Wilson et al., 2002; Foken, 2008; Mauder et al., 2020, 2024).

Conclusão

Os resultados da pesquisa evidenciaram que as duas regiões de Caatinga, São João e a Estação Ecológica do Seridó, apresentaram condições ambientais e meteorológicas

distintas. Em SJ as menores temperaturas do ar e a maior umidade relativa foram acompanhadas pelo predomínio do fluxo de calor latente sobre o sensível, indicando maior participação dos processos de evapotranspiração na dissipação da energia turbulenta. Além disso, a semelhança entre os ciclos médios de LE nas estações seca e chuvosa sugere que não houve redução sazonal acentuada da evapotranspiração durante o período estudado. Na ESEC Seridó, por outro lado, as condições mais quentes e secas estiveram associadas à predominância do fluxo de calor sensível, especialmente na estação seca, quando a participação de LE foi reduzida, evidenciando maior limitação hídrica e maior direcionamento da energia para o aquecimento do ar. Quanto ao fechamento do balanço de energia, a ESEC apresentou menor dispersão, maior coeficiente de determinação e inclinação da regressão mais próxima da unidade, enquanto São João apresentou maior fechamento acumulado segundo o EBR. Em SJ, os fluxos turbulentos corresponderam a 95,5% da energia disponível, enquanto, na ESEC, representaram 75,8%, resultando em déficit acumulado de 24,2%. Esses resultados demonstram que a regressão e o EBR fornecem informações complementares: a primeira descreve a proporcionalidade e a dispersão dos registros, enquanto o segundo expressa o déficit de energia para fechamento do balanço. Portanto, apesar de pertencerem ao mesmo bioma, as duas regiões de Caatinga apresentaram condições meteorológicas e respostas micrometeorológicas distintas de acordo com os fluxos turbulentos de energia e períodos analisados.

Referências

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorologische Zeitschrift, Stuttgart, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013. DOI: https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507. AUBINET, M. et al. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: the EUROFLUX methodology. Advances in Ecological Research, v. 30, p. 113–175, 2000. DOI: https://doi.org/10.1016/S0065-2504(08)60018-5 BALDOCCHI, D. D. Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. Global Change Biology, Oxford, v. 9, n. 4, p. 479–492, 2003. DOI: https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00629.x. CABRAL, O. M. R. et al. The energy and water balance of a Eucalyptus plantation in southeast Brazil. Journal of Hydrology, v. 388, p. 208–216, 2010. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.04.041. CAMPOS, S. et al. Closure and partitioning of the energy balance in a preserved area of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Agricultural and Forest Meteorology, Amsterdam, v. 271, p. 398–412, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2019.03.018. da ROCHA, H. R. et al. Seasonality of water and heat fluxes over a tropical forest in eastern Amazonia. Ecological Applications, v. 14, n. 4, supl., p. S22–S32, 2004. DOI: https://doi.org/10.1890/02-6001 FOKEN, T. The energy balance closure problem: an overview. Ecological Applications, Washington, DC, v. 18, n. 6, p. 1351–1367, 2008. DOI: https://doi.org/10.1890/06-0922.1. MAUDER, M.; FOKEN, T.; CUXART, J. Surface-energy-balance closure over land: a review. Boundary-Layer Meteorology, Dordrecht, v. 177, p. 395–426, 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/s10546-020-00529-6. MAUDER, M. et al. Energy balance closure at FLUXNET sites revisited. Agricultural and Forest Meteorology, Amsterdam, v. 358, art. 110235, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2024.110235. MENDES, K. R. et al. The Caatinga dry tropical forest: a highly efficient carbon sink in South America. Agricultural and

Forest Meteorology, Amsterdam, v. 369, art. 110573, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2025.110573. MORO, M. F. et al. A phytogeographical metaanalysis of the semiarid Caatinga domain in Brazil. The Botanical Review, New York, v. 82, p. 91–148, 2016. DOI: https://doi.org/10.1007/s12229-016-9164-z. OLIVEIRA, C. L. de et al. A Caatinga emite ou sequestra carbono? Revista Brasileira de Geografia Física, Recife, v. 16, n. 2, p. 791–804, 2023. DOI: https://doi.org/10.26848/rbgf.v16.2.p791-804. SANTOS E SILVA, C. M. et al. Rainfall and rain pulse role on energy, water vapor and CO_2 exchanges in a tropical semiarid environment. Agricultural and Forest Meteorology, Amsterdam, v. 345, art. 109829, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2023.109829. SOUZA, L. S. B. de et al. Balanço de energia e controle biofísico da evapotranspiração na Caatinga em condições de seca intensa. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 50, n. 8, p. 627–636, ago. 2015. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-204X2015000800001. STULL, R. Practical meteorology: an algebra-based survey of atmospheric science. Versão 1.02b. Vancouver: University of British Columbia, 2017. ISBN 978-0-88865-283-6. Disponível em: https://www.eoas.ubc.ca/books/Practical_Meteorology/. Acesso em: 23 ago. 2026. WILSON, K. et al. Energy balance closure at FLUXNET sites. Agricultural and Forest Meteorology, Amsterdam, v. 113, n. 1–4, p. 223–243, 2002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0168-1923(02)00109-0. ZERI, M. et al. Variability of carbon and water fluxes following climate extremes over a tropical forest in southwestern Amazonia. PLOS ONE, v. 9, n. 2, art. e88130, 2014. DOI: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0088130.

Anexos



Figura 5 - Relação entre a soma dos fluxos turbulentos H + LE pela energia disponível Rn - G.



Figura 1 - Locais de estudo (Fonte: autor).



Figura 3 - Ciclo diurno médio da série temporal analisada para as regiões de Caatinga estudadas.



Figura 4 - Análise dos ciclos diurnos médio para as estações seca e chuvosa dos locais de estudo.



Figura 2 – Média móvel de 3 dias para a Temperatura do ar e Umidade Relativa nos locais estudados.



Tabela 1 - Estatística descritiva das variáveis medidas para São João e ESEC Seridó.

CÓDIGO: ET1124

AUTOR: TAINARA FERREIRA DA SILVA

ORIENTADOR: EDIMILSON FÉLIX DA SILVA

TÍTULO: Efeitos Seebeck de spin e Nernst anômalo em filmes magnéticos híbridos

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo experimental dos efeitos termoelétricos de spin em bicamadas Co(t)/Pt (5 nm), com espessuras de Cobalto de 25 e 50 nm, produzidas por magnetron sputtering. O objetivo é investigar a contribuição conjunta do Efeito Nernst Anômalo (ANE) e do Efeito Seebeck de Spin (SSE), visando compreender a influência da espessura da camada ferromagnética sobre a resposta termoelétrica. Enquanto o ANE decorre da deflexão de portadores de carga induzida pela interação spin-órbita, o SSE gera uma corrente de spin pura convertida em tensão elétrica na camada de Platina por meio do Efeito Hall de Spin Inverso (ISHE). A caracterização magnética confirmou anisotropia uniaxial no plano das amostras e as medidas termoelétricas evidenciaram que a espessura do Cobalto influencia significativamente a amplitude do sinal detectado. Esses resultados contribuem para a compreensão dos mecanismos de transporte de calor e de spin em heteroestruturas magnéticas, fornecendo informações relevantes para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos e tecnologias baseadas na conversão termoelétrica de energia.

Palavras-chave: Caloritrônica de spin. Efeito Seebeck de Spin. Efeito Nernst Anômalo.

TITLE: Spin Seebeck Effect and Anomalous Nernst Effect in hybrid magnetic films.

Abstract

This work presents an experimental investigation of spin thermoelectric effects in Co(t)/Pt (5 nm) bilayers with Cobalt thicknesses of 25 and 50 nm fabricated by magnetron sputtering. The study aims to investigate the combined contribution of the Anomalous Nernst Effect (ANE) and the Spin Seebeck Effect (SSE), evaluating the

influence of the ferromagnetic layer thickness on the thermoelectric response. While the ANE originates from spin–orbit-induced charge carrier deflection, the SSE generates a pure spin current that is converted into an electrical voltage through the Inverse Spin Hall Effect (ISHE) in Platinum. Magnetic characterization confirmed in-plane uniaxial anisotropy, and thermoelectric measurements demonstrated that the Cobalt thickness strongly affects the measured signal amplitude. These findings contribute to a better understanding of coupled heat and spin transport mechanisms in magnetic heterostructures, providing useful insights for the development of efficient spintronic and spin-caloritronic devices.

Keywords: Spin caloritronics. Spin Seebeck Effect. Anomalous Nernst Effect.

Introdução

O aproveitamento do calor dissipado em dispositivos eletrônicos constitui um dos principais desafios para o desenvolvimento de tecnologias energeticamente mais eficientes. Nesse contexto, a caloritrônica de spin investiga a interação entre o transporte de calor, correntes de carga elétrica e o grau de liberdade dos spins de materiais, oferecendo novas estratégias para conversão e transporte de energia. Entre os principais fenômenos dessa área destacam-se o efeito Nernst anômalo (ANE), responsável pela geração de um campo elétrico transversal em materiais ferromagnéticos, sob ação de um gradiente térmico, devido à interação spin-órbita e o efeito Seebeck de spin longitudinal (LSSE) [1,2], no qual um gradiente térmico produz uma corrente de spin pura convertida em tensão elétrica devido à interface entre um material ferromagnético e uma camada não magnética, geralmente um metal pesado com a platina, através do efeito Hall de spin inverso (ISHE).[2,3]

Neste trabalho, investigou-se a coexistência desses efeitos em bicamadas Co/Pt, analisando como a espessura da camada de Cobalto influencia a resposta termoelétrica. A compreensão dessa dependência é fundamental para otimizar o desempenho de dispositivos spintrônicos baseados em fenômenos termoelétricos de spin.

Metodologia

As bicamadas Co(t)/Pt (5 nm) foram depositadas por magnetron sputtering sobre substratos de vidro, utilizando pressão de base de 3,1 x 10-7 Torr e fluxo de Argônio de 20 sccm. Durante a deposição foi aplicado um campo magnético para induzir anisotropia uniaxial no plano das amostras.

A caracterização magnética quase estática foi realizada utilizando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) LakeShore 7404.

As medidas termoelétricas foram conduzidas em um sistema experimental desenvolvido no laboratório, composto por um módulo Peltier para geração de gradiente térmico perpendicular ao plano da amostra, um eletroímã para aplicação do campo magnético

externo, perpendicular ao gradiente térmico, e um nanovoltímetro responsável pelas leituras de tensão sobre a amostra. Além disso, para a realização das medidas angulares, utilizamos um motor de passo responsável pela rotação da amostra em relação à direção do campo magnético aplicado durante as medições (ver figura 1, em anexo).

Resultados e Discussões

As medidas de magnetização confirmaram a presença de anisotropia uniaxial no plano para ambas as bicamadas estudadas. A amostra com 25 nm apresentou coercividade aproximada de 82 Oe, enquanto a de 50 nm apresentou cerca de 38 Oe, indicando comportamento magneticamente mais macio para o filme de maior espessura (ver figuras 2 e 3, em anexo).

As medidas termoelétricas evidenciaram sinais com histerese acompanhando a resposta da magnetização, confirmando a contribuição conjunta do ANE e do LSSE. Observou-se redução da amplitude do sinal termoelétrico na amostra mais espessa. Esse comportamento é consistente com o aumento da espessura da camada ferromagnética reduzindo o gradiente térmico efetivo na interface Co/Pt, diminuindo a eficiência da geração da corrente de spin e, consequentemente, da tensão detectada experimentalmente. Além disso, o maior nível de ruído observado para a amostra de 50 nm reforça a menor intensidade do sinal intrínseco nessa condição (ver figura 4, em anexo).

Conclusão

Os resultados demonstram que a espessura da camada de Cobalto constitui um parâmetro determinante na resposta termoelétrica das bicamadas Co/Pt, evidenciando a forte relação entre transporte de calor, transporte de spin e propriedades magnéticas do sistema.

O estudo confirmou a presença de anisotropia uniaxial e a detecção de sinais termoelétricos associados à atuação conjunta do ANE e do LSSE em bicamadas Co/Pt. Verificou-se que o aumento da espessura da camada de Cobalto reduz a amplitude do sinal termoelétrico, comportamento compatível com a diminuição do gradiente térmico efetivo provocada pelo efeito de thermal shunting.

Esses resultados evidenciam que a engenharia da espessura da camada ferromagnética desempenha papel fundamental na otimização da eficiência de dispositivos baseados em caloritrônica de spin, contribuindo para o avanço de aplicações em spintrônica e tecnologias de conversão termoelétrica de energia.

Referências

[1] G. E. W. Bauer et al., Nat. Mater. 11, 391–399 (2012).

[2] K. Uchida et al., Nature 455, 778–781 (2008).

[3] E. Saitoh et al., Appl. Phys. Lett. 88, 182509 (2006).

Anexos



figura 1



figura 2



figura 3



figura 4

CÓDIGO: ET1129

AUTOR: EMILY CHAYANE COSTA DOS SANTOS

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Pirólise de rejeitos pós-consumo de filmes plásticos multicamada catalisada por materiais de baixo custo à base de óxido de cálcio visando à produção de combustível sustentável

Resumo

A valorização de resíduos de embalagens cartonadas multicamadas por processos termoquímicos representa uma alternativa para o aproveitamento de materiais de difícil reciclagem convencional. Neste trabalho, avaliou-se a pirólise não catalítica e catalítica de resíduos pós-consumo de embalagens Tetra Pak®, utilizando osso ovino tratado termicamente (OSO) como material catalítico de baixo custo. O resíduo foi caracterizado por análise imediata, análise elementar, poder calorífico superior (PCS) e composição química das cinzas. O precursor e o OSO foram ainda avaliados por FRX, TG/DTG, FTIR e DRX, e os produtos voláteis por TG-Reator-GC/MS. A caracterização do resíduo evidenciou sua composição heterogênea, enquanto o OSO apresentou matriz inorgânica predominantemente constituída por cálcio e fósforo. O tratamento térmico promoveu a remoção da fração orgânica e maior definição da fase mineral compatível com hidroxiapatita. Na pirólise, foram observados dois eventos de decomposição (P1 e P2). Em P1, a presença do OSO exerceu pouca influência sobre os compostos oxigenados, próximos de 72%. Em P2, a participação de hidrocarbonetos aumentou de 53,3% para 59,7%, enquanto os compostos C5-C12 aumentaram de 32,4% para 57,3% com OSO. Os resultados indicam que o OSO modificou principalmente a distribuição dos produtos em P2, demonstrando potencial como material catalítico de baixo custo para a valorização termoquímica de resíduos de Tetra Pak®.

Palavras-chave: Tetra Pak®; pirólise catalítica; osso ovino; valorização de resíduos

TITLE: Pyrolysis of Post-Consumer Multilayer Plastic Film Waste Catalyzed by Low-Cost Calcium Oxide-Based Materials for Sustainable Fuel Production

Abstract

The valorization of multilayer carton packaging waste through thermochemical processes offers an alternative for recovering materials that are difficult to recycle conventionally. This study evaluated the non-catalytic and catalytic pyrolysis of post-

consumer Tetra Pak® packaging waste using thermally treated sheep bone (OSO) as a low-cost catalytic material. The waste was characterized by proximate and elemental analyses, higher heating value (HHV), and ash chemical composition. The precursor and OSO were also analyzed by X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TG/DTG), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD), while volatile products were evaluated by TG-Reactor-GC/MS. The waste showed a heterogeneous composition, whereas OSO presented an inorganic matrix predominantly composed of calcium and phosphorus. Thermal treatment promoted the removal of the organic fraction and improved the definition of the mineral phase compatible with hydroxyapatite. Two decomposition events (P1 and P2) were observed during this pyrolysis process. For P1, OSO had little effect on oxygenated compounds, which remained close to 72%. In P2, hydrocarbons increased from 53.3% to 59.7%, while C5–C12 compounds increased from 32.4% to 57.3% in the presence of OSO. These results indicate that OSO mainly modified product distribution in P2, demonstrating its potential as a low-cost catalytic material for the thermochemical valorization of Tetra Pak® waste.

Keywords: Tetra Pak®; catalytic pyrolysis; sheep bone; waste valorization

Introdução

1. Introdução

O aumento da geração de resíduos plásticos tem intensificado os desafios relacionados à sua gestão e valorização. Entre esses materiais, destacam-se as embalagens cartonadas multicamadas do tipo Tetra Pak®, constituídas predominantemente por papel, polietileno e alumínio. Embora essa combinação proporcione propriedades adequadas à conservação de alimentos e bebidas, a estrutura multicamada dificulta a separação dos constituintes e limita sua reciclagem convencional, favorecendo a busca por rotas alternativas de aproveitamento (WALKER et al., 2020; MANCINI et al., 2021; BERNAT, 2023).

Nesse contexto, a pirólise constitui uma alternativa para a valorização termoquímica desses resíduos, permitindo a conversão das frações orgânicas em produtos com potencial energético e petroquímico. Entretanto, a pirólise não-catalítica de materiais poliméricos pode resultar na formação de hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de produtos cerosos. A utilização de catalisadores pode modificar a distribuição dos produtos por meio de reações de upgrading dos vapores de pirólise, favorecendo a obtenção de compostos de menor cadeia carbônica e maior valor agregado (MIANDAD et al., 2016; PENG et al., 2022; XU et al., 2023).

Apesar da eficiência de catalisadores comerciais, como as zeólitas, seu custo pode limitar aplicações em escala maior, o que estimula a investigação de materiais alternativos provenientes de resíduos. Nesse cenário, materiais derivados de ossos apresentam interesse devido à sua matriz mineral rica em cálcio e à possibilidade de uso como catalisadores de baixo custo. O aproveitamento simultâneo de embalagens cartonadas e resíduos ósseos pode, portanto, contribuir para estratégias de economia circular e de valorização de resíduos, em consonância principalmente com os ODS 7, 9 e 12.

Dessa forma, este trabalho avalia a pirólise não-catalítica e catalítica de resíduos de embalagens Tetra Pak®, empregando osso ovino tratado termicamente como material catalítico, com ênfase nas alterações na composição química e na distribuição dos produtos voláteis da pirólise.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do osso ovino como material catalítico na pirólise de resíduos de embalagens cartonadas Tetra Pak®, visando à modificação da distribuição dos produtos e à obtenção de hidrocarbonetos de interesse energético. Para isso, busca-se caracterizar físico-quimicamente o Tetra Pak® e o osso ovino antes e após o tratamento térmico, avaliar os produtos voláteis gerados nos diferentes eventos de decomposição, na ausência e na presença do material catalítico, e comparar a distribuição das classes químicas e das faixas de número de carbonos.

Metodologia

3. Metodologia

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho consistiu em rejeitos pós-consumo de embalagens cartonadas do tipo Tetra Pak®, provenientes de embalagens de leite e obtidas a partir de descarte doméstico. Essas embalagens são constituídas por camadas de papel-cartão, polietileno de baixa densidade (PEBD) e alumínio, combinação que confere elevada resistência mecânica e propriedades de barreira, porém dificulta sua reciclagem por processos convencionais.

Inicialmente, as embalagens foram submetidas à redução de tamanho por moagem em moinho de facas Pulverisette 16 (Fritsch GmbH, Alemanha), nas dependências do Laboratório de Bioenergia, Captura e Conversão de CO2 (LABEC), localizado na Escola Agrícola de Jundiaí da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (EAJ/UFRN). A etapa de moagem teve por finalidade promover a uniformização granulométrica da matéria-prima, favorecendo a homogeneidade das amostras utilizadas nas análises de caracterização e nos experimentos de pirólise.

Após a moagem, o material foi encaminhado ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM/UFRN), onde foram realizadas as análises de caracterização da matéria-prima, a preparação dos catalisadores e os experimentos de pirólise analítica.

3.2 Caracterização da matéria-prima

As embalagens cartonadas do tipo Tetra Pak® pós-consumo foram caracterizadas quanto à composição aproximada, à composição elementar, ao poder calorífico superior, ao comportamento térmico e à composição química da fração inorgânica. Para isso, foram empregadas as técnicas de análise elementar (CHNS), calorimetria, análise termogravimétrica (TG/DTG) e fluorescência de raios X (FRX).

A composição elementar foi determinada em um analisador elementar MACRO Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Alemanha). As análises foram realizadas utilizando sulfanilamida como padrão de calibração e detector de condutividade térmica (TCD). Foi utilizado hélio (He, 99,999%) como gás de arraste, com temperaturas de combustão de 1050 °C e de redução de 850 °C. Para cada determinação, aproximadamente 50 mg de amostra foram submetidos à análise, e foram quantificados os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S).

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado em uma bomba calorimétrica automática 6400 Automatic Isoperibol (Parr Instrument Company, Illinois, Estados Unidos), conforme os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D5865-13. Aproximadamente 0,5 g de amostra foi utilizado em cada ensaio. O coeficiente calorimétrico do equipamento foi previamente determinado por calibração com ácido benzoico, adotando-se o valor de referência de 6469,56 cal g^{-1}.

O comportamento térmico da matéria-prima foi avaliado por meio de análise termogravimétrica (TG) e de termogravimetria derivada (DTG), utilizando um analisador térmico STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Alemanha). Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1}. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos de 30 °C a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

Para a obtenção da fração inorgânica destinada à análise por fluorescência de raios X, uma porção da matéria-prima foi submetida à calcinação em forno tipo mufla a 850 °C durante 3 h. Após o resfriamento em dessecador até a temperatura ambiente, o material foi acondicionado em recipientes apropriados para posterior caracterização química. A composição química da fração inorgânica foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro EDX-7200 (Shimadzu, Tóquio, Japão). Os resultados foram expressos como óxidos, em porcentagem mássica.

3.3 Preparação e caracterização do material catalítico

O osso ovino foi empregado como precursor neste estudo, sendo avaliado antes do tratamento térmico (OSO) e após o tratamento térmico (OSO-CAL). Para a obtenção do OSO-CAL, o material foi submetido à calcinação em forno tipo mufla a 850 °C por 3 h. As amostras foram caracterizadas com o objetivo de avaliar as alterações decorrentes do tratamento térmico e as propriedades químicas e estruturais do material.

A composição química das amostras OSO e OSO-CAL foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), e os resultados foram expressos como porcentagem mássica de óxidos. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

3.4 Análise dos produtos voláteis da pirólise por TG–Reator–GC/MS

A decomposição térmica do Tetra Pak® (TP) foi avaliada em um sistema hifenado TG–Reator–GC/MS, composto por um analisador termogravimétrico TGA 8000 (PerkinElmer), acoplado, por meio de linhas de transferência aquecidas controladas pelo módulo TL 8500e (PerkinElmer), a um reator tubular Gero Type TF1-1100 (Carbolite) e a um sistema GC 2400/MS 2400SQ T (PerkinElmer). Foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra, submetidas a aquecimento de 50 a 800 °C, com taxa de 20 °C min^{-1},

sob atmosfera inerte de N_2. As vazões de nitrogênio foram mantidas em 100 mL min^{-1} no forno da termobalança e em 90 mL min^{-1} nas linhas de transferência.

Durante o aquecimento, os compostos voláteis liberados pela decomposição térmica do TP foram conduzidos por linhas de transferência mantidas a 280 °C até o reator tubular, operado a 300 °C, e, posteriormente, direcionados ao sistema GC/MS.

O espectrômetro de massas operou em modo de ionização por impacto eletrônico (EI), com temperaturas de 300 °C no injetor, 250 °C na interface e 250 °C na fonte de íons. A identificação qualitativa dos compostos voláteis foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas experimentais com os disponíveis na biblioteca NIST23 v. 3.0.

Resultados e Discussões

4. Resultados e discussão
4.1 Caracterização da embalagem cartonada Tetra Pak®
4.1.1 Composição elementar e poder calorífico superior
Os resultados da composição elementar e do poder calorífico superior (PCS) da embalagem cartonada pós-consumo de Tetra Pak® são apresentados na Tabela 1. A análise desses parâmetros permite caracterizar a composição química da matéria-prima, avaliar seu potencial energético e comparar suas propriedades com resíduos cartonados semelhantes descritos na literatura.
A composição elementar evidenciou predominância de carbono (47,420%) e hidrogênio (5,929%), comportamento esperado para embalagens cartonadas assépticas, cuja estrutura é formada principalmente por fibras celulósicas, polietileno e uma fina camada de alumínio. Segundo Robertson (2021), esse tipo de embalagem apresenta, em média, 75% de papel, 20% de polietileno e 5% de alumínio. A predominância de carbono e hidrogênio está relacionada principalmente às frações celulósica e polimérica.
Resultados semelhantes foram relatados por Zhou et al. (2025), que determinaram 50,55% de carbono, 6,23% de hidrogênio e PCS de 19,18 MJ kg^{-1} para resíduos de Tetra Pak® pós-consumo. As diferenças observadas podem estar relacionadas à composição específica das embalagens, especialmente à proporção entre papel, polietileno e alumínio, além das características de preparo das amostras.
Os teores de nitrogênio (0,270%) e enxofre (0,054%) foram baixos, indicando pequena participação desses elementos na composição da matéria-prima. Essa característica é favorável à conversão termoquímica, pois o nitrogênio pode contribuir para a formação de espécies nitrogenadas e NOx, enquanto o enxofre pode participar da formação de óxidos de enxofre. Marchese et al. (2024) destacaram que teores elevados de nitrogênio podem exigir métodos adicionais para tratamento de emissões de NOx, enquanto baixos teores de enxofre são favoráveis à produção de bioenergia sem necessidade de tratamento adicional de óxidos de enxofre. Assim, os baixos teores de N e S observados são favoráveis ao aproveitamento termoquímico do material.
O PCS obtido foi de 21,708 MJ kg^{-1}, valor superior ao reportado por Zhou et al. (2025), porém compatível com resíduos cartonados multicamadas. Esse resultado demonstra que a embalagem apresenta potencial energético para processos de conversão termoquímica e valorização do resíduo.
4.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)
A Figura 1 apresenta as curvas TG/DTG da embalagem cartonada Tetra Pak® pós-

consumo. O perfil demonstra que a degradação térmica ocorre em diferentes etapas, relacionadas às distintas estabilidades térmicas dos componentes da embalagem.

A curva TG apresenta discreta perda de massa abaixo de aproximadamente 150 °C, acompanhada por pequeno sinal na DTG. Essa etapa corresponde principalmente à evaporação da umidade residual e de compostos voláteis fisicamente adsorvidos. Zhou et al. (2025) observaram comportamento semelhante em resíduos de embalagens cartonadas pós-consumo.

O principal evento de degradação ocorreu entre aproximadamente 280 e 380 °C, evidenciado pela acentuada redução de massa e pelo primeiro pico da DTG. Essa etapa está associada principalmente à decomposição da fração celulósica do papel-cartão. Durante esse intervalo ocorre a degradação da celulose, acompanhada pela formação de compostos voláteis e elevada perda de massa. Zhou et al. (2025) relataram degradação da fração fibrosa de Tetra Pak® predominantemente entre 300 e 380 °C, em concordância com o presente estudo.

Um segundo evento foi observado entre aproximadamente 420 e 500 °C, correspondente ao pico de maior intensidade na DTG. Esse evento está associado principalmente à decomposição da fração polimérica, especialmente do polietileno, que apresenta maior estabilidade térmica que a celulose. A decomposição do polietileno envolve cisões das cadeias poliméricas e formação de moléculas menores, predominantemente hidrocarbonetos. Essa característica é coerente com o perfil observado no evento P2.

Segundo Muñoz-Batista et al. (2022), resíduos de embalagens cartonadas apresentam um segundo estágio de degradação em temperaturas superiores às da fração celulósica devido à maior estabilidade dos polímeros. A presença de dois eventos principais confirma a degradação em etapas distintas dos constituintes orgânicos.

Após aproximadamente 500 °C, a taxa de perda de massa diminui significativamente. A massa residual ao final da análise foi de aproximadamente 20%, indicando a presença de componentes de elevada estabilidade térmica. Esse resíduo está relacionado principalmente à fração inorgânica, especialmente ao alumínio, além da possível contribuição de material carbonáceo. Resultados semelhantes são relatados para embalagens cartonadas (MUÑOZ-BATISTA et al., 2022; ZHOU et al., 2025).

Assim, o perfil TG/DTG obtido é compatível com o descrito na literatura e permite relacionar os principais eventos térmicos às frações celulósica e polimérica da embalagem, contribuindo para a interpretação dos produtos obtidos em P1 e P2.

4.1.3 Composição química da fração inorgânica por fluorescência de raios X (FRX)

A composição química da fração inorgânica da embalagem, expressa na forma convencional de óxidos e apresentada na Tabela 2, revelou predominância de Al_2O_3 (72,409%), seguido de CaO (18,095%) e SiO_2 (6,531%). Em menores concentrações, foram identificados Fe_2O_3 (1,520%), K_2O (1,106%), TiO_2 (0,197%) e SO_3 (0,142%). A soma dos óxidos determinados corresponde a aproximadamente 100% da composição analisada.

A elevada concentração de Al_2O_3 é compatível com a presença de alumínio na estrutura das embalagens cartonadas assépticas, que possuem uma fina camada de folha de alumínio com função de barreira à luz, ao oxigênio e à umidade (ROBERTSON, 2012). Deve-se destacar que os resultados de FRX são expressos em termos equivalentes de óxidos. Portanto, o valor de 72,409% representa o alumínio expresso como Al_2O_3 no resultado analítico e não deve ser interpretado como 72,409% de alumina presente como uma fase isolada na embalagem.

O elevado teor de Al_2O_3 é coerente com a contribuição da fração metálica para o resíduo inorgânico após a decomposição das frações orgânicas. O CaO apresentou teor de

18,095%, constituindo o segundo óxido mais abundante. Esse resultado demonstra participação expressiva do cálcio na fração inorgânica. Irgolic et al. (2024) também identificaram alumínio, silício, cálcio e ferro em resíduo sólido associado a embalagens cartonadas, embora o material estudado pelos autores tenha sido submetido a tratamento hidrotérmico, impossibilitando comparação quantitativa direta.

O SiO_2 apresentou teor de 6,531%, enquanto Fe_2O_3, K_2O, TiO_2 e SO_3 foram identificados em menores concentrações. Esses resultados evidenciam a natureza heterogênea da fração inorgânica. A FRX, isoladamente, não permite determinar de forma conclusiva a origem específica de cada elemento na estrutura da embalagem. Assim, os óxidos devem ser interpretados como parte da composição inorgânica global da amostra (IRGOLIČ et al., 2024; KURKELA; KURKELA; HILTUNEN, 2026).

Os resultados de FRX complementam a análise TG/DTG, pois a presença de elevada fração inorgânica é compatível com a massa residual observada após o aquecimento. Dessa forma, as análises em conjunto confirmam a natureza multicamada e heterogênea da embalagem.

4.2 Caracterização do material catalítico

4.2.1 Composição química do osso ovino por fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 3 mostra que o OSO e o OSO-CAL apresentam composição inorgânica predominantemente associada ao cálcio e ao fósforo. No OSO, os maiores teores foram de CaO (65,394%) e P_2O_5 (24,276%), enquanto, após a calcinação, foram obtidos 57,474% de CaO e 34,729% de P_2O_5.

A predominância desses componentes é característica de materiais ósseos, cuja fração mineral é constituída principalmente por fosfatos de cálcio de estrutura apatítica (BAPTISTA et al., 2023; BESSA et al., 2026). A ocorrência de elementos minoritários juntamente com Ca e P é compatível com a composição heterogênea de apatitas provenientes de fontes biológicas (BESSA et al., 2026; ALMASHHADANI et al., 2025).

Após a calcinação, observa-se aumento da participação relativa de P_2O_5 e redução relativa de CaO e de componentes minoritários, como K_2O, MnO e Fe_2O_3. Essas alterações podem estar relacionadas à eliminação da fração orgânica e de espécies voláteis durante o tratamento térmico, resultando em maior participação relativa da fração mineral (ALMASHHADANI et al., 2025; BESSA et al., 2026).

4.2.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 2(a) apresenta as curvas TG/DTG do OSO, nas quais se observam dois eventos principais, com máximos de DTG em aproximadamente 82 e 356 °C. O primeiro está associado predominantemente à eliminação de água fisicamente adsorvida, uma vez que materiais ósseos apresentam perda de umidade principalmente em temperaturas inferiores a 150–200 °C (DURGA et al., 2022).

O segundo evento, centrado em aproximadamente 356 °C, corresponde à principal etapa de decomposição do OSO e está associado sobretudo à decomposição da fração orgânica, particularmente do colágeno. Estudos relatam decomposição significativa da matéria orgânica óssea entre aproximadamente 200 e 500 °C, com máximos próximos de 339–350 °C, em concordância com o observado (DURGA et al., 2022).

Após esse evento, a perda de massa diminui, resultando em aproximadamente 51,21% de massa residual a 999 °C. Essa elevada fração residual é compatível com a natureza mineral do tecido ósseo, constituído majoritariamente por fosfatos de cálcio.

Na Figura 2(b), o OSO-CAL apresenta elevada estabilidade térmica, com massa praticamente constante durante a análise e aproximadamente 99,84% de massa residual a 998,6 °C. A ausência dos eventos observados no OSO é consistente com a remoção prévia da água e dos constituintes orgânicos durante a calcinação. Materiais derivados

de osso ovino tratados a 850 °C apresentam predominância da fase mineral de hidroxiapatita (ARELLANO RAMÍREZ et al., 2021).

Assim, a comparação entre OSO e OSO-CAL demonstra que a calcinação promoveu a remoção da fração orgânica e aumentou a estabilidade térmica do material, característica relevante para sua utilização na pirólise.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 3(a) apresenta o espectro do OSO não calcinado. A banda em aproximadamente 3310 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento O–H, enquanto as absorções em 2922 e 2853 cm^{-1} são compatíveis com vibrações C–H dos constituintes orgânicos. Essas contribuições são consistentes com a presença de colágeno, água e fase mineral de fosfato de cálcio (MONDAL et al., 2021).

A absorção próxima a 1030 cm^{-1} é característica das vibrações do grupo fosfato (PO_4^{3-}). A banda em aproximadamente 876 cm^{-1} é compatível com vibrações de CO_3^{2-}, característica da apatita biológica. Bandas de carbonato próximas de 877, 1417 e 1457 cm^{-1} e de fosfato entre aproximadamente 960 e 1100 cm^{-1} são reportadas para hidroxiapatitas carbonatadas (MELLO et al., 2007; RODRÍGUEZ et al., 2021).

Após a calcinação, a Figura 3(b) apresenta redução das contribuições orgânicas e predominância das bandas da fase mineral. Destacam-se as absorções em aproximadamente 962, 1032 e 1088 cm^{-1}, compatíveis com PO_4^{3-} da hidroxiapatita. Essa atribuição concorda com estudos de hidroxiapatita obtida de osso ovino tratado a 850 °C (ARELLANO RAMÍREZ et al., 2021). A banda em aproximadamente 1418 cm^{-1} é compatível com CO_3^{2-} (MELLO et al., 2007).

A comparação entre OSO e OSO-CAL evidencia a redução da matriz orgânica e o predomínio da fase mineral após a calcinação. Os resultados de FTIR concordam com TG/DTG e FRX, indicando a remoção dos componentes orgânicos e a permanência de uma fase rica em fosfatos de cálcio.

4.2.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4 apresenta os difratogramas do OSO e do OSO-CAL. No OSO predominam reflexões mais largas, especialmente entre 25 e 35° (2θ), acompanhadas de maior contribuição de fundo. Esse comportamento é compatível com a menor cristalinidade da apatita biológica e com a contribuição da matriz orgânica (DIANSARI et al., 2025).

Após a calcinação, observam-se reflexões mais estreitas e intensas, indicando aumento da cristalinidade aparente e maior ordenamento da fase mineral. O conjunto de reflexões é compatível com hidroxiapatita (HAp), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, tendo como referência o padrão JCPDS/ICDD PDF 09-0432. São reportadas reflexões próximas a 25,9°, 31,8°, 32,2°, 32,9°, 34,1°, 39,8°, 46,7° e 49,4° (2θ), sendo particularmente característico o conjunto entre 31 e 33° (DIANSARI et al., 2025).

A interpretação é coerente com a FRX, que evidenciou predomínio de Ca e P, e com o FTIR, que demonstrou bandas associadas a PO_4^{3-} e CO_3^{2-}. Dessa forma, os resultados de FRX, FTIR e DRX são convergentes quanto à natureza mineral do OSO-CAL e sustentam a atribuição da hidroxiapatita como principal fase cristalina compatível com o material.

4.3 Distribuição dos produtos da pirólise térmica e catalítica

A composição dos produtos voláteis apresentou diferenças entre os eventos P1 e P2, relacionadas à composição heterogênea da embalagem e às diferentes temperaturas de decomposição de suas frações orgânicas.

No P1, houve predominância de compostos oxigenados, correspondendo a 72,3% na pirólise térmica do TP e 72,4% na presença do OSO. Essa categoria inclui aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e derivados da decomposição da celulose, como o levoglucosano. Huo e Ma (2018) observaram que a degradação da celulose em resíduos

de Tetra Pak® ocorre entre aproximadamente 270 e 390 °C, com formação de compostos oxigenados.

A presença do OSO praticamente não alterou a participação global dos compostos oxigenados em P1. Entretanto, os compostos contendo simultaneamente N e O diminuíram de 27,7% para 19,6%, enquanto aproximadamente 8,0% dos produtos foram classificados como nitrogenados na condição catalítica. Assim, o OSO apresentou pouca influência sobre a classe predominante em P1, mas modificou a distribuição das demais espécies.

No P2, verificou-se predominância de hidrocarbonetos, que representaram 53,3% da área relativa normalizada na pirólise térmica e aumentaram para 59,7% na presença do OSO. Esse comportamento é compatível com a decomposição da fração polimérica, particularmente do polietileno, cuja pirólise ocorre em temperaturas superiores às da celulose e produz principalmente hidrocarbonetos (HUO; MA, 2018).

Siddiqui et al. (2020), ao estudarem a pirólise térmica e catalítica de Tetra Pak®, também observaram contribuição significativa de hidrocarbonetos e demonstraram que catalisadores podem modificar a composição dos vapores gerados.

A influência do OSO foi ainda mais evidente quando os produtos de P2 foram avaliados pelo número de átomos de carbono. Na pirólise térmica, 32,4% dos compostos identificados estavam no intervalo C5–C12, enquanto, na condição catalítica, essa participação aumentou para 57,3%. Em contrapartida, os intervalos C9–C17, C8–C24 e C10–C26 apresentaram redução na participação relativa na presença do OSO. Como esses intervalos são sobrepostos, os percentuais representam a participação relativa dos compostos identificados e não rendimentos independentes.

O comportamento observado pode estar relacionado à natureza mineral do OSO. Materiais derivados de resíduos ósseos apresentam hidroxiapatita e outras fases contendo cálcio e fósforo, cujas propriedades superficiais podem ser modificadas pela calcinação (ARELLANO RAMÍREZ et al., 2021).

Liu et al. (2025), estudando a pirólise catalítica de polipropileno com bone char, obtiveram elevada seletividade para hidrocarbonetos leves, com um dos materiais apresentando 89,02% de hidrocarbonetos C5–C12. Embora as condições sejam diferentes, o resultado demonstra o potencial de materiais derivados de ossos para modificar a distribuição de produtos da pirólise de polímeros.

Hassan e Hameed (2023), utilizando um catalisador contendo hidroxiapatita na co-pirólise de biomassa e HDPE, também observaram aumento da formação de hidrocarbonetos, associado às propriedades ácido-base do material e a reações de craqueamento e desoxigenação. Entretanto, como o catalisador era um compósito hidroxiapatita-zeólita, e não osso ovino, essa comparação deve ser considerada apenas como evidência complementar.

A comparação entre P1 e P2 demonstra que o efeito do OSO foi mais evidente no segundo evento. Enquanto a participação dos compostos oxigenados em P1 permaneceu praticamente constante, os hidrocarbonetos em P2 aumentaram de 53,3% para 59,7%. A faixa C5–C12 também aumentou de 32,4% para 57,3%.

Os resultados cromatográficos devem ser interpretados como distribuição relativa dos compostos identificados e não como rendimento mássico. Os percentuais correspondem à área relativa normalizada e não permitem afirmar isoladamente que houve aumento do rendimento absoluto de determinada fração.

Nesse contexto, a principal influência do OSO está relacionada à alteração da composição dos vapores, principalmente no P2. O aumento da participação relativa de hidrocarbonetos e de compostos C5–C12 indica modificação da distribuição dos produtos na presença do material catalítico.

Dessa forma, a utilização conjunta desses resíduos permite propor uma rota de valorização na qual um resíduo pós-consumo atua como matéria-prima para conversão termoquímica e outro é transformado em material catalítico. Essa abordagem contribui para o aproveitamento de resíduos e para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis.

Em síntese, a caracterização da embalagem demonstrou elevada participação de carbono e hidrogênio, baixos teores de N e S e PCS de 21,708 MJ kg^{-1}. A TG/DTG evidenciou etapas de degradação associadas às frações celulósica e polimérica, enquanto a FRX revelou predominância de Al_2O_3 na fração inorgânica. O OSO apresentou composição rica em CaO e P_2O_5 e, após a calcinação, elevada estabilidade térmica e características compatíveis com hidroxiapatita. Na pirólise, o OSO modificou principalmente o perfil do P2, aumentando a participação relativa de hidrocarbonetos e da faixa C5–C12. Esses resultados indicam potencial do resíduo ósseo como material catalítico de baixo custo para modificar a distribuição dos produtos da pirólise de embalagens cartonadas pós-consumo.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que o osso ovino apresentou potencial como material catalítico na pirólise de resíduos de embalagens Tetra Pak®. A caracterização do material ósseo evidenciou alterações decorrentes do tratamento térmico, com remoção da fração orgânica, aumento da estabilidade térmica e maior definição da fase mineral compatível com hidroxiapatita, conforme indicado pelas análises de TG/DTG, FTIR e DRX. A análise dos produtos da pirólise revelou comportamentos distintos nos dois eventos de decomposição do Tetra Pak®. No primeiro evento, caracterizado pela predominância de compostos oxigenados, a presença do osso ovino exerceu pouca influência sobre a distribuição global dessas espécies, que permaneceu em torno de 72%. Em contrapartida, no segundo evento, sua influência foi mais pronunciada, com aumento da participação relativa dos hidrocarbonetos de 53,3% para 59,7% e da fração de compostos compreendidos entre C5 e C12 de 32,4% para 57,3%. Dessa forma, o osso ovino modificou principalmente a distribuição dos produtos formados no P2, favorecendo, relativamente, hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica. Esses resultados indicam a possibilidade de valorização conjunta de dois resíduos, empregando um material de origem óssea como alternativa catalítica para a conversão termoquímica de embalagens cartonadas multicamadas. Entretanto, estudos adicionais sobre propriedades superficiais e ensaios catalíticos complementares são necessários para estabelecer os mecanismos responsáveis pelo comportamento observado e avaliar, de forma mais ampla, o desempenho do material.

Referências

ARELLANO RAMÍREZ, I. D.; RESTREPO RAMÍREZ, V.; ALZATE ACEVEDO, N.; RESTREPO PARRA, E.; ACOSTA MEDINA, C. D. Influence of the calcination

temperature on the crystallographic, compositional and morphological properties of natural hydroxyapatite obtained from sheep bones. Scientia et Technica, v. 26, n. 4, p. 525–531, 2021. DOI: 10.22517/23447214.24888.

ASSIS, C. M. de; VERCICK, L. C. de O.; SANTOS, M. L. dos; FOOK, M. V. L.; GUASTALDI, A. C. Comparison of crystallinity between natural hydroxyapatite and synthetic cp-Ti/HA coatings. Materials Research, v. 8, n. 2, p. 207–211, 2005. DOI: 10.1590/S1516-14392005000200022.

BEE, S. L.; MARIATTI, M.; AHMAD, N.; YAHAYA, B. H.; HAMID, Z. A. A. Effect of the calcination temperature on the properties of natural hydroxyapatite derived from chicken bone wastes. Materials Today: Proceedings, v. 16, p. 1876–1885, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.064.

BERNAT, K. Post-consumer plastic waste management: from collection and sortation to mechanical recycling. Energies, v. 16, n. 8, 3504, 2023. DOI: 10.3390/en16083504.

DURGA, R.; JIMENEZ, N.; RAMANATHAN, S.; SURANENI, P.; PESTLE, W. J. Use of thermogravimetric analysis to estimate collagen and hydroxyapatite contents in archaeological bone. Journal of Archaeological Science, v. 145, 105644, 2022. DOI: 10.1016/j.jas.2022.105644.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Green hydroxyapatite-zeolite catalyst derived from steel waste as an effective catalyst for the hydrocarbon production via co-catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and high-density polyethylene. Catalysis Communications, v. 184, 106795, 2023. DOI: 10.1016/j.catcom.2023.106795.

HUO, H.; MA, Y. TG/DTA-FTIR study on total resource recovery from Tetra Pak waste by pyrolysis under a CO_2 environment. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, v. 43, n. 3–4, p. 229–235, 2018. DOI: 10.3184/146867818X15233705894437.

IRGOLIČ, M.; ČOLNIK, M.; KOTNIK, P.; ŠKERGET, M. Degradation of waste Tetra Pak packaging with hydrothermal treatment in sub-/supercritical water. Polymers, v. 16, n. 13, 1879, 2024. DOI: 10.3390/polym16131879.

JCPDS/ICDD. Powder Diffraction File PDF 09-0432: Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. International Centre for Diffraction Data.

KURKELA, E.; KURKELA, M.; HILTUNEN, I. Fluidized-bed gasification of aluminum-containing plastic waste originating from multilayer packaging materials. Journal of Material Cycles and Waste Management, v. 28, p. 3047–3065, 2026. DOI: 10.1007/s10163-026-02594-4.

LIU, J.; LI, Y.; DENG, W.; WU, Y.; CHEN, D.; ZHANG, X.; LIU, X.; HAN, L. Study on a potential bone char catalyst for high efficiency catalytic pyrolysis of polypropylene plastic. Fuel, v. 381, 133625, 2025. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.133625.

MANCINI, S. D.; MEDEIROS, G. A. de; PAES, M. X.; OLIVEIRA, B. O. S. de; ANTUNES, M. L. P.; SOUZA, R. G. de; FERRAZ, J. L.; BORTOLETO, A. P.;

OLIVEIRA, J. A. P. de. Circular economy and solid waste management: challenges and opportunities in Brazil. Circular Economy and Sustainability, v. 1, p. 261–282, 2021. DOI: 10.1007/s43615-021-00031-2.

MIANDAD, R.; BARAKAT, M. A.; ABURIAZAIZA, A. S.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review. Process Safety and Environmental Protection, v. 102, p. 822–838, 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.022.

MUÑOZ-BATISTA, M. J.; BLÁZQUEZ, G.; FRANCO, J. F.; CALERO, M.; MARTÍN-LARA, M. A. Recovery, separation and production of fuel, plastic and aluminum from the Tetra PAK waste to hydrothermal and pyrolysis processes. Waste Management, v. 137, p. 179–189, 2022. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.007.

PENG, Y.; WANG, Y.; KE, L.; DAI, L.; WU, Q.; COBB, K.; ZENG, Y.; ZOU, R.; LIU, Y.; RUAN, R. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. Energy Conversion and Management, v. 254, 115243, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.115243.

ROBERTSON, G. L. Food packaging: principles and practice. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

SIDDIQUI, M. Z.; HAN, T. U.; PARK, Y.-K.; KIM, Y.-M.; KIM, S. Catalytic pyrolysis of Tetra Pak over acidic catalysts. Catalysts, v. 10, n. 6, 602, 2020. DOI: 10.3390/catal10060602.

WALKER, T. W.; FRELKA, N.; SHEN, Z.; CHEW, A. K.; BANICK, J.; GREY, S.; KIM, M. S.; DUMESIC, J. A.; VAN LEHN, R. C.; HUBER, G. W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. Science Advances, v. 6, n. 47, eaba7599, 2020. DOI: 10.1126/sciadv.aba7599.

XU, J.; TIAN, X.; HUANG, W.; KE, L.; FAN, L.; ZHANG, Q.; CUI, X.; WU, Q.; ZENG, Y.; COBB, K.; LIU, Y.; RUAN, R.; WANG, Y. Production of C_5–C_{12} olefins by catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with MCM-41 in CO_2/N_2. Science of the Total Environment, v. 899, 165597, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165597.

ZHANG, Y.; KONG, F.; WU, D.; ZHU, J.; YANG, S.; KONG, X. Hydrothermal extraction and characterization of natural hydroxyapatite from waste bovine femur bone. Tissue Engineering Part C: Methods, v. 29, n. 11, p. 535–544, 2023. DOI: 10.1089/ten.TEC.2023.0132.

Anexos



Tabela.1 Composição elementar e poder calorífico superior da embalagem cartonada Tetra Pak pós-consumo



Figura 1. Análise termogravimétrica (TG/DTG) da embalagem cartonada Tetra Pak® pós-consumo.



Tabela 2. Composição química por fluorescência de raio X (FRX) da embalagem



Tabela.3 Composição química determinada por fluorescência de raios X (FRX) do osso ovino não calcinada



Figura 2. Curvas TG/DTG do osso ovino (a) não calcinado (OSO) e (b) calcinado (OSO-CAL)



Figura 3. Espectros de FTIR do osso ovino (a) não calcinado (OSO) e (b) calcinado (OSO-CAL)



Figura 4. Difratogramas de raios X do osso ovino não calcinado (OSO) e do osso ovino calcinado (OSO-CAL)



Figura 5. Distribuição relativa dos produtos voláteis nos eventos P1 e P2 da pirólise térmica e catalítica do Tetra Pak® (TP), considerando as classes químicas e as faixas de número de átomos de carbono.

CÓDIGO: ET1139

AUTOR: ARTUR CAUA OLIVEIRA DE PAIVA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Prospecção de moléculas antimicrobianas oriundas de bactérias marinhas do Nordeste do Brasil

Resumo

As bactérias do gênero Streptomyces são responsáveis por cerca de 75% dos compostos clinicamente aprovados, mas devido a alta exploração do seu nicho, ocorre uma sucessiva redescobertas de metabólitos, gerando a necessidade de alternativas mais adequadas para a buscas de novas substâncias bioativas. Tal lacuna é preenchida através da procura em ambientes extremos e com a ajuda da bioinformática, usando estratégias como a derreplicação, fortemente utilizada para auxiliar no isolamentos de novas moléculas bioativas, e a técnica OSMAC que ajuda a ativação de vias metabólicas latentes, desta forma apoiando na produção de uma maior diversidade de metabólitos secundários.

Desse modo a Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLUE-EM) é uma das técnicas mais utilizadas para desreplicação aplicada nas cepas de Streptomyces, que após sua comparação com os dados obtidos através do antiSMASH se tornou possível sua correlação. Apontando dessa maneira para bioativos de interesse, com foco na produção de Surugamide A, Epopromycin A, Violapyrone B e Empopromycin, além de diferenças na produção de metabólitos entre os meios, como a detecção exclusiva de N-acetil-streptothricin D acid em A1 e de Monactin em SCB. então os resultado indicam fortemente que a cepa 679 possui capacidade de produção de metabólitos secundários, além de fundamentar o prosseguimento para próximas etapas de fracionamento, elucidação estrutural por RMN e ensaios biológicos.

Palavras-chave: Streptomyces spp, resistência antimicrobiana, Desreplicação

TITLE: Prospecting for antimicrobial molecules from marine bacteria of Northeastern Brazil

Abstract

Bacteria of the genus Streptomyces are responsible for approximately 75% of clinically approved compounds; however, the extensive exploration of their ecological niche has led to the repeated rediscovery of known metabolites, creating a need for more suitable alternatives in the search for novel bioactive substances. This gap is being addressed by exploring extreme environments and utilizing bioinformatics—employing strategies such as dereplication (widely used to assist in isolating new bioactive molecules) and the OSMAC technique (which helps activate latent metabolic pathways, thereby fostering a greater diversity of secondary metabolites).

Consequently, Ultra-High-Performance Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry (UHPLC-MS) is one of the most frequently used techniques for the dereplication of *Streptomyces* strains; correlating these results with data obtained via antiSMASH has enabled the identification of bioactive compounds of interest—specifically Surugamide A, Epopromycin A, Violapyrone B, and Empopromycin—as well as the observation of medium-dependent differences in metabolite production, such as the exclusive detection of N-acetyl-streptothricin D acid in medium A1 and Monactin in medium SCB. Thus, the results strongly indicate that strain 679 is capable of producing secondary metabolites, providing a solid basis for proceeding to the subsequent stages of fractionation, structural elucidation via NMR, and biological assays.

Keywords: Streptomyces spp., antimicrobial resistance, dereplication

Introdução

A resistência antimicrobiana (RAM) constitui um dos principais desafios contemporâneos para a saúde pública, ligada diretamente a cerca de 1,4 milhão de mortes somente em 2021 (GBD 2021 AMR Collaborators, 2024), comprovando seu impacto crescente com a estimativa da OMS de que a RAM será responsável por até 10 milhões de mortes anuais até 2050 (Helmi, 2025; Kavin Raja & Subathra Devi, 2025). Nesse cenário, a diminuição da eficácia dos antibióticos tradicionais é acentuada pela emergência de patógenos multirresistentes (MDR), que se estabelece como grande fator agravante, fazendo com que agentes como Streptococcus pneumoniae e Staphylococcus aureus se tornem resistentes a antibióticos antes fundamentais – penicilina e vancomicina (MRSA/VISA). Tal quadro evidencia a crise global da RAM (Kavin Raja & Subathra Devi, 2025).

Pesquisadores têm se empenhado em novas descobertas usando fontes naturais, cuja prospecção já demonstrou eficácia contra diversos patógenos, sobressaindo-se linhagens bacterianas como fortes agentes capazes de gerar novos compostos bioativos. As actinobactérias, que já vêm ajudando a indústria farmacêutica, distinguem-se pelo

potencial de produzir metabólitos de interesse, como antibióticos. O gênero Streptomyces é uma ilustração notável, pois historicamente seus metabólitos representam cerca de 75% dos compostos clinicamente aprovados (Helmi, 2025; Sivalingam et al., 2019). Contudo, a alta exploração desse gênero tem trazido sucessivas redescobertas, limitando novos avanços.

Para superar esse obstáculo, a prospecção em nichos específicos e ambientes extremos – como desertos, fontes termais e sedimentos marinhos – tem revelado cepas de Streptomyces com vias metabólicas únicas (Sivalingam et al., 2019; Atallah et al., 2026; Helmi, 2025), e os avanços da bioinformática têm facilitado a revelação de clusters biossintéticos até então ocultos. Estudos como os de Liu et al. (2013), utilizando mineração genômica, e Sivalingam et al. (2019) corroboram que menos de 10% dos genes biossintéticos de Streptomyces são expressos em condições laboratoriais padrão, permanecendo a maioria inativa em clusters silenciosos.

Em busca de métodos para remover essa barreira, a estratégia OSMAC (One Strain Many Compounds), ferramentas como antiSMASH e a edição gênica por CRISPR-Cas9 têm permitido a ativação desses genes e a descoberta de novos compostos. Cibulski et al. (2026), ao analisar Streptomyces galbus I339 do solo da caatinga, identificaram 45 BGCs (Biosynthetic Gene Clusters), dos quais 23 são inéditos, destacando o enorme potencial da cepa para novos antibióticos. Esse estudo reforça a integração entre bioinformática e metabolômica na prospecção de fármacos a partir de Streptomyces.

Nesse contexto, entre a vasta gama de ecossistemas, destacam-se os ambientes extremos, que vêm mostrando resultados promissores para que espécies de Streptomyces produzam metabólitos secundários desconhecidos (Helmi, 2025; Cibulski et al., 2026). Abre-se uma lacuna na biodiversidade brasileira, especialmente no Nordeste, que se revela como grande coleção de actinobactérias produtoras de antibióticos, com habitats como o arquipélago de São Pedro e São Paulo, ambiente singular e subexplorado para essa finalidade.

Diante dessa lacuna, o Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO) tem investigado cepas de Streptomyces spp. isoladas desse arquipélago. Dados preliminares indicam forte potencial antimicrobiano, motivando a prospecção aprofundada de seus metabólitos secundários. Esta pesquisa visa identificar moléculas bioativas produzidas por essas linhagens, contribuindo com novas alternativas clínicas para o enfrentamento da crise global da RAM.

Metodologia

Cultivo:

A cepa bacteriana utilizada neste estudo foi isolada de sedimentos do Arquipélago de São Pedro e São Paulo, em parceria com o Laboratório de Biologia Molecular e Genômica (LBMG). Para a reativação da linhagem, por meio do inóculo bacteriano, uma cultura pura da cepa foi semeada em placas de Petri contendo o meio de cultivo

sólido adequado e incubada a 28 °C por 24 horas. Após esse período, uma porção da biomassa foi transferida para frascos contendo meio líquido, os quais foram mantidos sob agitação orbital 180 rpm a 28 °C por 24 horas, para obtenção do inóculo padronizado. O processo de fermentação foi conduzido em capela de fluxo laminar para garantir condições assépticas. Sete erlenmeyers de 1 L foram previamente descontaminados com luz ultravioleta por 15 minutos. Em cada frasco, foram adicionados 300 mL de meio de cultivo SCB (Soybean Casein Broth) e A1 (A1-MEDIUM), seguido da inoculação de uma alíquota do inóculo padronizado. Os frascos foram então incubados em shaker orbital a 28 °C, sob agitação de 180 rpm, durante 7 dias. Após o período de fermentação, o conteúdo dos erlenmeyers foi transferido para tubos estéreis e submetido à centrifugação por 1 hora. O sobrenadante, contendo os metabólitos secundários de interesse, foi cuidadosamente separado do corpo bacteriano (pellet) e acondicionado em frascos estéreis, sendo armazenado sob refrigeração (4 °C) para as etapas posteriores de extração e análise. O pellet bacteriano foi descartado conforme as normas de biossegurança.

Extração:

O sobrenadante obtido após a centrifugação foi submetido à extração líquido-líquido com acetato de etila, na proporção 1:1 entre o sobrenadante e o solvente. A mistura foi mantida sob agitação orbital a 150 rpm por 1 hora e 30 minutos, à temperatura ambiente, para promover a partição dos metabólitos secundários entre as fases aquosa e orgânica.

Após esse período, a fase orgânica (acetato de etila) contendo a fração de metabólitos com polaridade equivalente a do solvente foi separada da fase aquosa (sobrenadante residual) utilizando funil de separação. A fase orgânica foi então transferida para um balão de fundo redondo e concentrada em evaporador rotatório (rota-evaporação) sob pressão reduzida e temperatura controlada (77,1 °C), para remoção do solvente e obtenção de uma fração enriquecida.

O acetato de etila recuperado no processo de rota-evaporação foi reutilizado em um segundo ciclo de extração com a mesma fase aquosa residual, seguindo as mesmas condições experimentais. Ao final do segundo ciclo, o extrato concentrado no balão foi coletado com auxílio de pipetas Pasteur, utilizando pequenas alíquotas de acetato de etila para lavagem e transferência completa do material.

Os extrato obtidos dos dois ciclos foram combinado e então transferidos para frascos previamente tarados e submetido à secagem em chapa aquecedora a temperatura controlada (máximo 60 °C) até evaporação total do solvente, resultando no extrato bruto seco, o qual foi armazenado sob temperatura ambiente para as análises posteriores.

Fracionamento e Análise:

O extrato bruto foi submetido a cromatografia de exclusão molecular em sephadex LH-20, utilizando metanol como fase móvel, as frações eluídas foram então coletadas e monitoradas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). As frações com perfis cromatográficos semelhantes foram reunidas em três grupos principais, denominados A, B e C. As frações reunidas A, B e C foram analisadas por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLUE-EM) no equipamento

Xevo G2-XS QTof (Waters), utilizando coluna Acquity UPLC C-18 (1,7 µm, 2,1 x 150 mm) e gradiente de água e acetonitrila. Os espectros foram adquiridos nos modos positivo e negativo por ionização Eletrospray (ESI), com faixa de massa de 50 a 1500 Da.

A estratégia de desreplicação foi aplicada por meio da comparação dos dados de MS e MS/MS com as bases de dados GNPS, PubChem, Wiley e MoNA. Com base nos resultados obtidos por CLUE-EM, foram selecionadas frações para o isolamento dos compostos de interesse orientados então por LC-MS para o isolamento dos compostos e, em seguida, e posteriomente submetidas à análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C, utilizando um espectrômetro Bruker Avance III (600 MHz). Os espectros foram processados no software TopSpin para elucidação estrutural dos compostos isolados.

Resultados e Discussões

RMN

A análise dos espectros de RMN de ^{1}H, obtidos a 600 MHz em MeOD, das amostras advindas da cepa 679 mostrou um perfil químico complexo, com sinais distribuídos em diversas regiões únicas do espectro. Na amostra 679-A1, avistou-se sinais na região de aproximadamente 8,0–6,0 ppm, correlacionada principalmente a hidrogênios em ambientes aromáticos e, potencialmente, a grupos amídicos. Também são observados sinais entre aproximadamente 5,0 e 3,5 ppm, região que normalmente se encontra hidrogênios ligados a carbonos mais desblindados, incluindo os Hα de aminoácidos.

Na região entre aproximadamente 3,0 e 0,5 ppm, checa-se a presença de diversos sinais alifáticos, englobando sinais intensos próximos de 1,0 ppm, coerentes com grupos metílicos e outras porções alifáticas de cadeias laterais de aminoácidos. Esse conjunto de sinais, especialmente a ocorrência simultânea de regiões associadas a Hα, grupos alifáticos e sistemas aromáticos, nos traz uma possível presença de metabólitos contendo unidades de aminoácidos, sendo compatível com a possível ocorrência de peptídeos ou lipopeptídeos na amostra.

Após os procedimentos cromatográficos utilizando Sephadex LH-20, é possível observar alterações no perfil dos espectros e com uma queda de sinais em regiões específicas, indicando a separação dos compostos. Entre aproximadamente 8,0 e 5,0 ppm apresenta sinais de menor intensidade, porém relevantes, pois estão associadas a estruturas peptídicas e aromáticas.

A amostra 679-SCB apresentou um espectro mais complexo, com numerosos sinais distribuídos desde a região aromática até a região alifática. Destacam-se novamente sinais entre aproximadamente 8,0 e 6,0 ppm, entre 5,0 e 3,5 ppm, e uma elevada concentração de sinais entre 2,5 e 0,5 ppm. A presença de múltiplos sinais metílicos próximos de 1,0 ppm, juntamente com sinais de Hα e sinais aromáticos, reforça a

hipótese de que essa amostra contenha moléculas com características estruturais compatíveis com metabólitos peptídicos e/ou lipopeptídicos.

Dessa forma, os resultados de RMN de ^{1}H demonstram que as amostras da cepa 679 apresentam uma composição química rica e fornecem indícios da presença de compostos contendo unidades de aminoácidos, em concordância com os resultados obtidos no LC-MS/MS.

LC-MS/MS

A análise química das amostras da Streptomyces 679 por espectrometria de massas permitiu realizar a desreplicação dos metabólitos secundários, ou seja, a comparação dos sinais detectados experimentalmente com dados de compostos previamente descritos, possibilitando reconhecer moléculas conhecidas e evitar sua isolação durante as etapas de fracionamento. Na amostra 679-A1 (tabela 01), foram anotados supostamente Epopromycin A, eponemycin, violapyrone B, surugamide A e N-acetyl-streptothricin D acid, enquanto na amostra 679-SCB (tabela 02) foram consideradas anotações para surugamide A, Epopromycin A, eponemycin, Monactin e violapyrone B. A comparação entre os dois perfis mostra que Surugamida A, Epopromycin A, Eponemycin e Violapyrone B foram detectados em ambos os meios, sugerindo que a produção desses metabólitos é relativamente conservada entre as amostras analisadas. Por outro lado, N-acetyl-streptothricin D acid foi detectado apenas em 679-A1, enquanto Monactin foi observado apenas em 679-SCB. Essa diferença demonstra que, embora grande parte do metaboloma seja compartilhada, as condições de cultivo e/ou obtenção das amostras podem modular a expressão do metabolismo secundário, levando à produção diferencial de determinados compostos.
Entre as anotações obtidas por espectrometria de massas, a Surugamida A apresenta a correlação mais consistente com os dados genômicos. A análise por antiSMASH da Streptomyces 679 revelou regiões biossintéticas do tipo NRPS, incluindo um BGC com similaridade a Surugamide A/Surugamide D. Os BGCs de surugamidas são constituídos por sistemas de peptídeo-sintetases não ribossomais responsáveis pela biossíntese desses peptídeos cíclicos; o cluster de referência encontra-se depositado no MIBiG como BGC0001792. Dessa forma, a identificação suposta de surugamide A por LC-MS nas amostras 679-A1 e 679-SCB fornece evidência metabolômica complementar à predição genômica, indicando que o potencial biossintético identificado no genoma está efetivamente associado à produção de um metabólito compatível nas condições estudadas. Para a surugamide A, também havia sido observado anteriormente na amostra 679-A1 o íon m/z 934,6090, atribuído a $[M+Na]^{+}$, correspondente à massa neutra teórica de aproximadamente 911,6208 Da, reforçando sua priorização para investigação.
Do ponto de vista biológico, as surugamidas constituem uma família de octapeptídeos cíclicos produzidos por Streptomyces. Esses metabólitos têm sido associados à inibição de proteases, incluindo catepsina B, e há relatos de atividade da surugamide A sobre Staphylococcus aureus, embora a intensidade da atividade antimicrobiana possa variar entre estudos e derivados. Assim, a convergência entre antiSMASH e LC-MS torna as surugamidas um dos grupos de metabólitos mais relevantes da cepa 679.
A anotação de violapyrone B também é biossinteticamente coerente com o potencial policetídico de Streptomyces. As violapyrones são α-pironas derivadas de policetídeos, e seu BGC já foi caracterizado em outras linhagens de Streptomyces, envolvendo principalmente uma policetídeo sintase do tipo III, VioA, associada ao regulador VioB.

Portanto, embora o antiSMASH da cepa 679 não tenha fornecido uma correspondência tão direta para violapyrone B quanto aquela observada para surugamide A, sua detecção por LC-MS é compatível com a capacidade de Streptomyces de produzir metabólitos derivados de vias de PKS. Biologicamente, violapyrone B apresenta atividades de interesse, incluindo atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas, com relatos de MIC de aproximadamente 4 µg/mL contra Bacillus subtilis e Staphylococcus aureus. Também foram descritas atividades citotóxicas para membros da família das violapyrones e efeitos de violapyrone B relacionados à sensibilização de células tumorais resistentes ao tamoxifeno.

A monactin, detectada especificamente na amostra 679SCB, é um macrotetrolídeo policetídico (ionóforo) produzido por espécies de Streptomyces. Dessa maneira, sua anotação é igualmente compatível com a presença de capacidade biossintética para produtos policetídicos, embora não tenha sido observada, nos principais resultados do antiSMASH da cepa 679, uma correspondência específica que permita atribuir diretamente um BGC à monactin. Outro metabólito relevante foi a N-acetyl-streptothricin D acid, detectada somente na amostra 679Ex. Esse composto pertence à família das estreptotricinas, antibióticos produzidos por Streptomyces e conhecidos principalmente por suas propriedades antibacterianas. A N-acetyl-streptothricin D acid já foi isolada de Streptomyces qinlingensis, e sua atividade foi avaliada contra Escherichia coli, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus e Pseudomonas aeruginosa. Entretanto, derivados ácidos e acetilados, incluindo N-acetyl-streptothricin D acid, apresentaram atividade antibacteriana reduzida em comparação com as estreptotricinas parentais D e F. Neste caso, a anotação por LC-MS representa uma evidência metabolômica interessante, porém ainda não há, entre os principais BGCs anotados pelo antiSMASH para a cepa 679, uma correspondência tão direta quanto aquela observada para as surugamidas.

A anotação de eponemycin também merece destaque. Eponemycin pertence a uma família de peptídeos lineares contendo o farmacóforo α,β-epoxicetona e apresenta atividade antitumoral e antiangiogênica. Estudos mecanísticos demonstraram que eponemycin e seus derivados atuam como inibidores do proteassoma 20S, levando à alteração da degradação de proteínas celulares e contribuindo para efeitos antiproliferativos e apoptóticos. Essa classe é particularmente interessante porque produtos naturais epoxicetônicos, como eponemycin e epoxomicin, constituíram a base para o desenvolvimento de inibidores de proteassoma utilizados como agentes antitumorais.

Para a anotação denominada Epopromycin A, entretanto, é recomendável manter a identificação explicitamente como putativa. O nome “Epopromycin A” não apresenta, nas principais fontes consultadas, documentação tão consistente quanto eponemycin ou epoxomicin. Portanto, antes de atribuir uma atividade biológica específica a essa anotação, é importante verificar o nome fornecido pela biblioteca de massas, a massa exata, o espectro MS/MS e a identificação do registro utilizado na desreplicação. Isso evita que uma possível nomenclatura de biblioteca ou identificação por similaridade seja apresentada como uma estrutura confirmada.

Em conjunto, os resultados demonstram uma importante complementaridade entre mineração genômica e metabolômica. O antiSMASH revelou que a Streptomyces 679 possui diversos BGCs associados ao metabolismo secundário, incluindo regiões relacionadas a surugamidas, antimicina, desferrioxamina, ectoína e terpenos, enquanto a desreplicação por LC-MS demonstrou quais metabólitos são efetivamente detectáveis nas condições experimentais analisadas. A correspondência entre o BGC de surugamide A/D e a detecção de surugamide A nas duas amostras representa a evidência mais

robusta dessa integração genoma–metaboloma. Os demais compostos ampliam o perfil químico observado e revelam diferenças dependentes da condição experimental, particularmente pela presença exclusiva de N-acetyl-streptothricin D acid em 679Ex e Monactin em 679SCB.

Assim, os dados indicam que a cepa 679 apresenta um metabolismo secundário diversificado, envolvendo compostos de diferentes classes biossintéticas e com atividades biológicas descritas, incluindo propriedades antibacterianas, antitumorais, antiprotease, inibidoras do proteassoma e antiadipogênicas. A integração entre antiSMASH e desreplicação por espectrometria de massas permite, portanto, não apenas reconhecer metabólitos conhecidos, mas também priorizar sinais e famílias químicas para isolamento e caracterização estrutural, com destaque para as surugamidas devido à forte convergência entre a predição genômica e a evidência experimental.

Conclusão

A pesquisa da Streptomyces 679 pelos meios químicos e genômicos demonstrou que esta cepa tem um forte potencial de gerar moléculas antimicrobianas. A ajuda do LC-MS foi um fator importante para visualização de diversos compostos diferentes da cepa 679 nos meios A1 e SCB que tem em comum a produção de Surugamida A, Epopromycin A, Eponemycin e Violapyrone B, mas se diferencia com a produção exclusiva da N-acetyl-streptothricin D acid para a A1 e em contra parte a síntese de Monactin restringir-se ao meio SCB, por meio dessa diferenciação no que cada meio proporciona as cepas gerarem, notamos assim as variações entre os grupos estudados.

A união dos resultados metabolômicos com a mineração genômica realizada pelo antiSMASH, conseguimos enxergar o apontamento da relação clara entre o potencial biossintético da cepa e os metabólitos detectados experimentalmente. Um forte indicativo para isto foi a presença da Surugamide A, detectada por LC-MS que estar diretamente ligada ao BGC da classe NRPS, conhecida pela biossíntese de surugamidas, desta forma evidencia grandemente que a Streptomyces 679 é uma produtora forte dessa classe de peptídeos.

Por fim a reunião de todos os metabólitos destacados aqui demonstram atividade biológicas já citadas na literatura, como propriedades antibacterianas, antitumorais, inibidores de proteases e do proteassoma, desta maneira a cepa se mostra como geradora de potentes fontes biotecnologicas. Portanto, os resultados adquiridos fundamentam o prosseguimento da pesquisa pelo fracionamento, isolamento e caracterização estrutural dos metabólitos prioritários, com foco maior nas surugamidas, seguidas pelo seus ensaios biológicos.

Referências

Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis (Antimicrobial Resistance Collaborators, 2022)

Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990–2021: a systematic analysis with forecasts to 2050 (GBD 2021 Antimicrobial Resistance Collaborators, 2024)

Antibacterial, Antifungal, and Cytotoxic Effects of Endophytic Streptomyces Species Isolated from the Himalayan Regions of Nepal and Their Metabolite Study (Yadav et al., 2024)

Chemical ecology of Streptomyces albidoflavus strain A10 associated with carpenter ant Camponotus vagus (Baranova et al., 2022)

Metabolic Comparison and Molecular Networking of Antimicrobials in Streptomyces Species (Thapa et al., 2024)

Lincomycin Antibiotic Biosynthesis Produced by Streptomyces sp. Isolated from Saudi Arabia Soil: I- Taxonomical, Antimicrobial and Insecticidal Studies on the Producing Organism (Ababutain et al., 2012)

Antibacterial and anticancer properties of Streptomyces microflavus BA2 isolated from brackish waters (Atallah et al., 2026)

Exploring the diversity and antimicrobial potential of actinomycetes isolated from different environments in Saudi Arabia: a systematic review (Helmi, 2025)

Recent insights into actinobacteria research in antimicrobial resistance: a review (Raja & Subathra Devi, 2025)

Extreme Environment Streptomyces: Potential Sources for New Antibacterial and Anticancer Drug Leads? (Sivalingam et al., 2019)

Integrating Genome Mining and Untargeted Metabolomics to Uncover the Chemical Diversity of Streptomyces galbus 1339, a Strain from the Unique Brazilian Caatinga Biome (Nascimento-Silva et al., 2026)

Molecular Regulation of Antibiotic Biosynthesis in Streptomyces (Liu et al., 2013)

Anexos



tabela 1 e 2

CÓDIGO: ET1160

AUTOR: MATHEUS PEREIRA DE PAULA

ORIENTADOR: LUCIANO RODRIGUES DA SILVA

TÍTULO: Estudo Topológico do Modelo de Natal em Redes Complexas

Resumo

O Modelo de Natal supera o caráter puramente topológico do modelo de Barabási-Albert ao incorporar restrições geográficas essenciais em redes complexas reais, como redes elétricas e neurais. Proposto em 2005 por Soares, Rodrigues e Tsallis, o modelo descreve uma rede aberta e dinâmica que cresce em um plano contínuo, onde novos nós são inseridos em relação ao centro de massa dinâmico do sistema. A probabilidade de conexão estabelece uma competição entre a popularidade topológica (conectividade) e a penalização pela distância física regulada pelo expoente de conexão. Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático do modelo bidimensional sob diferentes regimes de conexão usando dados sintéticos gerados em Python. A distribuição de conectividade foi ajustada de forma não-linear pela função q-exponencial da estatística não-extensiva de Tsallis. Os resultados demonstraram a transição de fase topológica: o regime de longo alcance exibe comportamento de cauda larga com forte correlação não-extensiva, enquanto o curto alcance local induz uma homogeneização espacial completa, recuperando a estatística clássica de Boltzmann-Gibbs. As simulações validaram a relação linear universal entre as flutuações térmicas eficazes e o índice entrópico, consolidando o Modelo de Natal como uma estrutura matemática promissora para o mapeamento biológico de redes neurais e processos de difusão física.

Palavras-chave: Redes Complexas Geográficas, Modelo de Natal, Estatística de Tsallis

TITLE: Topological Study of Natal Model in Complex Networks

Abstract

The Natal Model overcomes the purely topological nature of the Barabási-Albert model by incorporating crucial geographical constraints found in real-world networks, like power grids and neural networks. Proposed in 2005 by Soares, Rodrigues, and Tsallis, the model describes an open and dynamic network growing in a continuous space, where new nodes are positioned relative to the dynamic center of mass. The connection probability establishes a competition between topological popularity (connectivity) and physical distance costs governed by the connection exponent. This study presents a systematic investigation of the two-dimensional NM under critical connection regimes using synthetic data generated in Python. The degree distribution was fitted against the

q-exponential function from Tsallis nonextensive statistical mechanics. The results clearly demonstrate a topological phase transition: the long-range regime exhibits heavy-tailed behavior with strong nonextensive correlations, whereas the local short-range limit induces complete spatial homogenization, recovering classical Boltzmann-Gibbs exponential statistics. Finally, the simulations validated the universal linear relationship between effective thermal fluctuations and the entropic index, proving the model's physical robustness and consolidating the Natal Model as a promising mathematical framework for biological neural mapping and spatial diffusion.

Keywords: Geographical Complex Networks, Natal Model, Tsallis Statistics

Introdução

Com a evolução da teoria de Redes Complexas, foi desenvolvido no final do século XX, por Albert-László Barabási e Réka Albert um modelo seminal livre de escala [1] (modelo BA), fundamentado em dois mecanismos dinâmicos de auto-organização: o crescimento contínuo e a ligação preferencial (popularmente chamado de princípio de que "o rico fica mais rico"). Esses mecanismos dão origem a redes cuja distribuição de conectividade P(k) que obedece a uma lei de potência do tipo $P(k) \propto k^{(-\gamma)}$, com expoente universal $\gamma \approx 2.9 \pm 0.1$.

O modelo BA mostrou ser bem sucedido na representação de redes puramente virtuais ou lógicas (como a World Wide Web e redes de coautoria acadêmica) [2] . Contudo, ele ainda é incompleto por desconsiderar as restrições associadas ao espaço e geografia inerentes aos sistemas reais. Redes elétricas, malhas rodoviárias e redes neuronais são alguns exemplos de sistemas limitados pela distância física e pelo custo de instalação de conexões de longa distância.

Para superar essa limitação, em 2005 foi proposto um modelo por Danyel Soares, Luciano Rodrigues e Constatino Tsallis, que ficou batizado como Modelo de Natal ("Natal Model"), desenvolvido durante um evento científico na capital potiguar e nomeado em homenagem às estreitas ligações dos pesquisadores com a cidade [3] . Posteriormente, em 2016, o modelo de Natal foi generalizado para múltiplas dimensões espaciais (d = 1, 2, 3, 4), o que revelou propriedades notáveis de universalidade topológica que se conectam de maneira profunda com a Mecânica Estatística Não-Extensiva [4].

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo sistemático sobre as redes geradas pelo Modelo de Natal. Apresentamos a sua formulação matemática, detalhamos o algoritmo de crescimento dinâmico e executamos simulações computacionais em dados sintéticos para investigar a transição de fase topológica controlada pela distância geográfica.

Metodologia

Fundamentação teórica
Dinâmica de Crescimento e Regras de Ligação
O Modelo de Natal d-dimensional descreve uma rede aberta e dinâmica que cresce em

um plano Euclidiano contínuo de dimensão d. O processo de geração da rede é regulado por dois expoentes independentes, dados por:

• αG - Expoente de Crescimento
• αA - Expoente de Conexão

O expoente de crescimento αG atua ao regular a concentração física de nós, enquanto o expoente de conexão αa dita a relevância da distância das conexões. O algoritmo de crescimento segue as seguintes etapas:

1. A rede inicia com um único nó (i = 1) colocado na origem (ou ponto arbitrário).
2. O segundo nó (i = 2) é adicionado a uma distância r em relação ao primeiro nó. A distância r é sorteada seguindo a distribuição de probabilidade geográfica dada por:(Eq. 1)

A direção angular (ângulo θ em duas dimensões) é sorteada a partir de uma distribuição de probabilidade uniforme no intervalo [0, 2π]. O segundo nó é então conectado ao primeiro nó, iterando a rede com uma única ligação e graus k1 = 1 e k2 = 1.

3. Para posicionar os nós subsequentes, é necessário calcular o centro de massa (CM) de todos os nós presentes na rede. Isso serve como uma origem temporária do sistema. O cálculo de CM é dado pela seguinte equação: (Eq. 2).

Assim, o novo nó i é colocado a uma distância Euclidiana r do centro de massa seguindo a mesma probabilidade P(r), com ângulo de direção escolhido isotropicamente.

4. O novo ponto adicionado se conecta a um dos sítios preexistentes de acordo com uma regra de ligação preferencial modificada pela métrica do espaço: (Eq. 3)

onde rij é a distância Euclidiana entre o nó preexistente j e o nó i que vai entrar na rede, e kj é a conectividade atual do nó j.

5. O proceso é repetido sequencialmente até a rede possuir o tamanho desejado.

Essa regra de ligação estabelece uma competição direta entre a popularidade topológica (conectividade k) e o custo da distância (r^(−αA) . Se αA → 0, a distância física perde o efeito e o modelo BA é recuperado. Já se αA ≫ 1, a distância física se torna um fator impeditivo para conexões longas, forçando ligações locais com vizinhos imediatos. (Fig. 1)

Conexão com a q-Estatística de Tsallis

A mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs (BG) é baseada na aditividade da entropia e em correlações de curto alcance. No entanto, sistemas físicos complexos com interações de longo alcance violam o princípio da extensividade da entropia. Em 1988, Constatino Tsallis propôs uma generalização da Mecânica Estatística baseada em um funcional entrópico não-aditivo [5] (a q-entropia): (Eq. 4)

onde q é o índice entrópico que mede o grau de não-aditividade. No limite q → 1, a entropia de Tsallis recupera o formato da entropia clássica de Boltzmann-Gibbs.

A otimização do funcional entropico Sq sob restrições apropriadas de normalização e vínculos de conectividade média ⟨k⟩ gera a função q-exponencial, que descreve perfeitamente a distribuição de conectividade P(k) das redes de Natal: (Eq. 5)

onde P0 é uma constante de normalização, q é o índice entrópico e κ representa o grau característico de conexões da rede. No regime assintótico k → ∞ para q > 1, a distribuição q-exponencial decai como uma lei de potência com expoente efetivo dado por: (Eq. 6). Para o limite clássico de Barabási-Albert, onde γ ≈ 3, o índice entrópico correspondente é q = 4/3 ≈ 1.33.

Universalidade e Colapso das Curvas

A principal contribuição teórica do Modelo de Natal d-dimensional é que os parâmetros estruturais da rede (como a distribuição de conectividade) dependem exclusivamente da razão entre o expoente de conexão e a dimensão espacial (αA/d).

É identificado então três regimes de interação bem definidos na física de redes geográficas:
1. Longo Alcance Forte ($0 \leq \alpha A/d \leq 1$): O sistema exibe correlações de longa distância. O índice entrópico permanece constante em $q = 4/3$ e o grau característico $\kappa \approx 0.30$, mantendo-se na mesma classe de universalidade do modelo clássico BA.
2. Longo Alcance Moderado($1 < \alpha A/d \leq 5$): As variáveis estruturais decaem exponencialmente com a distância em função de e^[1−αA/d]. Nessa faixa de transição, os parâmetros de ajuste obedecem às equações: (Eq. 7 e 8)
3. Curto Alcance Boltzamanniano ($\alpha A/d > 5$): As interações locais dominam e o sistema atinge o regime puramente exponencial de Boltzmann-Gibbs com $q \to 1.0$ e $\kappa \to 1.45$. Os polos estruturais desaparecem por completo e a rede se torna homogênea.
Como consequência de ambas as variáveis dependerem do mesmo fator de decaimento exponencial, é estabelecido uma relação linear entre κ e q, que é independente da dimensão espacial e dos parâmetros de crescimento: (Eq. 9)
Metodologia
Para realizar este estudo, desenvolvemos um algoritmo de simulação do Modelo de Natal bidimensional ($d = 2$) na linguagem Python. Simulamos redes com tamanho estável de $N = 2000$ vértices sob um expoente de crescimento fixado em $\alpha G = 2.0$. Executamos o modelo para três configurações críticas de parâmetro de conexão αA:
• $\alpha A = 0$: Representa o regime limite de Barabási-Albert sem restrições métricas, no qual é esperado $q \approx 1.33$ e $\kappa \approx 0.30$.
• $\alpha A = 2.0$: Representa o Modelo de Natal na fronteira de transição crítica ($\alpha A/d = 1.0$).
• $\alpha A = 8.0$: Regime de curto alcance local ($\alpha A/d = 4.0 \gg 1$), no qual esperamos um comportamente puramente homogêneo e exponencial ($q \to 1$).
Para suavizar as flutuações estatísticas e garantir a precisão nas caudas de distribuições, realizamos 25 execuções independentes para cada uma das configurações de αA, acumulando os graus de conectividade dos nós. Em seguida, calculamos a distribuição de conectividade média P(k). O ajuste não-linear dos dados de P(k) foi realizado com o algoritmo de Levenberg-Marquardt, implementado no pacote scipy.optimize.curve_fit, com o intuito de extrair as melhores estimativas dos parâmetros P0, q e κ. Por fim, plotamos a rede espacial resultante para analisar o posicionamento geométrico das conexões e comparamos os valores ajustados com a reta teórica universal de Tsallis.

Resultados e Discussões

Visualização Espacial das Redes
As simulações computacionais produziram dados sintéticos que descrevem a transição de fase topológica do Modelo de Natal.

A figura 2 (fig. 2) representa um layout geométrico de uma rede gerada para cada um dos regimes propostos neste estudo. Os nós estão localizados nas coordenadas físicas reais (x, y), com o tamanho e a cor dos círculos indicando o grau k do vértice.
Na rede com $\alpha A = 0.0$, a ausência de penalização por distância física permite que nós mais distantes se conectem a nós de alto grau localizados próximos à origem inicial da rede. Esse comportamento propicia a formação de hubs extremamente concentrados e centralizados. Na rede intermediária com $\alpha A = 2.0$, a restrição geográfica limita a dominância dos polos centrais, espalhando as conexões, mas ainda permitindo a presença de polos menores e regionais. Já no curto alcance com $\alpha A = 8.0$, as arestas

longas desaparecem, os nós conectam-se aos vértices vizinhos mais próximos, eliminando a formação de hubs e tornando o grafo espacialmente uniforme.

Ajuste de Distribuição de Grau e q-Estatística

A figura 3 (Fig. 3) ilustra as distribuição de graus acumulados juntamente com as curvas de ajuste calculadas pela função q-exponencial. Os resultados numéricos dos parâmetros de ajuste estão listados na Tabela 1.

Analisando a tabela 1, podemos observar que para regimes de longo alcance ($\alpha A = 0.0$ e $\alpha A = 2.0$), os valores de q se posicionam significativamente acima de 1.0 ($q \approx 1.35$), confirmando o caráter não-extensivo e de cauda larga. No entento, para $\alpha A = 8.0$, a topologia se transforma drasticamente. O índice q cai para um valor mais próximo do 1.0, o que indica a recuperação da estatística clássica de Boltzmann-Gibbs e a transição para uma distribuição exponencial homogênea.

Validação da Relação Linear

Para visualizar que a simulação obedece aos princípios da q-estatística no Modelo de Natal, plotamos as coordenadas (q, κ) obtidas do ajuste sobre a curva teórica universal $\kappa = 4.90 - 3.45q$.

A Figura 4 (Fig. 4) revela uma relação de concordância. Os pontos empíricos correspondentes às simulações numérica colapsam sobre a linha tracejada teórica definida por Brito et al. (2016). Isso demonstra que mesmo em redes pequenas ($N = 2000$), as propriedades termodinâmicas do modelo e o acoplamento entre a flutuação térmica efetiva (κ) e o índice de correlação de longa distância (q) mantêm-se estáveis, evidenciando a robustez matemática do Modelo de Natal.

Conclusão

O Modelo de Natal desempenha um papel de destaque na teoria de Redes Complexas e ao modelar sistemas reais. Ao levar em consideração a regra de ligação preferencial, ele corrige o caráter puramente topológico do modelo Barabási-Albert, mas sem abdicar da poderosa descrição matemática oferecida pela mecânica não-extensiva de Tsallis.

As simulações computacionais em dados sintéticos demonstraram de forma clara a transição de fase topológica das redes à medida que o parâmetro de conexão αA aumenta. O sistema evolui continuamente de uma estrutura de longo alcance livre de escala com polos massivos centrais para uma estrutura de curto alcance altamente localizada e de conectividade mais homogênea, que recupera o comportamento tradicional exponencial de Boltzmann-Gibbs (distribuição localizada).

A incorporação da distância Euclidiana no Modelo de Natal o torna um candidato natural para a modelagem de sistemas biológicos e neurobiológicos complexos. No cérebro, a formação de sinapses neuronais é penalizado pelo custo metabólico de transpote de sinais através de axônios longos. As redes neurais reais apresentam a propriedade de ser mundo pequeno (small-world), integrando aglomerados locais altamente eficientes com poucas pontes de longa distância que centralizam o fluxo de informação.

Como perspectivas de trabalhos futuros, sugerimos a investigação:

• Mapeamento e Modelagem de Redes Neurais Estruturais: Considerando que o conectoma constituem redes físicas estruturais em um espaço tridimensional, a

formação de sinapses e caminhos axonais é limitada por restrições de volume físico e custo metabólico.
• Processos de difusão: Estudar de que forma a transição de fase controlada por αA/d afeta a propagação de informação na rede de Natal.
• Modelos ponderados com energia: Explorar a versão ponderada do Modelo de Natal, calculando a distribuição de energias locais de cada nó sob a distribuição de peso estocástica.

Referências

[1] Barabási, A.-L.; Albert, R. Emergence of scaling in random networks. science 1999, 286, 509–512.
[2] Barabási, A.-L. Scale-free networks: a decade and beyond. science 2009, 325, 412–413.
[3] Soares, D. J.; Tsallis, C.; Mariz, A. M.; da Silva, L. R. Preferential attachment growth model and nonextensive statistical mechanics. EPL (Europhysics Letters) 2005, 70, 70–76.
[4] Brito, S.; Da Silva, L.; Tsallis, C. Role of dimensionality in complex networks. Scientific reports 2016, 6, 27992.
[5] Tsallis, C. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. Journal of statistical physics 1988, 52, 479–487.

Anexos



Eq. 1



Eq. 2



Eq. 3



Eq. 4



Eq. 5



Eq. 6



Eq. 7 e 8



Eq. 9



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4



Tabela 1

CÓDIGO: ET1163

AUTOR: NATALIA LARISSE SILVA DE SOUZA

ORIENTADOR: FREDERICO CASTRO JOBIM VILALVA

TÍTULO: Modelagem Termodinâmica Dos Processos Evolutivos Do Magmatismo Bimodal Do Complexo Morro Redondo (PR/SC)

Resumo

O Complexo Morro Redondo (CMR), na Província Graciosa (PR-SC), registra magmatismo bimodal marcado por basaltos/diabásios e riolitos de alta sílica, com escassez de composições intermediárias. Este trabalho avaliou os vínculos petrogenéticos entre os termos máficos, a amostra intermediária JR-61 e os reservatórios félsicos Quiriri e Papanduva. Dados petrográficos e litoquímicos foram integrados a modelagens termodinâmicas no software easyMELTS, com apoio do ioGAS e Excel, testando cristalização fracionada, assimilação associada à cristalização e fusão parcial crustal sob diferentes condições de pressão, H_2O e fugacidade de oxigênio. A cristalização fracionada contínua dos basaltos não reproduziu satisfatoriamente os riolitos, alcançados apenas após cristalização muito avançada e com incompatibilidades multióxido. Líquidos próximos à JR-61 foram gerados por cristalização fracionada e AFC, porém sem reprodução integral de sua composição. Para a evolução JR-61–Quiriri, a AFC melhorou o ajuste em relação à cristalização fracionada simples, mas não demonstrou parentalidade direta. A fusão das composições granulíticas Luiz Alves produziu líquidos félsicos parcialmente compatíveis com Quiriri e pouco compatíveis com Papanduva. Os resultados sustentam um sistema magmático aberto e multietapas, no qual diferenciação máfica, interação crustal, fusão parcial e segregação de líquidos em mush atuaram de forma combinada.

Palavras-chave: Daly Gap. Modelagem termodinâmica. easyMELTS. Magmatismo tipo-A.

TITLE: Thermodynamic Modeling Of The Evolutionary Processes Of Bimodal Magmatism In The Morro Redondo Complex (PR/SC)

Abstract

The Morro Redondo Complex (CMR), in the Graciosa Province (PR-SC), records bimodal magmatism dominated by basalts/diabases and high-silica rhyolites, with a marked scarcity of intermediate compositions. This study evaluated the petrogenetic relationships among mafic rocks, the intermediate sample JR-61, and the Quiriri and Papanduva felsic reservoirs. Petrographic and lithochemical data were integrated with

thermodynamic modeling in the easyMELTS software to test fractional crystallization, assimilation coupled with fractional crystallization, and crustal partial melting under different pressure, H_2O, and oxygen fugacity conditions. Continuous fractional crystallization of basaltic magmas did not satisfactorily reproduce the rhyolites, which were reached only after advanced crystallization and with persistent multi-oxide mismatches. Liquids approaching JR-61 were generated by both fractional crystallization and AFC, although neither reproduced its complete composition. For the JR-61–Quiriri evolution, AFC improved the fit relative to simple fractional crystallization but did not demonstrate direct parentality. Partial melting of Luiz Alves granulitic compositions generated felsic liquids partially compatible with Quiriri and poorly compatible with Papanduva. Overall, the results support an open, multistage magmatic system in which mafic differentiation, crustal interaction, partial melting, and melt segregation within crystal mushes acted in combination.

Keywords: Daly Gap. Thermodynamic modeling. easyMELTS. A-type magmatism.

Introdução

O Complexo Morro Redondo (CMR), situado na divisa entre os estados do Paraná e de Santa Catarina, integra a Província Graciosa, constituída por granitos e sienitos de tipo-A associados ao magmatismo pós-colisional neoproterozoico do sul do Brasil. O complexo reúne dois plútons graníticos de afinidades contrastantes, Quiriri e Papanduva, além de rochas vulcânicas e subvulcânicas básicas, intermediárias e silícicas espacial e temporalmente associadas (Vilalva; Vlach, 2014; Silva, 2021). O Plúton Quiriri é dominado por granitos metaluminosos a fracamente peraluminosos, enquanto o Papanduva compreende termos alcalinos a peralcalinos, evidenciando a diversidade composicional do sistema magmático (Vilalva; Vlach, 2014).

Na etapa anterior deste projeto de iniciação científica, a caracterização petrográfica e litoquímica das rochas vulcânicas do CMR mostrou um magmatismo marcadamente bimodal, dominado por basaltos/diabásios e riolitos de alta sílica, com termos intermediários subordinados. Foram reconhecidos dois grupos principais de riolitos: um alcalino a peralcalino, mineralogicamente comparável ao Plúton Papanduva, e outro metaluminoso a fracamente peraluminoso, relacionado ao Plúton Quiriri. A semelhança petrográfica e geoquímica entre as rochas vulcânicas félsicas e suas contrapartes plutônicas sustentou uma conexão vulcano-plutônica no complexo, mas permaneceu em aberto o mecanismo petrogenético capaz de relacionar os componentes máficos, intermediários e félsicos do sistema.

A forte escassez de composições intermediárias entre basaltos e riolitos configura um Daly Gap, feição recorrente em suítes vulcânicas bimodais. Estudos de modelagem termodinâmica indicam que trajetórias de cristalização-diferenciação de magmas basálticos podem apresentar comportamento não linear, com aumento da produtividade cristalina em determinados intervalos composicionais, reduzindo a mobilidade e a probabilidade de extração ou erupção de magmas intermediários (Lino et al., 2024). Em sistemas parcialmente cristalizados, a evolução reológica também exerce papel fundamental: à medida que se forma uma rede cristalina conectada, a segregação do

líquido intersticial pode favorecer a geração e extração de líquidos ricos em sílica a partir de mushes cristalinos (Bachmann; Bergantz, 2004).

Nesse contexto, a ocorrência da amostra intermediária JR-61 assume importância particular por representar uma composição rara dentro do hiato entre os termos básicos e félsicos do CMR. Sua posição composicional permite testar se ela corresponde a um estágio de diferenciação dos magmas máficos, a um produto de interação entre magma e crosta ou a um estágio transitório pouco preservado da evolução do sistema. Paralelamente, a existência de duas associações félsicas relacionadas a Quiriri e Papanduva exige avaliar se ambas podem resultar de uma trajetória evolutiva comum ou se requerem processos e/ou fontes distintos.

Assim, esta segunda etapa da iniciação científica aprofundou a interpretação construída anteriormente por meio de testes quantitativos de hipóteses petrogenéticas. O objetivo foi avaliar as possíveis relações entre basaltos, a composição intermediária JR-61, os termos félsicos associados aos plútons Quiriri e Papanduva e a crosta regional, investigando o papel de processos como cristalização fracionada, assimilação crustal associada à cristalização e fusão parcial. Dessa forma, buscou-se contribuir para a compreensão da evolução magmática do Complexo Morro Redondo e dos processos responsáveis por sua bimodalidade e pelo desenvolvimento do Daly Gap.

Metodologia

A investigação foi desenvolvida pela integração entre dados petrográficos, litoquímica de rocha total e modelagem termodinâmica, tendo como referência as características das rochas vulcânicas e plutônicas do Complexo Morro Redondo (CMR) e do embasamento granulítico Luiz Alves. A base petrográfica e geoquímica previamente produzida no âmbito da pesquisa foi utilizada como restrição observacional para a seleção das composições de partida, a definição dos alvos e a avaliação da plausibilidade mineralógica dos modelos. Os dados dos plútons Quiriri e Papanduva foram incorporados a partir da literatura especializada(principalmenteSilva,2021;Vilalva; Vlach, 2014) e comparados às composições vulcânicas máficas, intermediárias e félsicas do CMR.

A organização, o tratamento e a visualização dos dados geoquímicos foram realizados nos programas ioGAS e Microsoft Excel. O ioGAS foi usadonos diagramas de classificação e variação litoquímica; o Excel, para organizar as composições naturais e as saídas das simulações, calcular parâmetros comparativos e construir diagramas de variação entre os líquidos modelados e os respectivos alvos. Foram acompanhadas principalmente as trajetórias dos óxidos maiores em função de SiO_2, incluindo TiO_2, Al_2O_3, FeO*, MgO, CaO, Na_2O, K_2O e P_2O_5. Os elementos-traço foram considerados na caracterização geoquímica do sistema, mas, por não serem calculados pelo easyMELTS, não foram usados como critérioquantitativo de ajuste das simulações.

As composições utilizadas nos cálculos foram preparadas a partir dos dados analíticos originais de óxidos maiores. A perda ao fogo (LOI) foi preservada como informação analítica, mas não interpretada como conteúdo magmático de H_2O. Quando o ferro era

fornecido apenas como FeO total (FeOt), este foi desmembrado em FeO e Fe_2O_3 adotando-se $Fe_2O_3/FeO = 0,15$, conferindo-se $FeOt = FeO + 0,8998*Fe_2O_3$. Para cada condição de H_2O testada, os demais óxidos foram normalizados para $100 - H_2O$,e o teor de H_2O doexperimentofoientãoadicionado. H_2O constituiu, assim, uma variável independente da LOI,com composição de entrada própria para cada condição simulada.

As simulações termodinâmicas foram executadas no software termodinâmico easyMELTS, com o modelo rhyoliteMELTS_v1.2.0 (Gualda et al., 2012) variando a composição inicial, a pressão, o teor de H_2O, a fugacidade de oxigênio, o intervalo de temperatura, a associação de fases e, nos experimentos de AFC, a intensidade e a composição do assimilante. Foram investigados três processos: cristalização fracionada (FC), assimilação associada à cristalização fracionada (AFC) e fusão parcial crustal. As pressões testadas concentraram-se entre 3 e 8 kbar; H_2O e fO_2 variaram conforme cada experimento, entre 0,2 e 4 wt.% H_2O e buffers entre QFM−1 e QFM+1. A estratégia combinou uma etapa exploratória e uma etapa refinada, na qual fases incompatíveis com a petrografia ou o alvo foram suprimidas. Controles com fases aluminossilicáticas livres ou suprimidas ajudaram a distinguir comportamento termodinâmico de coerência petrográfica.

As cinco hipóteses petrogenéticas foram testadas por blocos experimentais específicos, cuja numeração não coincide diretamente coma das hipóteses(síntesena Tabela 1). Em resumo: a evolução basalto → JR-61 (andesito) e basalto → riolito/granito foi testada por cristalização fracionada (H1); a geraçãodeJR-61por AFC entre basaltos e componentes da crosta Luiz Alves foi testadanaH4; a transição JR-61 → Quiriri foi testada por cristalização fracionada simples(Modelagem 4) e por AFC (Modelagem 5); e a fusãoparcialdacrostaLuizAlves foi testada com direcionamentoaPapanduva(Modelagem 6A, fontemaisseca/enriquecida) e a Quiriri (Modelagem 6B, fonte mais hidratada ou reidratada),constituindoaH5.

A Modelagem 5 constituiu, portanto, um teste independente, e não uma simples extensão da cristalização fracionada da H3. Foram executadas nove simulações em MELTS_v1.2.0, utilizando JR-61 como composição inicial, LB27E e a média dos granulitos félsicos Luiz Alves como assimilantes, pressões de 3–5 kbar, 2–4 wt.% H_2O, QFM+1 e intensidades de assimilação equivalentes a $r \approx 0,05$, 0,10 e 0,20. Esse desenho permitiu comparar diretamente FC e AFC como mecanismos concorrentes para a evolução JR-61 → Quiriri.

A avaliação das simulações combinou critérios químicos, mineralógicos e físicos. A proximidade entre os líquidos calculados e os alvos naturais foi quantificada, quando aplicável, pelo erro quadrático médio (RMSE) dos óxidos maiores, mas o menor RMSE não foi utilizado isoladamente como evidência de vínculo genético. Foram avaliados simultaneamente a composição do líquido, a massa de líquido residuale de sólidos, a fração cristalina, a temperatura, a sequência de cristalização e a coerência das fases calculadas com a petrografia. A cristalinidade foi ainda usada como restrição reológica: o intervalo de 50–70% de cristais foi considerado a principal janela de extração de líquido residual, enquanto estados acima de ~75% foram tratados como quimicamente possíveis, porém mecanicamente desfavoráveis à mobilização,seguindo Bachmann e Bergantz (2004),o que permite comparar os resultados com a relação entre produtividade cristalina e Daly Gap de Lino et al. (2024).

Resultados e Discussões

Bimodalidade composicional e significado do Daly Gap:

Os dados petrográficos e litoquímicos do Complexo Morro Redondo evidenciam uma associação vulcano-plutônica fortemente bimodal, constituída principalmente por basaltos/diabásios e riolitos de alta sílica, com escassez acentuada de composições intermediárias. Os basaltos concentram-se aproximadamente entre 47 e 51 wt.% de SiO_2, enquanto os termos félsicos apresentam, em geral, SiO_2 superior a 75 wt.%; a amostra JR-61 ocupa isoladamente o intervalo intermediário. Além da bimodalidade, os termos félsicos registram duas tendências distintas, uma aluminoso-subalcalina, comparável ao Plúton Quiriri, e outra alcalina a peralcalina, relacionada ao Plúton Papanduva (Vilalva; Vlach, 2014; Silva, 2021). A ocorrência da JR-61 demonstra, entretanto, que o Daly Gap não representa uma impossibilidade absoluta de geração de líquidos intermediários, mas uma marcada sub-representação dessas composições no registro preservado, padrão igualmente evidente na distribuição das amostras no diagrama TAS (Figura 1).

Essa configuração é compatível com modelos nos quais a diferenciação de magmas basálticos apresenta comportamento não linear em função da temperatura e da produtividade cristalina. Lino et al. (2024) demonstraram que composições andesíticas podem corresponder a um intervalo de rápida evolução ao longo da linha de descendência líquida, no qual o aumento da produção de cristais reduz a probabilidade de preservação e erupção de magmas intermediários. Os autores ressaltam ainda que sua ocorrência é favorecida em sistemas termicamente mais quentes, enquanto condições de menor acumulação térmica tendem a preservar espectros composicionais mais bimodais. Assim, a raridade da JR-61 é compatível com sua interpretação como registro de um estágio intermediário possível, porém pouco representado, embora os dados deste trabalho não demonstrem isoladamente que sua escassez decorra exclusivamente de retenção reológica.

Limites da diferenciação direta dos basaltos:

A primeira questão testada foi se os basaltos poderiam constituir parentais diretos dos riolitos por cristalização fracionada contínua. As trajetórias da H1 demonstraram que o enriquecimento progressivo em SiO_2 ocorre, mas não é acompanhado pela convergência simultânea dos demais óxidos maiores. Na melhor trajetória completa, H1_R14, o primeiro líquido inserido no intervalo composicional natural dos riolitos ocorre apenas a 784 °C, após 79,27% de cristalização. Embora SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 e Na_2O alcancem ou se aproximem do intervalo observado nos riolitos, permanecem discrepâncias importantes em FeO*, MnO, MgO, CaO, K_2O e P_2O_5. Em particular, CaO e P_2O_5 permanecem excessivos e K_2O é significativamente inferior ao esperado para o membro félsico natural. Essas divergências são evidenciadas pelas trajetórias dos óxidos maiores apresentadas na Figura 2.

Esse resultado é importante porque o fracasso da H1 não decorre da incapacidade termodinâmica de produzir um líquido rico em sílica; decorre da combinação entre

cristalização demasiadamente avançada e incompatibilidade multióxido. Aos 75% de cristais, a trajetória R14 ainda apresenta apenas ~72,7 wt.% de SiO_2, e o intervalo dos riolitos naturais é alcançado somente depois desse limite operacional. Em sistemas do tipo crystal mush, o estabelecimento progressivo de uma rede cristalina conectada modifica fortemente a capacidade de segregação e mobilização do líquido intersticial (Bachmann; Bergantz, 2004). Portanto, os resultados rejeitam a cristalização fracionada basáltica contínua como mecanismo suficiente para gerar diretamente os riolitos do CMR, sem excluir a participação da cristalização fracionada em estágios anteriores ou complementares.

A rejeição de uma linha basalto → riolito simples encontra também suporte independente na diversidade petrogenética reconhecida para a Província Graciosa. Dados de química e isotopia Hf–O em zircão indicam contribuições de componentes mantélicos e crustais e são compatíveis com geração de magmas a partir de manto litosférico previamente metassomatizado seguida por graus variáveis de contaminação crustal em profundidade (Vilalva; Simonetti; Vlach, 2019). Assim, a história regional já pressupõe uma arquitetura mais complexa que uma linha única de diferenciação fechada.

Origem da composição intermediária JR-61:

A possibilidade de geração de um líquido intermediário a partir dos basaltos foi testada separadamente. Na H2, a melhor solução recalculada em MELTS_v1.2.0 foi H2R13, partindo de MR-23D a 3 kbar, 0,8 wt.% de H_2O e QFM. O melhor ponto ocorre a 1068 °C e 63,20% de cristalização, com RMSE10 = 0,699. H2R15, a 4 kbar, alcança resultado semelhante com ~62,8% de cristais, indicando que a aproximação não depende exclusivamente de um único valor de pressão.

A correspondência, contudo, é apenas parcial. Em H2R13, SiO_2 é praticamente coincidente com JR-61 e Al_2O_3 também se aproxima, mas o líquido apresenta FeO* e MgO inferiores ao alvo, Na_2O excessivo e K_2O insuficiente; TiO_2, CaO e P_2O_5 também permanecem deslocados. Dessa forma, a FC de um basalto tipo MR-23D consegue atravessar um domínio composicional intermediário semelhante à JR-61 dentro de uma condição reologicamente plausível, mas não reproduz sua composição integral, como evidenciado pelas trajetórias composicionais da Figura 3.

A H4 investigou uma explicação alternativa: geração da JR-61 por AFC entre magma basáltico e crosta Luiz Alves. Após a revalidação em MELTS_v1.2.0, o melhor compromisso foi H4-R22, com MR-23D + S8, 4 kbar, 0,8 wt.% H_2O e QFM. O líquido do step 22, a 1090 °C, ocorre com 57,41% de cristais e RMSE9ox = 0,682. Entretanto, MgO permanece baixo, Al_2O_3 e Na_2O elevados, além de discrepâncias em FeO*, CaO, K_2O e P_2O_5. A elevação da pressão para 6–8 kbar, o aumento de H_2O, QFM+1, a troca do assimilante por LB27E e a substituição do parental por JR-09 não corrigiram simultaneamente essas discrepâncias. A aproximação parcial da trajetória calculada em relação à JR-61 pode ser observada nos diagramas da Figura 4. Consideradas em conjunto, as Figuras 3 e 4 mostram que FC e AFC produzem aproximações parciais da JR-61, sem reprodução simultânea de sua composição em todos os óxidos avaliados.

FC e AFC são, portanto, ambas compatíveis com a produção de líquidos intermediários próximos à JR-61, mas nenhuma demonstra sua gênese exclusiva. Também não é

metodologicamente adequado afirmar que H4 “vence” H2 pelo RMSE ligeiramente menor, porque as duas auditorias utilizam funções de erro diferentes — RMSE9ox e RMSE10 — e esses valores não são diretamente comparáveis. A interpretação mais conservadora é que JR-61 pode registrar diferenciação de magma máfico modificada, em grau variável, por processos de sistema aberto.

Essa leitura é coerente com o caráter acoplado da AFC. No formalismo clássico de DePaolo (1981), assimilação e cristalização não equivalem a mistura binária simples, uma vez que a incorporação de material crustal ocorre simultaneamente à remoção de fases cristalinas e a trajetória composicional depende, entre outros fatores, da razão entre as taxas de assimilação e cristalização. Assim, a JR-61 é mais adequadamente interpretada, à luz dos resultados disponíveis, como um registro intermediário raro e potencialmente híbrido ou transiente, e não como evidência de uma única linhagem fechada.

Avaliação da relação petrogenética entre JR-61 e Quiriri:

A etapa seguinte avaliou se um líquido com composição JR-61 poderia evoluir para o reservatório Quiriri. A cristalização fracionada simples, testada na Modelagem 4 da H3, produz líquidos félsicos em graus de cristalização mecanicamente admissíveis, mas não reproduz simultaneamente a composição do alvo. As melhores soluções, R18 e R22, ocorrem a aproximadamente 775 °C, 5 kbar e 3 wt.% H_2O, com ~62,3% de cristalização e RMSE10 ≈ 1,007. Permanecem, entretanto, desvios persistentes sobretudo em CaO, P_2O_5, MnO e Al_2O_3, refletidos nas trajetórias composicionais apresentadas na Figura 5.

A introdução de assimilação crustal na Modelagem 5 produziu melhora mensurável. A melhor solução, R5, utiliza JR-61 + LB27E a 5 kbar, 3 wt.% H_2O e QFM+1, alcançando a 790 °C 59,32% de cristalização e RMSE10 = 0,901. Como ambos os experimentos empregam o mesmo alvo e a mesma métrica RMSE10, a comparação é válida: AFC reduz o erro global em aproximadamente 10,5% relativamente à melhor FC simples. A melhora está associada principalmente ao deslocamento de K_2O e à redução parcial de CaO e P_2O_5. Esse deslocamento da trajetória em direção ao alvo Quiriri é observado nos diagramas da Figura 6.

A comparação entre as Figuras 5 e 6 demonstra, portanto, que a AFC melhora a aproximação em relação à cristalização fracionada simples, mas não produz fechamento composicional integral. O resultado indica que processos abertos são mais eficientes que FC simples para deslocar JR-61 em direção ao Quiriri, mas não demonstra que JR-61 seja seu parental direto. Essa distinção é central: um mecanismo pode melhorar a compatibilidade composicional sem estabelecer uma relação genética suficiente. Nesse sentido, JR-61 pode representar um componente ou estágio intermediário de um sistema aberto e multietapas, enquanto a geração do reservatório Quiriri requer contribuição adicional de fonte, assimilação, mistura ou processos de segregação não completamente representados pelo teste.

Fusão parcial da crosta Luiz Alves e geração dos reservatórios félsicos:

A hipótese de contribuição crustal foi testada diretamente na H5 por fusão parcial de composições do embasamento Luiz Alves. A reavaliação em MELTS_v1.2.0 foi fundamental, pois os baixos erros obtidos em parte das simulações iniciais com

pMELTS não se reproduziram com a calibração adequada para sistemas silicáticos ricos em sílica e fluidos (Gualda et al., 2012). Assim, R1–R28 foram preservadas como exploração paramétrica, enquanto a avaliação quantitativa final foi fundamentada nos controles R29–R38.

Para as simulações direcionadas ao Quiriri (Modelagem 6B), líquidos félsicos foram efetivamente produzidos. R31, a 5 kbar e 1,5 wt.% H_2O, e R34, a 7 kbar e 1,5 wt.% H_2O, fornecem os menores erros auxiliares na janela física preferencial, ~0,759 e ~0,757, respectivamente. A diferença é insuficiente para definir um ótimo de pressão inequívoco. Em ambos, SiO_2 e K_2O se aproximam do alvo; entretanto, Na_2O permanece deficiente, enquanto CaO, TiO_2 e P_2O_5 permanecem sistematicamente elevados. Modificações intermediárias de H_2O e pressão não eliminam esse padrão, que também é evidente na trajetória da H5_R34 em relação ao alvo Quiriri (Figura 7).

Nas simulações direcionadas ao Papanduva (Modelagem 6A), os resultados são mais restritivos. R30, a 6 kbar, 0,5 wt.% H_2O e QFM, constitui o controle central. A redução da fO_2 para QFM−1 em R36 não corrige o desequilíbrio; o aumento da pressão para 8 kbar em R37 piora o ajuste, e a redução de H_2O para 0,2 wt.% em R38 desloca a produtividade de fusão para temperaturas maiores sem aproximar o líquido do alvo. Os modelos mantêm déficit de SiO_2 e Na_2O e excesso de CaO, TiO_2 e P_2O_5. Além disso, aegirina e aenigmatita permaneceram permitidas nos controles finais, mas não se estabilizaram, embora essas fases sejam particularmente relevantes à associação alcalina/peralcalina observada no Papanduva. A discrepância entre os líquidos calculados e o alvo Papanduva é igualmente evidente nos diagramas da Figura 8.

Portanto, os resultados não rejeitam a participação da crosta Luiz Alves, mas rejeitam uma interpretação mais específica: as composições granulíticas e condições testadas não reproduzem, por fusão simples em equilíbrio, as características químicas das composições-alvo associadas a Quiriri e Papanduva. A compatibilidade é parcial para Quiriri e claramente mais baixa para Papanduva. Esse contraste é coerente com a distinção petrográfica e geoquímica entre as associações subalcalina/aluminosa e alcalina da Província Graciosa, reconhecida independentemente por Vilalva, Simonetti e Vlach (2019).

Papel térmico dos magmas máficos e limites da modelagem crustal:

Uma consequência importante da H5 é distinguir viabilidade termodinâmica de viabilidade energética. As simulações indicam quais líquidos e resíduos são previstos caso uma composição crustal alcance determinada condição de P–T–H_2O–fO_2; elas não calculam a quantidade de energia necessária para aquecer e fundir o volume natural de crosta. Consequentemente, os resultados não demonstram que JR-61, ou qualquer magma intermediário específico, tenha fornecido calor suficiente para gerar os melts crustais.

Modelos térmicos demonstram que intrusões de basaltos podem produzir fusão crustal, sobretudo quando o aporte máfico é recorrente e a crosta já se encontra termicamente favorável. Huppert e Sparks (1988) mostraram que a intrusão de soleiras basálticas em crosta continental aquecida pode gerar camadas significativas de magma silicático, mas a eficiência depende da temperatura inicial da crosta, da geometria da intrusão, da fertilidade da fonte e do conteúdo de voláteis. Annen, Blundy e Sparks (2006)

desenvolveram esse princípio em um modelo de deep crustal hot zones, no qual injeções repetidas de basaltos fornecem calor e H_2O, produzindo simultaneamente líquidos residuais derivados do basalto e fusões de rochas crustais.

A eficiência desse processo, contudo, não deve ser presumida. Dufek e Bergantz (2005) mostram que o volume e a persistência de melts crustais dependem fortemente de fluxo de basalto, profundidade e geometria das intrusões, e que diferentes configurações térmicas apresentam eficiências de fusão muito distintas. Assim, o cenário mais defensável para o CMR é considerar aporte máfico recorrente como fonte plausível de massa, calor e voláteis, sem atribuir especificamente à JR-61 o papel de fonte térmica da anatexia.

Controle reológico e modelo petrogenético integrado:

As condições e os resultados das principais simulações utilizadas na avaliação final das hipóteses petrogenéticas são sintetizados na Tabela 1. A integração entre as hipóteses mostra que a composição química, isoladamente, não é suficiente para avaliar uma trajetória petrogenética. A H1 exemplifica esse problema: um líquido alcança SiO_2 riolítico, mas apenas depois de ~79% de cristalização. Em contraste, as melhores aproximações da JR-61 e do Quiriri ocorrem entre aproximadamente 57 e 63% de cristais. Esse intervalo coincide com o desenvolvimento de estruturas cristalinas conectadas em sistemas do tipo mush, nas quais a segregação de líquido passa a competir com o aumento da viscosidade e da resistência mecânica do reservatório (Bachmann; Bergantz, 2004).

Os resultados convergem, portanto, para rejeitar os dois modelos extremos mais simples. O conjunto félsico não é satisfatoriamente explicado por uma linha fechada de FC contínua a partir dos basaltos, mas tampouco é reproduzido integralmente pela fusão simples de uma única composição granulítica Luiz Alves. Em vez disso, os dados são mais compatíveis com um sistema magmático aberto e multietapas, no qual adiferenciação de magmasmáficos,a interação com materiais crustais(AFC), a fusão parcial e a segregação de líquidos em domínios de mush atuaram em proporções variáveis; o aporte recorrente de magmas máficos permanece uma fonte plausível, ainda que não quantificada, de massa e calor para o sistema.

Nesse modelo, líquidos intermediários podem ser produzidos por diferenciação dos basaltos, explicando a possibilidade de ocorrência da JR-61 sem exigir uma população volumosa de andesitos. A JR-61 registra um estágio intermediário raro e possivelmente modificado por interação crustal, mas não é demonstrada como ancestral direto do Quiriri. A assimilação crustal melhora sua trajetória em direção ao reservatório aluminoso, indicando relevância de processos abertos. Quiriri, por sua vez, apresenta maior compatibilidade com contribuição crustal do que Papanduva, embora nenhuma das composições da crosta Luiz Alves testadas reproduza integralmente as características químicas do alvo. Para Papanduva, os desvios persistentes observados nas simulações mostram que as fontes e condições avaliadas são insuficientes para explicar sua composição, permanecendo em aberto a possibilidade de participação de outras composições-fonte e/ou processos petrogenéticos não contemplados pelos modelos testados.

Essa interpretação encontra suporte independente nos dados isotópicos da Província Graciosa, que apontam contribuição combinada de manto enriquecido e crosta e graus variáveis de contaminação em profundidade (Vilalva; Simonetti; Vlach, 2019). Assim, o principal resultado desta investigação não é a confirmação de uma das cinco hipóteses isoladamente, mas a eliminação de modelos petrogenéticos excessivamente simples e a delimitação de uma arquitetura evolutiva mais coerente com um sistema vulcano-plutônico aberto, termicamente alimentado por magmatismo máfico e organizado em reservatórios félsicos de histórias distintas.

Conclusão

A integração dos dados petrográficos, litoquímicos e das modelagens termodinâmicas indica que a evolução do Complexo Morro Redondo não é satisfatoriamente explicada por uma única trajetória de diferenciação fechada. A cristalização fracionada contínua de basaltos até composições riolíticas foi rejeitada como mecanismo suficiente, pois os líquidos de alta sílica são alcançados apenas após cristalização muito avançada (~79%) e ainda apresentam incompatibilidades em óxidos maiores. A cristalização fracionada basáltica, contudo, permanece plausível em estágios menos evoluídos do sistema.

A geração de líquidos intermediários próximos à JR-61 mostrou-se possível em condições reologicamente plausíveis. Tanto a cristalização fracionada de basaltos quanto a AFC entre magma máfico e crosta Luiz Alves produziram aproximações parciais, mas nenhum mecanismo reproduziu integralmente a composição da amostra. JR-61 é, portanto, melhor interpretada como um registro intermediário raro, possivelmente transiente ou híbrido, e não como evidência de uma linhagem basalto–riolito contínua.

Os testes de evolução JR-61 → Quiriri reforçam essa interpretação. A cristalização fracionada simples gerou líquidos félsicos, mas não reproduziu a composição global do reservatório. A assimilação crustal da Modelagem 5 melhorou o ajuste em relação à FC simples, embora permanecesse insuficiente para demonstrar JR-61 como parental direto do Quiriri. A AFC é, assim, compatível como processo complementar, não como mecanismo único.

A fusão parcial das composições granulíticas Luiz Alves testadas também produziu líquidos félsicos, porém não reproduziu integralmente os parentais Quiriri e Papanduva. Quiriri apresentou compatibilidade parcial com contribuição crustal; Papanduva apresentou menor compatibilidade com as fontes e condições avaliadas, sugerindo que sua gênese pode envolver composições-fonte e/ou processos petrogenéticos não contemplados pelos modelos testados. Em conjunto, os resultados sustentam um sistema magmático aberto e multietapas, no qual diferenciação máfica, interação crustal, fusão parcial e segregação de líquidos em mush atuaram em proporções variáveis; magmas máficos recorrentes são fonte plausível de massa e calor, embora o orçamento térmico não tenha sido quantificado. O Daly Gap não representa impossibilidade de formação de líquidos intermediários, mas é compatível com sua baixa representação no registro magmático.

As inferências quantitativas finais foram fundamentadas em modelagens termodinâmicas para elementos maiores, fases e cristalinidade e não quantificam elementos-traço nem demonstram o orçamento térmico da fusão crustal. Dentro desses limites, o principal resultado é a rejeição de modelos evolutivos simples e a delimitação de uma evolução transcrustal mais complexa para o CMR.

Referências

ANNEN, Catherine; BLUNDY, JD; SPARKS, RSJ. A gênese de magmas intermediários e silícicos em zonas quentes da crosta profunda. Journal of petrology , v. 47, n. 3, p. 505-539, 2006.

BACHMANN, Olivier; BERGANTZ, George W. Sobre a origem dos riolitos pobres em cristais: extraídos de pastas cristalinas batolíticas. Journal of Petrology , v. 45, n. 8, p. 1565-1582, 2004.

DEPAOLO, Donald J. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. Earth and planetary science letters, v. 53, n. 2, p. 189-202, 1981.

DUFEK, J.; BERGANTZ, GW. Gênese e preservação do magma na crosta inferior: uma estrutura estocástica para a avaliação da interação basalto-crosta. Journal of Petrology , v. 46, n. 11, p. 2167-2195, 2005.

GUALDA, Guilherme AR et al. Rhyolite-MELTS: a modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems. Journal of Petrology, v. 53, n. 5, p. 875-890, 2012.

HUPPERT, HERBERT E.; SPARKS, R. STEPHEN J. The generation of granitic magmas by intrusion of basalt into continental crust. Journal of Petrology, v. 29, n. 3, p. 599-624, 1988.

LE BAS, M. J.; LE MAITRE, R. W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology, v. 27, n. 3, p. 745–750, 1986. DOI: 10.1093/petrology/27.3.745.

LINO, Lucas Martins et al. Decifrando a interação entre a termodinâmica do magma e o estado térmico da litosfera como uma possível explicação para a origem da Lacuna de Daly. Earth and Planetary Science Letters , v. 648, p. 119090, 2024.

DA SILVA, Genilson Ribeiro. Petrogênese das rochas vulcânicas do Complexo Morro Redondo (PR-SC), Província Graciosa, Sul do Brasil. 2021. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

VILALVA, Frederico Castro Jobim; SIMONETTI, Antonio; VLACH, Silvio Roberto Farias. Insights on the origin of the Graciosa A-type granites and syenites (Southern

Brazil) from zircon U-Pb geochronology, chemistry, and Hf and O isotope compositions. Lithos, v. 340, p. 20-33, 2019.

VILALVA, Frederico CJ; VLACH, Silvio RF. Geologia, petrografia e geoquímica dos granitos tipo A do Complexo Morro Redondo (PR-SC), sul do Brasil, Província Graciosa. Anais da Academia Brasileira de Ciências , v. 1, pág. 85-116, 2014.

CÓDIGO: ET1168

AUTOR: GUILHERME AUGUSTO PONDOFE SANTANA

ORIENTADOR: AUGUSTO JOSE VENANCIO NETO

TÍTULO: Multi-conectividade segura em ambientes IoT: overlay VxLAN com isolamento por VNI para orquestração automatizada de slices de rede 5G na plataforma MAESTRO.

Resumo

Ambientes de Internet das Coisas operam sobre substratos de rede heterogêneos, nos quais a conectividade entre os elementos de um serviço precisa sobreviver à troca do meio de transporte sem perda de isolamento. Este trabalho investiga redes de sobreposição (overlay) como mecanismo de multi-conectividade e de segmentação em ambientes IoT, por meio da implementação de túneis VXLAN (RFC 7348) no MAESTRO, orquestrador de slices de rede 5G desenvolvido na UFRN. Foram implementados quatro componentes de comissionamento em Ansible e dois modelos de slice que estabelecem automaticamente um domínio de camada 2, com identificador de segmento (VNI) parametrizável, validação preventiva de colisões e ancoragem do túnel como porta da ponte Docker do núcleo 5G. A abordagem substitui a solução anterior baseada em macvlan, que exigia adjacência de camada 2 entre os nós e endereçamento na rede física do provedor. A avaliação, fim a fim até um equipamento de usuário sobre a rede 5G, não detectou degradação atribuível à sobreposição em vazão (0,58%) nem em latência (0,15 ms), ambas sem significância estatística, enquanto o tempo de comissionamento caiu 40,8%. Captura de tráfego no substrato confirmou que o VXLAN provê segmentação mas não confidencialidade, expondo endereçamento interno, portas e identificador de segmento, o que delimita o alcance da solução e fundamenta uma camada ciptográfica em trabalhos futuros.

Palavras-chave: Internet das Coisas. VxLAN. Fatiamento de rede. Overlay. 5G.

TITLE: Secure multi-connectivity in IoT environments: VxLAN overlay with VNI-based isolation for automated orchestration of 5G network slices on MAESTRO plataform.

Abstract

Internet of Things environments run over heterogeneous network substrates, in which connectivity among the elements of a service must survive changes of transport medium without loss of isolation. This work investigates overlay networks as a mechanism for multi-connectivity and segmentation in IoT environments, through the implementation of VXLAN tunnels (RFC 7348) in MAESTRO, a 5G network slice orchestrator developed at UFRN. Four Ansible commissioning components and two slice templates were implemented, automatically establishing a layer 2 domain over an arbitrary IP substrate, with a parameterizable segment identifier (VNI), preventive validation of VNI and subnet collision, and anchoring of the tunnel as a port of the Docker bridge of the 5G core. The approach replaces the previous macvlan-based solution, which required layer 2 adjacency between nodes and addressing on the provider physical network. The evaluation, carried out end to end to a user equipment over the 5G network, detected no degradation attributable to the overlay in throughput (0.58%) or latency (0.15 ms), both statistically non-significant, while commissioning time fell by 40.8%. Packet capture on the substrate confirmed that VXLAN provides segmentation but not confidentiality, exposing internal addressing, ports and segment identifier, which bounds the scope of the solution and motivates a cryptographic layer in future work.

Keywords: Internet of Things. VXLAN. Network slicing. Overlay. 5G.

Introdução

A Internet das Coisas consolidou-se como camada de instrumentação de setores críticos da economia. Sua característica estrutural não é o número de dispositivos, mas a heterogeneidade do substrato que os conecta: um mesmo serviço pode atravessar Wi-Fi, LTE, 5G, enlaces cabeados e concentradores LoRaWAN antes de alcançar a aplicação. Em cenários industriais e de monitoramento remoto, a intermitência de um desses enlaces ou a falha de segmentação entre domínios compromete tanto a continuidade do serviço quanto a integridade dos dados.

A multi-conectividade — o uso simultâneo ou alternado de múltiplas interfaces de comunicação — responde à primeira parte do problema, oferecendo resiliência e disponibilidade contínua. Ela desloca, contudo, a dificuldade para a camada de rede: se o caminho físico pode mudar, a conectividade lógica do serviço não pode depender da topologia física. Um serviço que só funciona enquanto seus componentes permanecem no mesmo domínio de camada 2 não é, na prática, multi-conectado; é apenas tolerante a falhas dentro de um único segmento.

As redes 5G respondem em parte a essa questão pelo fatiamento de rede (network slicing), que permite instanciar sobre uma infraestrutura física compartilhada múltiplas redes lógicas com isolamento e desempenho próprios. A arquitetura de gerência e orquestração padronizada pelo ETSI (NFV MANO) descreve como esses slices devem ser provisionados de forma automatizada. Persiste, entretanto, uma lacuna recorrente nos ambientes experimentais: a conectividade entre os nós que hospedam as funções de

rede de um slice costuma ser realizada por mecanismos presos à topologia física, como VLAN ou interfaces macvlan, nos quais os contêineres recebem endereços da própria rede do provedor e exigem adjacência de camada 2 entre os nós. Esses mecanismos falham exatamente na condição que caracteriza o ambiente IoT: nós distribuídos, alcançáveis por caminhos IP distintos e possivelmente por meios de acesso diferentes.

A tecnologia VXLAN (Virtual eXtensible Local Area Network), especificada na RFC 7348, oferece uma resposta direta a essa lacuna. Ao encapsular quadros Ethernet em datagramas UDP, ela reconstrói um domínio de camada 2 sobre qualquer substrato capaz de transportar pacotes IP, tornando a rede do serviço independente do meio de transporte subjacente. Seu identificador de segmento de 24 bits (VNI) amplia o espaço de segmentação de 4.094 para mais de 16 milhões de domínios isolados, permitindo que slices concorrentes compartilhem a mesma infraestrutura sem contato entre si.

Este trabalho tem como objetivo implementar e avaliar um mecanismo automatizado de sobreposição VXLAN no MAESTRO, plataforma de orquestração de slices de rede 5G desenvolvida na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tratando o overlay como habilitador de multi-conectividade e de segmentação em ambientes heterogêneos. As contribuições são: (i) quatro componentes de comissionamento em Ansible que estabelecem e removem túneis VXLAN; (ii) dois modelos de slice fim a fim que integram núcleo 5G e rede de acesso por rádio sobre o overlay; (iii) a parametrização do identificador de segmento e da sub-rede do slice, com validação preventiva de colisão; (iv) a ancoragem do túnel diretamente como porta da ponte de camada 2 do núcleo, dispensando roteamento adicional; e (v) a avaliação experimental, fim a fim sobre a rede 5G, do custo desse encapsulamento em vazão, latência e tempo de provisionamento.

Delimita-se, desde já, o alcance da proposta. O trabalho trata da dimensão de segmentação e isolamento da segurança de rede, não da confidencialidade: o VXLAN não cifra nem autentica o tráfego encapsulado, limitação registrada na RFC 7348; captura no substrato confirmou a ausência de cifra. A gestão de chaves criptográficas e a autenticação distribuída, previstas no escopo mais amplo do projeto, são discutidas como desdobramento fundamentado nos resultados obtidos.

Metodologia

Plataforma base. O MAESTRO é uma plataforma de gerência e orquestração (MANO) de slices de rede 5G desenvolvida na UFRN, composta por um serviço de provisionamento em Python/Flask, um catálogo de modelos em FastAPI, banco PostgreSQL e um repositório de artefatos de configuração. O provisionamento executa playbooks Ansible parametrizados, com acesso aos nós por SSH. Cada componente é descrito por um par de playbooks, up.yml e down.yml, que chamam os arquivos de configuração corretos, e cada modelo de slice declara os componentes instalados nos papéis core-cloud e edge-cloud.

Materiais. A bancada é composta por nós com Ubuntu Server, Docker e Ansible, interligados por rede IP. Empregaram-se duas pilhas de funções de rede: OpenAirInterface (Core 5G e BBU) e Open5GS com srsRAN Project release_25_04, com rádio USRP B210 na banda n78 e 106 PRB. Como carga de aplicação sobre o slice, utilizou-se um servidor de vídeo 4K em DASH (sequência Big Buck Bunny, 2160p60), representativo de serviços IIoT intensivos em banda, como inspeção visual remota e monitoramento de câmeras de segurança. O equipamento de usuário foi um aparelho celular com 5G executando o receptor de medição. As ferramentas foram iperf3, ping, tcpdump e o utilitário tc, do ambiente Linux.

Cenários implementados. Foram construídos dois cenários fim a fim. No primeiro, núcleo OpenAirInterface no nó core-cloud e BBU no nó edge-cloud. No segundo, núcleo Open5GS no core-cloud e srsRAN no edge-cloud. Em ambos, os dois nós são conectados exclusivamente por um túnel VXLAN, sem qualquer exigência de adjacência de camada 2 entre eles. A avaliação empírica recaiu sobre o segundo cenário, único com equipamento de usuário disponível para as medições; o primeiro é relatado apenas quanto à implementação.

Mecanismo de sobreposição. O túnel é criado com iproute2, sobre a porta UDP 8472, padrão histórico do VXLAN no Linux, distinta da 4789 da IANA. A contribuição central está no tratamento assimétrico das pontas. No Core, a interface VXLAN não recebe endereço IP: é anexada como porta de camada 2 da ponte Docker do slice, cujo nome é descoberto em tempo de execução a partir do identificador da rede Docker; contêineres e nó remoto passam a compartilhar o mesmo domínio de difusão, sem rota adicional. Na RAN, a interface recebe endereço na mesma sub-rede e torna-se participante direto do slice.

Parametrização e validação preventiva. Dois parâmetros são expostos na interface web: a sub-rede do slice (três primeiros octetos) e o identificador de segmento VNI, na faixa de 1 a 16.777.215. Ambos alimentam o túnel, a rede Docker (slice-net-N, sub-rede TUNNEL-IP.0/24) e os endereços fixos das funções de rede. Antes de qualquer alteração de estado, o playbook valida o formato da sub-rede por expressão regular e verifica se a faixa e o VNI já estão em uso, interrompendo a execução com mensagem explícita em caso de conflito. Configuram-se ainda o encaminhamento IP, a liberação da porta UDP do túnel e das cadeias do Docker, e a tradução de endereços para saída à internet.

Reversibilidade. O descomissionamento remove a interface do túnel, as regras de filtragem e as disciplinas de fila. Como esses parâmetros não são reinformados na remoção, a carga útil da requisição de criação é persistida em banco e recuperada nesse momento, garantindo que o slice seja desfeito com os mesmos identificadores com que foi criado.

Protocolo de avaliação. As medições foram realizadas sobre o cenário Open5GS com srsRAN, em duas configurações idênticas exceto pelo modo de conectividade entre os nós — macvlan, na linha de base, e a sobreposição VXLAN implementada. Todos os ensaios são fim a fim: o gerador de tráfego executa no núcleo e o receptor em um equipamento de usuário real conectado à rede 5G, de modo que a métrica observada é a experiência da aplicação, e não o desempenho isolado do enlace de transporte. Foram realizados três ensaios: vazão TCP com iperf3, em cinco execuções de 120 segundos

por configuração, registrando-se a série por segundo e as retransmissões; latência de ida e volta, com cinco séries de 120 sondas ICMP por configuração, registrando-se média, dispersão, percentis e perda; e tempo de comissionamento e descomissionamento do núcleo, extraído dos registros de data e hora que os próprios playbooks gravam no início e no fim de cada etapa.

Validação funcional e inspeção de segurança. O tráfego do slice foi capturado com tcpdump em duas posições: na interface do substrato, filtrando a porta UDP do túnel, e na própria interface de sobreposição. A primeira posição permite observar o encapsulamento e o que dele é legível a um terceiro; a segunda confirma que o tráfego do slice percorre de fato o túnel. Por serem de sessão e de par de nós distintos, essas capturas são relatadas como validação qualitativa, sem composição com o conjunto de medidas de desempenho.

Tratamento estatístico. Por serem amostras pequenas, de distribuição não assumida como normal, adotaram-se métodos não paramétricos: teste de permutação exato sobre todas as partições possíveis das dez execuções, para as médias por execução, e teste de Kolmogorov-Smirnov de duas amostras, para as distribuições agregadas. As amostras por segundo do teste de vazão foram tratadas como autocorrelacionadas e não usadas como observações independentes. Calculou-se ainda a menor diferença detectável pelo desenho experimental, para delimitar o que a amostra permite afirmar. Como métrica de esforço, extraíram-se do repositório arquivos, linhas e commits da implementação.

Resultados e Discussões

A. Síntese da implementação

A implementação resultou em quatro componentes de comissionamento e dois modelos de slice fim a fim, totalizando 51 arquivos de configuração e 845 linhas de playbook Ansible em 79 tarefas. Os componentes cobrem duas pilhas: núcleo e BBU do OpenAirInterface, e núcleo Open5GS com rede de acesso srsRAN; a avaliação empírica, relatada na seção 7, cobre o segundo cenário. Os resultados vêm a seguir em duas partes: as propriedades arquiteturais obtidas com a sobreposição e a avaliação de seu custo.

B. Sobreposição de camada 2 sobre substrato IP arbitrário

O resultado central é a dissociação entre a topologia lógica do slice e a topologia física da infraestrutura. Antes da intervenção, a conectividade era realizada por interfaces macvlan, nas quais cada contêiner recebe endereço da rede física do provedor e se comporta como um host adicional daquele domínio de difusão. Esse modo impõe uma pré-condição rígida, explícita no próprio código de validação da versão anterior: o playbook consulta a tabela de rotas do host e aborta caso a sub-rede informada não

exista na rede física. Em outras palavras, o slice só podia ser instanciado entre nós que já compartilhassem o mesmo segmento de camada 2.

O túnel VXLAN encapsula quadros Ethernet em datagramas UDP e reconstrói o domínio de difusão sobre qualquer caminho capaz de transportar pacotes IP entre as duas pontas. A validação foi correspondentemente invertida: o playbook agora aborta caso a faixa informada já exista em alguma interface do host, pois a sub-rede passou a pertencer ao espaço de endereçamento próprio do slice, e não ao do provedor. Essa inversão, aparentemente pequena, sintetiza a mudança conceitual: o endereçamento deixa de ser uma propriedade herdada da infraestrutura e passa a ser um atributo declarado do serviço, distinção que a própria interface de provisionamento expõe ao operador (Figura 2).

Essa independência foi verificada empiricamente. Em captura de tráfego, sobre um par de nós distinto do empregado nas medições de desempenho, os dois extremos do túnel encontravam-se em redes roteadas distintas — 192.168.160.0/24 e 172.31.0.0/24 (Figura 4) — e ainda assim transportavam um slice cujo endereçamento interno era 10.20.30.0/24, com núcleo e rede de acesso partilhando o mesmo domínio de difusão. Uma captura complementar, tomada diretamente na interface do túnel, exibiu o mesmo tráfego já desencapsulado, confirmando que o caminho efetivamente percorrido pelo slice é o da sobreposição, e não uma rota alternativa do substrato. Nenhuma das duas condições seria satisfeita pelo modo macvlan, que exige que os contêineres pertençam ao domínio de camada 2 da própria interface física.

O elemento de projeto que viabiliza esse comportamento é o tratamento assimétrico das duas extremidades do túnel (Figura 1). Dispensam-se rotas estáticas, redirecionamento de portas e tradução de endereços entre as pontas: o núcleo 5G torna-se alcançável pelo nó de rádio como se ambos estivessem no mesmo comutador, independentemente de quantos saltos IP os separem.

Essa propriedade sustenta a leitura do trabalho sob a ótica da multi-conectividade. A literatura da área trata predominantemente da camada de acesso — agregação de portadoras, conectividade dupla, seleção de interface. O que se observa aqui é a condição complementar para que essa multi-conectividade seja útil: se o serviço pode ser transportado por caminhos distintos, sua rede lógica não pode estar amarrada a nenhum deles. Um serviço IoT cujos componentes só se enxergam enquanto compartilham o mesmo domínio de difusão não sobrevive a uma troca de meio de acesso, ainda que a camada física ofereça caminhos redundantes. Ao construir a rede do slice sobre UDP/IP, a sobreposição torna o serviço independente do substrato, requisito coerente com ambientes que combinam Wi-Fi, celular e enlaces cabeados. O Quadro 1 sintetiza a comparação entre os dois modos.

C. Isolamento por identificador de segmento e validação preventiva

O segundo resultado é a segmentação entre slices concorrentes. Cada slice recebe um identificador de segmento (VNI) de 24 bits, exposto ao usuário na interface web e restrito à faixa de 1 a 16.777.215. Esse identificador é propagado de forma consistente por toda a cadeia de provisionamento: nomeia a interface do túnel, define a rede Docker

do slice e é gravado na carga útil persistida da requisição. Quadros pertencentes a segmentos distintos, ainda que trafeguem pela mesma interface física e entre os mesmos hosts, são entregues a domínios de difusão diferentes.

A relevância desse espaço de identificação para ambientes IoT é de escala. O mecanismo tradicional de segmentação em camada 2, por etiquetas VLAN de 12 bits, oferece 4.094 domínios utilizáveis — limite restritivo em infraestruturas com muitos inquilinos, e motivação declarada na RFC 7348 para a criação do VXLAN. A ampliação para mais de dezesseis milhões de segmentos remove esse teto no horizonte de qualquer implantação realista de cidade inteligente ou parque industrial, em que cada domínio de aplicação — telemetria, controle, videomonitoramento, manutenção — pode ocupar seu próprio slice isolado.

Todas as verificações de conflito são executadas antes de qualquer alteração de estado: valida-se o formato da sub-rede por expressão regular, verifica-se a disponibilidade da faixa nas interfaces do host e consulta-se a existência prévia do VNI, interrompendo a execução com mensagem explícita em caso de colisão. Essa disciplina evita a falha mais custosa em provisionamento automatizado — o estado parcialmente aplicado, em que parte dos componentes foi instalada antes da detecção do conflito. A prática converge com o princípio de verificação antecipada da literatura de infraestrutura como código, aqui aplicado a um recurso pouco tratado nesse corpo de trabalho: o espaço de identificadores de rede.

A verificação empírica do isolamento entre slices concorrentes — instanciação simultânea de dois segmentos com identificadores distintos sobre os mesmos hospedeiros, com captura cruzada de tráfego — não foi realizada nesta etapa, e fica registrada como lacuna da avaliação. O isolamento aqui reportado é, portanto, propriedade de projeto derivada da semântica de separação por VNI especificada na RFC 7348, e não resultado medido.

D. Parametrização, simplificação e evolução do projeto

O terceiro resultado diz respeito à qualidade da solução como artefato de software. A primeira versão funcional exigia dois parâmetros de endereçamento distintos do operador — a faixa base da rede de contêineres e o endereço do túnel — além de atribuir explicitamente endereço à interface de sobreposição no lado do núcleo. A refatoração subsequente consolidou ambos em um único parâmetro e eliminou o endereçamento da interface do Core em favor da ancoragem direta na ponte. A superfície de configuração e a quantidade de código diminuíram juntas, o que corrobora uma observação recorrente na literatura de automação de infraestrutura: parâmetros redundantes são fonte de erro operacional antes de serem fonte de flexibilidade.

Uma segunda evolução foi a substituição da descoberta dinâmica de endereços. No modo macvlan, o playbook varria com sondas ICMP uma faixa da rede física para identificar endereços não utilizados — procedimento suscetível a condições de corrida e capaz de produzir resultados falsos quando hosts legítimos não respondem a ICMP. Na sobreposição, como o espaço de endereçamento pertence ao slice, os endereços passaram a ser atribuídos deterministicamente a partir do parâmetro único informado.

Eliminou-se tanto a fonte de não determinismo quanto o tempo de varredura do caminho crítico do provisionamento, efeito quantificado na seção G.3.

E. Reversibilidade do ciclo de vida

O quarto resultado é a simetria entre comissionamento e descomissionamento. Cada componente implementa a remoção da interface do túnel, das regras de filtragem inseridas e das disciplinas de fila aplicadas. Um problema não trivial surgiu nesse ponto: os parâmetros de sobreposição são informados apenas no ato da criação, e a requisição de remoção não os transporta — sem eles, a rotina não teria como identificar qual interface destruir. A solução foi persistir a carga útil da requisição de criação no banco e recuperá-la na remoção, garantindo que o slice seja desfeito com os mesmos identificadores com que foi criado. O tratamento de erros é tolerante, prosseguindo diante de recursos já removidos, de modo que uma remoção parcial anterior não impeça a limpeza completa — idempotência desejável em orquestradores.

Essa reversibilidade importa em ambientes IoT com slices de vida curta: recursos não recuperados acumulam-se como identificadores órfãos e sub-redes bloqueadas, degradando progressivamente a capacidade de provisionamento da infraestrutura.

F. Controle de tráfego por slice

Foi incorporado ao ciclo de vida o condicionamento de tráfego por slice, com disciplina de fila hierárquica no sentido de descida e policiamento de ingresso no sentido de subida, ambos aplicados de forma opcional a partir de limites declarados no momento do provisionamento e removidos no descomissionamento. Esse mecanismo aproxima a implementação da noção de slice como unidade de garantia de desempenho, e não apenas de isolamento de endereçamento — a literatura descreve o isolamento em três dimensões: de tráfego, de desempenho e de gerência. A implementação cobre a primeira plenamente e a segunda de modo parcial, por limitação de taxa, sem garantias de latência.

G. Avaliação empírica

A avaliação comparou duas configurações idênticas do cenário Open5GS com srsRAN, diferindo apenas no modo de conectividade entre os nós: a solução anterior por macvlan e a sobreposição VXLAN implementada. As medições são fim a fim, do núcleo até um equipamento de usuário real conectado à rede 5G, de modo que o que se observa é a experiência efetiva da aplicação, e não o desempenho isolado do enlace de transporte. Cada configuração recebeu cinco execuções de 120 segundos de tráfego TCP e cinco séries de 120 sondas ICMP.

1) Vazão

As cinco execuções de cada configuração estão na Tabela 1 e resumidas no Gráfico 1. A diferença entre as médias é de 0,54 Mbit/s, ou 0,58% a menos com a sobreposição, e um teste de permutação exato sobre as 252 partições possíveis das dez execuções não rejeita a igualdade (p = 0,96). Descartados os vinte segundos iniciais de cada execução, para eliminar o crescimento da janela de congestionamento do TCP, as médias em regime permanente são de 97,85 e 97,20 Mbit/s — diferença de 0,67%.

A interpretação exige cuidado. A sobrecarga teórica do encapsulamento é de 50 bytes por quadro, 3,33% da capacidade útil para quadros de 1.500 bytes, ou cerca de 3,1 Mbit/s no patamar medido. Com cinco execuções e desvio padrão de 5,7 Mbit/s entre elas, a menor diferença que este desenho conseguiria distinguir do ruído é da ordem de 10 Mbit/s. Mesmo que a sobrecarga teórica estivesse integralmente presente, o experimento não teria resolução para detectá-la: não há contradição entre a previsão analítica e a ausência de diferença estatística, mas um limite de sensibilidade que precisa ser declarado.

Há ainda uma razão física para que a sobrecarga não se manifeste no nível da aplicação. O gargalo do caminho é o enlace de rádio, cujo pico observado por intervalo de um segundo foi de 124 Mbit/s, enquanto o transporte entre os nós, onde o encapsulamento atua, opera com folga de uma ordem de grandeza — os 3,33% consomem capacidade de um trecho que não é escasso. A afirmação que os dados sustentam é precisa e suficiente para o propósito do trabalho: sob condições limitadas pelo rádio, a sobreposição não degrada perceptivelmente a vazão da aplicação.

2) Latência

A Tabela 2 reúne as estatísticas de latência e o Gráfico 2 mostra a distribuição acumulada das sondas. A média passou de 27,05 para 27,20 milissegundos: acréscimo de 0,15 milissegundo, ou 0,56%, sem significância estatística (p = 0,53). O teste de Kolmogorov-Smirnov sobre as 1.200 sondas agregadas não distingue as duas distribuições (D = 0,030; p = 0,95), e não houve perda de pacotes em nenhuma das dez séries.

O resultado é coerente com a natureza do custo introduzido: o encapsulamento acrescenta processamento de ordem submilissegundo, enquanto a variabilidade do agendamento do rádio produz desvio padrão de cerca de 6 milissegundos no tempo de ida e volta — quarenta vezes maior. Registre-se, contudo, o comportamento da cauda: a fração de sondas acima de 35 milissegundos passou de 8,2% para 11,2%, e os percentis 90, 95 e 99 são consistentemente 0,8 a 0,9 milissegundo mais altos. O deslocamento é pequeno e não isolável do ruído com esta amostra, mas sua consistência ao longo de toda a cauda sugere que uma avaliação dirigida, com mais amostras, seria capaz de quantificá-lo.

3) Tempo de provisionamento

Este é o resultado mais nítido da avaliação, e o único em que a diferença excede claramente a variabilidade observada (Tabela 3): 24,5 segundos no modo anterior contra 14,5 segundos com a sobreposição, uma redução média de 40,8%.

Essa redução ocorre porque, no modo macvlan, o playbook descobre endereços livres na rede do provedor sondando dez endereços com uma requisição ICMP de tempo limite de um segundo cada; um endereço efetivamente livre não responde e consome o limite integral, de modo que a descoberta custa cerca de dez segundos de espera pura. A diferença medida entre os dois modos foi de exatamente 10,0 segundos — explicação causal confirmada pela medição, e não correlação observada.

O achado inverte a expectativa intuitiva: a sobreposição introduz custo no plano de dados e o remove no plano de controle. Por possuir seu próprio espaço de endereçamento, o slice dispensa a negociação com a rede alheia e atribui endereços deterministicamente. A redução não é efeito do VXLAN enquanto protocolo, mas da mudança de propriedade do espaço de endereçamento que ele viabiliza. Em ambientes IoT com slices de vida curta, provisionados e removidos com frequência, é essa dimensão que domina o custo operacional. O descomissionamento ficou um segundo mais lento, compatível com a tarefa adicional de remover a interface de túnel e as regras associadas, custo real, pequeno e explicável.

4) Alcance estatístico da avaliação

Três ressalvas delimitam as conclusões. O número de repetições — cinco por configuração para vazão e latência, cinco para provisionamento — sustenta a detecção de efeitos grandes, como o do provisionamento, mas não de poucos pontos percentuais. As amostras por segundo do teste de vazão não são observações independentes, por serem autocorrelacionadas dentro de cada execução; por isso os testes foram aplicados às médias por execução, ainda que isso reduza o poder estatístico. Por fim, as sessões ocorreram em horários distintos e cada configuração teve uma execução visivelmente degradada — 84,2 e 78,8 Mbit/s —, indicando variação não controlada das condições de rádio.

H. Segmentação não é confidencialidade

Resta a questão central para o tema de segurança do projeto, e sobre ela a mesma campanha de capturas produziu evidência direta. Observando-se a interface do substrato enquanto o slice operava (Figura 3), os datagramas do túnel apresentam-se como tráfego UDP na porta 8472 entre os dois nós, e o analisador decodifica o pacote interno sem qualquer chave: tornam-se visíveis os endereços das funções de rede dentro do slice, o protocolo e as portas de transporte — inclusive a associação SCTP na porta 38412, que é a interface N2 entre a rede de acesso e a função de mobilidade —, as trocas periódicas de manutenção dessa associação, e o próprio identificador de segmento, transportado em claro no cabeçalho de encapsulamento. Os pacotes ICMP internos aparecem com identificadores, números de sequência e tamanhos.

Cabe um esclarecimento de leitura: o analisador rotula o encapsulamento como OTV, e não como VXLAN, por herança histórica da porta 8472, compartilhada pelos dois protocolos, e o campo exibido como instância corresponde ao identificador de segmento.

O que a captura demonstra é a exposição integral de cabeçalhos e metadados: topologia interna do slice, protocolos, portas, identificador de segmento, periodicidade e volume do tráfego. Não foi coletada evidência quanto ao conteúdo de aplicação, o que exigiria inspeção do corpo dos pacotes; a afirmação sustentada pelos dados restringe-se, portanto, ao nível de cabeçalho e metadado — o que já basta para caracterizar o problema, pois entrega a um observador qualquer do caminho a estrutura interna da rede do slice e o funcionamento de seu plano de controle.

O resultado confirma o que a RFC 7348 registra em suas considerações de segurança: o VXLAN não provê autenticação de origem nem cifra do conteúdo transportado, e a proteção do tráfego encapsulado depende de mecanismos externos ao protocolo. A sobreposição implementada entrega segmentação — separação lógica entre domínios — e não confidencialidade: um observador não consegue injetar tráfego em um segmento por engano de configuração, mas enxerga o que trafega por ele.

Há um agravante próprio do contexto 5G. A interface N2, observada em claro na captura, é uma das que a especificação de segurança do sistema 5G determina proteger quando o transporte não é confiável. A consequência para o objetivo de multi-conectividade segura é delimitável. Enquanto o substrato for uma rede institucional controlada, o modelo de ameaça pode ser considerado aceitável. No cenário-alvo do projeto, porém, em que o substrato pode incluir enlaces celulares de terceiros, redes sem fio compartilhadas ou trechos de internet pública, a ausência de cifra torna-se incompatível com os requisitos de integridade que motivam a pesquisa. A literatura de segurança de fatiamento de rede converge nesse ponto: a segurança do transporte não deve ser inferida da propriedade do meio, mas garantida criptograficamente fim a fim.

Essa constatação fundamenta a direção do trabalho subsequente: introduzir uma camada criptográfica sob o túnel. Duas alternativas se apresentam. A primeira é o IPsec em modo de transporte sobre os datagramas do túnel, padronizado e amplamente auditado, ao custo de complexidade de configuração e de gestão de associações de segurança. A segunda é um túnel criptográfico de projeto mais simples, como o WireGuard, cuja superfície reduzida de configuração o torna atraente para automação — que é o eixo desta plataforma. Em ambos os casos, o problema deslocado é o da gestão de chaves: distribuir e rotacionar material criptográfico por slice, no momento do provisionamento, passa a ser responsabilidade do orquestrador, item que conecta este trabalho ao objetivo de gestão de chaves e autenticação distribuída previsto no projeto de pesquisa.

Conclusão

Este trabalho implementou e avaliou um mecanismo automatizado de sobreposição VXLAN em uma plataforma de orquestração de slices de rede 5G, tomando o overlay

como habilitador de multi-conectividade e de segmentação em ambientes heterogêneos de Internet das Coisas.

O principal resultado é arquitetural: a conectividade de um slice deixou de depender da topologia física. A solução anterior, por macvlan, exigia que os nós compartilhassem o mesmo domínio de camada 2 e que a sub-rede do slice existisse na rede do provedor; a implementada exige apenas alcançabilidade IP entre as pontas, reconstruindo o domínio de difusão sobre qualquer caminho disponível. Essa inversão de dependência é a condição de rede para que a multi-conectividade seja aproveitável: se os caminhos físicos podem mudar, a rede lógica do serviço não pode estar presa a nenhum deles. Somam-se a ampliação do espaço de isolamento de 4.094 para mais de dezesseis milhões de domínios, a validação preventiva de colisões e a redução de dois para um dos parâmetros de endereçamento exigidos do operador.

A avaliação empírica, conduzida fim a fim até um equipamento de usuário sobre a rede 5G, não detectou degradação atribuível à sobreposição: a vazão média variou 0,58% e a latência média, 0,15 milissegundo, ambas sem significância estatística, sem perda em 1.200 sondas. Cabe a ressalva de que o desenho experimental, com cinco execuções por configuração, só distinguiria diferenças da ordem de 10 Mbit/s — acima da sobrecarga teórica de 3,1 Mbit/s — e de que o gargalo do caminho é o enlace de rádio, não o transporte onde o encapsulamento atua. Sustenta-se, portanto, que sob condições limitadas pelo rádio a sobreposição não degrada perceptivelmente a aplicação, e não que ela seja gratuita.

O resultado mais nítido veio do plano de controle, em sentido oposto ao esperado: o comissionamento ficou 40,8% mais rápido, caindo de 24,5 para 14,5 segundos. Uma vez que, possuir o próprio espaço de endereçamento permitiu substituir a sondagem de descoberta de ips livres por atribuição determinística.

A principal conclusão negativa é que segmentação não equivale a confidencialidade. Captura de tráfego no substrato mostrou o pacote interno sendo decodificado sem chave alguma: endereços das funções de rede, portas, identificador de segmento e a associação SCTP da interface N2, com suas trocas de manutenção, ficam expostos a qualquer observador do caminho. A solução é adequada a substratos institucionais controlados, mas insuficiente para cenários reais em que a confidencialidade seja inegociável.

Recomenda-se, como continuidade: introduzir uma camada criptográfica sob o túnel, comparando IPsec e WireGuard; centralizar no orquestrador a gestão de identificadores e de chaves; ajustar automaticamente a unidade máxima de transmissão, reduzida em 50 bytes pelo encapsulamento; e estender a avaliação a cenários em que o transporte seja o gargalo e a substratos com múltiplos caminhos.

Referências

3GPP. TS 23.501: System architecture for the 5G System (5GS). Sophia Antipolis: 3rd Generation Partnership Project, 2023.

3GPP. TS 33.501: Security architecture and procedures for 5G System. Sophia Antipolis: 3rd Generation Partnership Project, 2023.

AL-FUQAHA, A. et al. Internet of Things: a survey on enabling technologies, protocols, and applications. IEEE Communications Surveys & Tutorials, v. 17, n. 4, p. 2347-2376, 2015.

ATZORI, L.; IERA, A.; MORABITO, G. The Internet of Things: a survey. Computer Networks, v. 54, n. 15, p. 2787-2805, 2010.

CUNHA, V. A. et al. Network slicing security: challenges and directions. Internet Technology Letters, v. 2, n. 5, e125, 2019.

DONENFELD, J. A. WireGuard: next generation kernel network tunnel. In: NETWORK AND DISTRIBUTED SYSTEM SECURITY SYMPOSIUM, 2017, San Diego. Proceedings [...]. Reston: Internet Society, 2017.

ETSI. GS NFV-MAN 001 V1.1.1: Network Functions Virtualisation (NFV); Management and Orchestration. Sophia Antipolis: European Telecommunications Standards Institute, 2014.

FOUKAS, X. et al. Network slicing in 5G: survey and challenges. IEEE Communications Magazine, v. 55, n. 5, p. 94-100, 2017.

GROSS, J.; GANGA, I.; SRIDHAR, T. RFC 8926: Geneve — Generic Network Virtualization Encapsulation. Fremont: Internet Engineering Task Force, 2020.

IEEE. IEEE Std 802.1Q-2018: IEEE Standard for Local and Metropolitan Area Networks — Bridges and Bridged Networks. Piscataway: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2018.

KENT, S.; SEO, K. RFC 4301: Security Architecture for the Internet Protocol. Fremont: Internet Engineering Task Force, 2005.

MAHALINGAM, M. et al. RFC 7348: Virtual eXtensible Local Area Network (VXLAN) — a framework for overlaying virtualized layer 2 networks over layer 3 networks. Fremont: Internet Engineering Task Force, 2014.

MORRIS, K. Infrastructure as code: managing servers in the cloud. Sebastopol: O'Reilly Media, 2016.

NGMN ALLIANCE. 5G White Paper. Frankfurt: Next Generation Mobile Networks Alliance, 2015.

ONU. Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Nova York: Organização das Nações Unidas, 2015.

OPEN5GS. Open5GS documentation. 2025. Disponível em: https://open5gs.org/open5gs/docs/. Acesso em: 10/06/2026.

OPENAIRINTERFACE SOFTWARE ALLIANCE. OpenAirInterface 5G RAN project. 2025. Disponível em: https://openairinterface.org/. Acesso em: 10/06/2026.

RED HAT. Ansible documentation. 2025. Disponível em: https://docs.ansible.com/. Acesso em: 23/11/2025.

SISINNI, E. et al. Industrial Internet of Things: challenges, opportunities, and directions. IEEE Transactions on Industrial Informatics, v. 14, n. 11, p. 4724-4734, 2018.

SRSRAN PROJECT. srsRAN Project documentation. 2025. Disponível em: https://docs.srsran.com/. Acesso em: 10/06/2026.

SUER, M.-T. et al. Multi-connectivity as an enabler for reliable low latency communications: an overview. IEEE Communications Surveys & Tutorials, v. 22, n. 1, p. 156-169, 2020.

ZHANG, S. An overview of network slicing for 5G. IEEE Wireless Communications, v. 26, n. 3, p. 111-117, 2019.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Gráfico 1



Gráfico 2



Quadro 1



Tabela 1



Tabela 2



Tabela 3

CÓDIGO: ET1182

AUTOR: LUISA VIEIRA SANTOS

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Desenvolvimento de um dispositivo acessível e de baixo custo para medição de condutividade térmica em sólidos

Resumo

Este trabalho apresenta o projeto, o desenvolvimento e a validação experimental de uma instrumentação de baixo custo voltada para a medição da condutividade térmica de materiais sólidos. O sistema baseia-se na imposição de um gradiente térmico estacionário por meio de blocos coaxiais de alumínio, utilizando uma estrutura mecânica acessível e polímero impresso em 3D. A automação foi implementada utilizando um processador Arduino Nano para o controle térmico e aquisição de dados, integrando-se a uma interface em LabVIEW para o processamento em tempo real com base na Lei de Fourier e na lei de resfriamento de Newton. Para a validação do equipamento, foram realizados ensaios experimentais com amostras de baquelite em diferentes espessuras e de vidro comercial, comparando os resultados obtidos com os valores de referência da literatura. Os testes indicaram um erro global médio de 14,4%, com destaque para o baixo desvio obtido na baquelite de 3,0 mm (5,6%) e no vidro comercial (1,5%). Os resultados demonstram que a instrumentação desenvolvida é precisa, viável e possui elevado valor pedagógico para o ensino de termodinâmica e fenômenos de transporte.

Palavras-chave: Condutividade térmica. Baixo custo. Instrumentação. Arduino. LabVIEW.

TITLE: Development of an accessible and low-cost device for measuring thermal conductivity in solids

Abstract

This work presents the design, development, and experimental validation of low-cost instrumentation aimed at measuring the thermal conductivity of solid materials. The system is based on imposing a steady-state thermal gradient using coaxial aluminum blocks, utilizing an accessible mechanical structure and 3D-printed polymer.

Automation was implemented using an Arduino Nano processor for thermal control and data acquisition, integrating with a LabVIEW interface for real-time processing based on Fourier's Law and Newton's Law of Cooling. To validate the equipment, experimental tests were conducted using bakelite samples of different thicknesses and commercial glass, comparing the obtained results with reference values from the literature. The tests indicated an overall average error of 14.4%, with notable accuracy achieved for the 3.0 mm bakelite (5.6%) and commercial glass (1.5%). The results demonstrate that the developed instrumentation is precise, viable, and holds high pedagogical value for teaching thermodynamics and transport phenomena.

Keywords: Thermal conductivity. Low cost. Instrumentation. Arduino. LabVIEW.

Introdução

A análise experimental dos comportamentos térmicos da matéria apresenta um papel central na pesquisa, envolvendo áreas como spintrônica e conservação de energia, quanto no aprimoramento tecnológico industrial. Dentre as grandezas físicas, a condutividade térmica de materiais sólidos é crucial para a preparação de amostras para análise de fenômenos específicos ou para validação das aplicações em condições reais de uso.

Desse modo, a análise da condutividade térmica é essencial para a enfrentar os desafios tecnológicos da contemporaneidade, desde as transformações inovadoras de energia até a técnicas de resfriamento, tornando-se uma propriedade física amplamente relevante. Nesse contexto, há instrumentos comerciais que cumprem com os requisitos de medição, contudo, muitos laboratórios de pesquisa e instituições acadêmicas enfrentam limitações para obter fomento apropriado para adquirir tais equipamentos. A partir dessa perspectiva, o desenvolvimento de equipamentos de baixo custo, além de produção própria, é uma alternativa relevante para remover estas barreiras sócio-históricas.

O dispositivo para mensuração dessa propriedade térmica, apresentado neste trabalho, é uma alternativa viável e de baixo custo para aplicações práticas em pesquisas e como instrumento pedagógico para estudantes do ensino superior e do ensino técnico de nível médio. Ao unir a prática experimental a conceitos fundamentais da termodinâmica, aborda elementos fundamentais da grade curricular da graduação de Física e Engenharia. Essa abordagem interdisciplinar oferece aos estudantes uma vivência prática, contrapondo-se à rigidez dos sistemas comerciais fechados e a carência de atividades práticas abertas nos cursos de exatas e tecnológicos.

Para termos técnicos o funcionamento do sistema consiste na criação de um gradiente térmico estável através da amostra, utilizando dois blocos de alumínio coaxiais como fontes térmica e dissipadora. O bloco inferior é aquecido e mantido a uma temperatura constante de 50 0,05 °C, enquanto o bloco superior atua como um dissipador. Chegando ao regime estacionário, a Lei de Fourier da condução modela a transferência de calor. Utilizando componentes eletrônicos comuns e automação via Arduino Nano integrada a uma interface LabVIEW para processamento em tempo real, o dispositivo incorpora sensores NTC para o monitoramento da temperatura ambiente, permitindo a correção de perdas de calor com base na lei de resfriamento de Newton.

Com isso, estamos finalizando um equipamento capaz de aferir essa grandeza física com materiais e técnicas acessíveis para utilizar em nosso laboratório.

Metodologia

Estrutura Física e Montagem

A estrutura do equipamento foi projetada visando o baixo custo e a eficiência térmica. O dispositivo é constituído por uma base de polímero impressa em 3D que sustenta dois blocos cilíndricos de alumínios coaxiais. A amostra do material a ser analisada é posicionada na interface entre esses dois cilindros. Para garantir um contato uniforme com a amostra, a base inferior possui hastes guias que se encaixam na base superior.

Por sua vez, o alumínio foi selecionado por sua alta condutividade térmica e falicidade de usinagem. Os blocos possuem orifícios para inserção dos sensores NTC e uma resistência de aquecimento no bloco inferior. (imagem: esquema dos blocos)

Sistema de Automação

O sistema utiliza um processador Arduino Nano para a obtenção de dados de temperatura e controle do bloco quente, assegurando a estabilidade no setpoint de 50 0,05 °C. Para modelar a transferência de calor através da amostra, o sistema fundamenta-se na Lei de Fourier da condução térmica (eq. 1).

Onde q é a taxa de fluxo de calor através da amostra, Kc é a condutividade térmica, A é a área da seção transversal, e dT/dx é o gradiente térmico ao longo da espessura da amostra.

Para determinar o fluxo de calor q baseia-se no princípio do equilíbrio térmico: a estabilidade da temperatura no bloco frio indica que o calor perdido para o meio equivale ao calor recebido da amostra. Essa perda térmica é modelada pela lei de resfriamento de Newton (eq. 2).

onde Tf é a temperatura do bloco frio, Tamb é a temperatura do ambiente e a e n são parâmetros obtidos por meio de medições de calibração.

Os dados coletados são transmitidos em tempo real por para um computador via string, onde o programa desenvolvido no LabVIEW processa as entradas geométricas da amostra para calcular a condutividade térmica (Kc). (imagem 2: Interface do usuário no labview)

Amostras Utilizadas

Para verificar o desempenho e a precisão do instrumento proposto, foram escolhidas amostras com valores de condutividade térmica conhecidas pela literatura, com diferentes espessuras, conforme detalhado na tabela abaixo.

A baquelite foi selecionada pelo seu baixo custo e propriedades físicas bem definidas, ao proporcionar um comportamento térmico estável e previamente documentado em análises de estado estacionário. Tendo em vista à sua baixa condutividade térmica (0, 23 W/m.K) cria o obstáculo ideal sem bloquear por completo o fluxo de calor, qualquer divergência entre a leitura direta do equipamento e o modelo teórico nos permite quantificar desvios de erros. Por sua vez, o vidro foi selecionado por ser um material isotrópico com propriedades térmicas significativamente estáveis frente a variações de temperatura, sendo, também, uma ótima amostra experimental para verificação da precisão.

Resultados e Discussões

A partir das amostras descritas na seção metodológica, os testes experimentais foram conduzidos utilizando quatro espessuras distintas de baquelite e uma amostra de vidro. O sistema operou de forma integrada com a obtenção dos dados em tempo real via LabVIEW, permitindo analisar a estabilização das temperaturas dos blocos térmicos e o comportamento do fluxo de calor em regime estacionário.

Os valores obtidos experimentalmente (Kobt) foram comparados com os valores presentes na literatura (Klit). Para a baquelite, do qual os valores teóricos na literatura encontram-se na faixa de 0,20 a 0,23 W/m.K, os resultados obtidos apresentam-se coerentes, obteve-se um erro percentual expressivamente baixo de apenas 0,17%, evidenciando a excelente precisão global do sistema para este material. Foi observado que as amostras mais espessas tendem a minimizar o impacto de pequenas imperfeições de contato. Para o vidro comercial, com valor obtido de 0,7878 W/m.K frente à referência de 0,80 W/m.K, alcançou um ótimo resultado com erro de apenas 1,5%.

Detalhamento dos Cálculos de Erro

O erro individual de cada amostra foi calculado em relação ao valor teórico de referência (Klit), utilizando a equação de Erro Percentual (eq.3), sendo calculado para o baquelite (eq.4), para o vidro comercial (eq. 5). Além do cálculo médio dos baquelites (eq. 6) e o cálculo do Erro Global (eq. 7).

Considerando o conjunto de dados, o erro global médio do equipamento apresentou em 14,36%. Os desvios residuais observados em algumas espessuras são característicos da resistência térmica de contato residual nas interfaces (apesar do uso de pasta térmica) e de pequenas perdas térmicas laterais. Contudo, os dados demonstram a capacidade do sistema reproduzir as ordens de grandeza de forma correta e capturar a tendência física da condução térmica, o que valida a eficácia da prototipagem proposta.

Conclusão

Este trabalho apresentou o projeto, o desenvolvimento e a validação experimental de uma instrumentação de baixo custo voltada para a medição da condutividade térmica de materiais sólidos. A integração mecânica com o sistema de automação baseado em Arduino Nano e processamento em tempo real via interface LabVIEW demonstrou boa eficiência. O dispositivo permitiu impor um gradiente térmico estável e modelar a transferência de calor com base na Lei de Fourier e na lei de resfriamento de Newton.

Os ensaios realizados com amostras de baquelite em diferentes espessuras e de vidro comercial revelaram excelente concordância com os valores de referência da literatura. O erro global médio de 14,36% e, em especial, o baixo desvio observado na amostra de vidro (1,5%) e na baquelite de 3,0 mm (5,6%), demonstram que o sistema captura de forma válida a tendência física da condução térmica. Embora tenham ocorrido pequenos desvios decorrentes de resistências térmicas de contato residuais e perdas laterais, os resultados validam a eficácia da prototipagem proposta.

Dessa forma, conclui-se que o equipamento cumpre com os objetivos de acessibilidade e precisão preliminar, superando barreiras financeiras e tecnológicas na obtenção de dados térmicos. Além de sua relevância para a pesquisa de base, a instrumentação destaca-se pelo elevado valor pedagógico, consolidando-se como uma ferramenta viável e interdisciplinar para o ensino superior e técnico nas áreas de Física e Engenharias. Como perspectivas futuras, sugere-se a minimização de resistências de contato, visando elevar o nível de precisão da instrumentação e capacitá-la para mensurar com exatidão materiais com condutividade térmica superior a 1 W/m.K.

Referências

HOROWITZ, Paul; HILL, Winfield. The Art of Electronics. 3. ed. Cambridge University Press, 2015.

HOLMAN, J. P. Transferência de Calor. 8. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2002.

NUSSENZVEIG, Herch Moysés. Curso de física básica: fluidos, oscilações e ondas, calor. São Paulo: Blucher.

Anexos



Imagem 1: Diagrama do circuito eletrônico conectado ao Arduíno



Imagem 2: Interface de usuário no LabVIEW



Tabela 1: Amostras Utilizadas



Eq. 1 Lei de Fourier



Eq. 2 Lei de Resfriamento de Newton



Eq. 3 Cálculo de Erro Percentual



Eq. 4 Exemplo de cálculo (Baquelite 3,0 mm)



Eq. 5 Cálculo do Vidro Comercial 4,6 mm



Eq. 6 Cálculo do Erro Médio da Baquelite (Baseado na média experimental de 0, 2296 W/m.K e Referência de 0, 23 W/m.K)



Eq. 7 Cálculo do Erro Global (Média dos Erros das 5 Amostras)

CÓDIGO: ET1189

AUTOR: JERFESON DA SILVA BESSA

ORIENTADOR: ESTEBAN PEREIRA DA SILVA

TÍTULO: Grau Topológico de Brouwer e Aplicações

Resumo

O Grau de Brouwer é um invariante topológico que, em essência, quantifica o número de vezes que uma função contínua, mapeando regiões de espaços de mesma dimensão, "cobre" um ponto específico em seu contradomínio. Essa contagem leva em consideração quaisquer mudanças de orientação induzidas pela função. O estudo deste tema exige o domínio de diversos tópicos da Álgebra Linear, Topologia e Análise Matemática. Dessa forma, aprofundar-se nele não só consolida os conhecimentos adquiridos ao longo da graduação, mas também abre portas. Isso porque a teoria do Grau de Brouwer é uma ferramenta essencial em várias áreas da Análise Matemática e da Geometria. Dominá-la proporciona ao estudante uma gama maior de possibilidades de atuação em grupos de pesquisa e no desenvolvimento de projetos mais ambiciosos. Além disso, utilizamos o Grau de Brouwer como introdução a uma ferramenta análoga, aplicada fora do contexto dos Espaços Euclidianos e amplamente empregada na pesquisa atual em Equações Diferenciais: o Grau de Leray-Schauder. Essa abordagem não apenas motiva estudos futuros, mas também estimula o engajamento em Programas de Pós-Graduação em Matemática.

Palavras-chave: Grau de Brouwer, Ponto Fixo, Análise Não Linear, Topologia,Existência

TITLE: Brouwer Topological Degree and Applications

Abstract

The Brouwer Degree is a topological invariant that, in essence, quantifies the number of times a continuous function mapping regions of spaces of the same dimension "covers" a specific point in its codomain. This count takes into account any orientation changes induced by the function. The study of this topic requires mastery of various subjects in Linear Algebra, Topology, and Mathematical Analysis. Thus, delving into it not only consolidates knowledge acquired throughout undergraduate studies but also opens doors. This is because the Brouwer Degree theory is an essential tool in several areas of Mathematical Analysis and Geometry. Mastering it provides the student with a broader range of possibilities for involvement in research groups and for developing more ambitious projects. Furthermore, we use the Brouwer Degree as an introduction to an analogous tool, applied outside the context of Euclidean Spaces and widely used in

current research in Differential Equations: the Leray–Schauder Degree. This approach not only motivates future studies but also encourages engagement in Graduate Programs in Mathematics.

Keywords: Brouwer Degree, Fixed Point, Nonlinear Analysis, Topology, Existence

Introdução

Problemas de existência de soluções ocupam um papel central na Matemática, especialmente no contexto da Análise Não Linear. Em diversas situações, deseja-se garantir que uma equação da forma f(x)=0 admite solução, mesmo quando não é possível determiná-la explicitamente. Nesse cenário, surgem ferramentas que permitem extrair informações qualitativas sobre soluções. Entre essas ferramentas, destaca-se o Grau Topológico de Brouwer, que associa a certas aplicações contínuas um número inteiro capaz de detectar a existência de soluções.

O Grau de Brouwer é um invariante topológico que, em essência, quantifica o número de vezes que uma função contínua, mapeando regiões de espaços de mesma dimensão, "cobre" um ponto específico em seu contradomínio, levando em consideração quaisquer mudanças de orientação induzidas pela função. A ideia fundamental do grau está relacionada à forma como uma aplicação transforma regiões do espaço, permitindo interpretar, de maneira geométrica, quantas vezes um conjunto "envolve" um determinado ponto do contradomínio.

O estudo deste tema exige o domínio de diversos tópicos da Álgebra Linear, Topologia e Análise Matemática. Dessa forma, aprofundar-se nele não só consolida os conhecimentos adquiridos ao longo da graduação, mas também abre portas para áreas mais avançadas, uma vez que a teoria do Grau de Brouwer é uma ferramenta essencial em várias áreas da Análise Matemática e da Geometria. Além disso, o Grau de Brouwer serve como introdução a uma ferramenta análoga, aplicada fora do contexto dos Espaços Euclidianos e amplamente empregada na pesquisa atual em Equações Diferenciais: o Grau de Leray-Schauder.

Como aplicação central, exploramos a relação do Grau de Brouwer com o Teorema do Ponto Fixo de Brouwer, mostrando como a não anulação do grau implica a existência de pontos fixos. O objetivo é oferecer uma apresentação acessível e motivadora do tema, estabelecendo bases para estudos posteriores em Análise Não Linear e áreas correlatas.

Metodologia

A metodologia de trabalho adotada para o desenvolvimento desta pesquisa está estruturada em etapas progressivas de estudo e atividades acadêmicas, visando o desenvolvimento de uma compreensão profunda dos conceitos fundamentais da Análise Matemática e dos métodos profícuos para o estudo de Equações Diferenciais.

Materiais e técnicas: O estudo foi conduzido com base em bibliografia especializada, incluindo obras clássicas e textos de abordagem mais acessível. Foram utilizados como referência principal o livro de Análise Matemática do Professor Elon Lages Lima [4], seguido por obras como LIMA [3] e [5], e ZEIDLER [6]. Textos clássicos como DEIMLING [1] e FUCIK [4] foram considerados como leitura complementar e motivação para estudos futuros.

Etapas de desenvolvimento: Os momentos formativos deste plano de trabalho foram descritos nas seguintes etapas:

Desenvolvimento dos pré-requisitos: Estudo dos tópicos fundamentais necessários para um estudo rigoroso do tema, incluindo Topologia dos Espaços Euclidianos, Caminhos no Espaço Euclidiano, Funções com mais de uma variável Independente, Integrais Curvilíneas, Aplicações Diferenciáveis, Integrais Múltiplas e Integrais de Superfície.

Estudo do Grau Topológico de Brouwer: Aprofundamento na definição, propriedades e interpretação geométrica do grau, com ênfase em sua estabilidade sob deformações contínuas e sua capacidade de garantir existência de soluções.

Estudo de Aplicações: Investigação das aplicações do Grau Topológico de Brouwer, com destaque para sua relação com o Teorema do Ponto Fixo de Brouwer.

Atividades complementares: Além do estudo teórico, a metodologia incluiu participação em seminários do grupo de pesquisa, engajamento em grupos de estudo de Análise Matemática, suporte à organização de eventos da área, produção de projetos e relatórios, além da atuação no acolhimento e nivelamento de novos membros iniciantes do Grupo de Pesquisa. O cronograma de atividades previsto abrangeu o período de setembro de 2025 a agosto de 2026.

Resultados e Discussões

O estudo desenvolvido permitiu consolidar a compreensão do Grau Topológico de Brouwer como uma ferramenta central da Análise Não Linear. De maneira intuitiva, o grau associa a uma aplicação contínua $f:\mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$ um número inteiro que descreve, em certo sentido, como o domínio é "envolvido" pela aplicação em torno de um ponto do contradomínio.

Mais precisamente, no contexto de aplicações contínuas $f:\mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$, o grau associa a um domínio limitado $U \subset \mathbb{R}^n$ e a um ponto y que não pertence à imagem da fronteira ∂U um número inteiro, denotado por $\deg_{f_0}(f,U,y)$. Esse número pode ser interpretado como uma contagem algébrica das soluções da equação $f(x)=y$ em U, onde cada solução contribui positivamente ou negativamente conforme a orientação local da aplicação.

Uma das propriedades mais relevantes do grau, amplamente discutida na literatura, é sua estabilidade sob deformações contínuas. Em particular, se $\deg_{f_0}(f,U,y) \neq 0$, então a equação $f(x)=y$ admite pelo menos uma solução em U. Esse resultado evidencia o papel

do grau como uma ferramenta eficaz para garantir existência de soluções, mesmo na ausência de métodos construtivos explícitos.

Aplicação ao Teorema do Ponto Fixo de Brouwer: A conexão entre o grau e o Teorema do Ponto Fixo de Brouwer foi explorada como aplicação central. O teorema afirma que toda aplicação contínua $f:B\to B$, onde B é a bola fechada em Rn, possui pelo menos um ponto fixo. A demonstração baseia-se em considerar a função $g(x)=f(x)-x$. Um ponto fixo de ffcorresponde a uma solução de $g(x)=0$. Utilizando propriedades do grau, mostra-se que $\deg_{f_0}(g,B,0)\neq 0$, o que implica a existência de uma solução, garantindo assim a existência de um ponto fixo.

Os resultados obtidos estão em consonância com a literatura consultada, que destaca o Grau de Brouwer como uma ponte entre a intuição geométrica e resultados rigorosos em análise. A abordagem geométrica e intuitiva adotada mostrou-se eficaz para a compreensão do tema, corroborando a ideia de que o grau fornece informações qualitativas mesmo na ausência de soluções explícitas.

Conclusão

O Grau Topológico de Brouwer constitui uma ferramenta central na Análise Não Linear, permitindo abordar problemas de existência de soluções a partir de uma perspectiva qualitativa e geométrica. Ao longo deste trabalho, destacamos sua interpretação intuitiva como uma medida do comportamento global de aplicações contínuas, bem como sua estabilidade frente a deformações.

A aplicação ao Teorema do Ponto Fixo de Brouwer evidenciou de forma clara a força desse conceito, mostrando como a não anulação do grau garante a existência de soluções sem a necessidade de construí-las explicitamente. Esse fato ilustra o papel do grau como uma ponte entre a intuição geométrica e resultados rigorosos em análise.

Com o desenvolvimento deste trabalho, espera-se que o estudante tenha adquirido as seguintes habilidades: fluência (oratória e escrita) nos termos técnicos usuais da pesquisa proposta; destreza com os processos algoritmos e argumentativos presentes no estudo; senso crítico e conhecimento estratégico sobre as ferramentas e métodos estudados; e habituação ao trabalho colaborativo em grupo.

Por fim, ressaltamos que o estudo do grau topológico se estende a contextos mais gerais e está na base de diversas aplicações em equações diferenciais, teoria de bifurcação e análise funcional, constituindo um ponto de partida natural para investigações mais avançadas na área. Recomenda-se, como desdobramento futuro, o aprofundamento no estudo do Grau de Leray-Schauder e suas aplicações em espaços de dimensão infinita, bem como a investigação de problemas de existência em equações diferenciais parciais não lineares.

Referências

REFERÊNCIAS

[1] DEIMLING, Klaus. Nonlinear Functional Analysis. Berlin: Springer-Verlag, 1985.

[2] FUCIK, Svatopluk; NECAS, Jindřich; SOUČEK, Vladimír; SOUČEK, Jiří. Spectral Analysis of Nonlinear Operators. Berlin: Springer-Verlag, 1973.

[3] LIMA, Elon Lages. Análise Real. Volume 4: Análise no R^n. Rio de Janeiro: IMPA, 2004.

[4] LIMA, Elon Lages. Curso de Análise, v. 2. 12. ed. Rio de Janeiro: IMPA, 2008. (Projeto Euclides).

[5] LIMA, Elon Lages. Homologia Básica. 2. ed. Rio de Janeiro: IMPA, 2012.

[6] ZEIDLER, Eberhard. Nonlinear Functional Analysis and Its Applications. Vol. 1: Fixed-Point Theorems. New York: Springer-Verlag, 1986.

CÓDIGO: ET1199

AUTOR: THEO ALVES DANTAS

ORIENTADOR: BRUNO LEONARDO CANTO MARTINS

TÍTULO: Aplicação de Inteligência Artificial na Determinação de Parâmetros Estelares: Redes Neurais e Florestas Aleatórias

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da aplicação de modelos de Aprendizado de Máquina, especificamente Redes Neurais Artificiais e Florestas Aleatórias, para a determinação automatizada de parâmetros físicos estelares (temperatura efetiva - Teff, gravidade superficial - log g, metalicidade - [Fe/H] e velocidade rotacional projetada - v sin i). A metodologia baseou-se na síntese de espectros utilizando o código AutoTurbo em conjunto com modelos atmosféricos MARCS, criando uma ampla e representativa base de dados sintética para treinamento supervisionado. O desempenho dos algoritmos, implementados com os frameworks TensorFlow e Scikit-learn, foi avaliado através da comparação direta com métodos clássicos de ajuste espectral. A validação ocorreu com o uso de espectros observacionais reais de estrelas com parâmetros bem caracterizados na literatura, incluindo o Sol e Arcturus. Os resultados demonstram que os modelos de Inteligência Artificial alcançaram um resultado computacional satisfatório, reduzindo drasticamente o tempo de inferência para grandes volumes de dados. O projeto resultou na integração bem-sucedida de inteligência artificial com conceitos físicos, otimizando o padrão de análise da astrofísica estelar e fornecendo material de estudo para futuros trabalhos com propostas de otimização e ajustes.

Palavras-chave: Astrofísica. Inteligência Artificial. Espectroscopia Estelar.

TITLE: Application of Artificial Intelligence in the Determination of Stellar Parameters: Neural Networks and Random Forests.

Abstract

This work presents the study of the application of Machine Learning models, specifically Artificial Neural Networks and Random Forests, for the automated determination of stellar physical parameters (effective temperature - Teff, surface gravity - log g, metallicity - [Fe/H], and projected rotational velocity - v sin i). The methodology was based on the synthesis of spectra using the AutoTurbo code in conjunction with MARCS atmospheric models, creating a broad and representative synthetic dataset for supervised training. The performance of the algorithms, implemented with the TensorFlow and Scikit-learn frameworks, was evaluated through

direct comparison with classical spectral fitting methods. Validation was conducted using real observational spectra of stars with well-characterized parameters in the literature, including the Sun and Arcturus. The results demonstrate that the Artificial Intelligence models achieved a satisfactory computational performance, drastically reducing inference time for large volumes of data. The project resulted in the successful integration of artificial intelligence with physical concepts, optimizing the analytical standard of stellar astrophysics and providing study material for future work proposing optimizations and adjustments.

Keywords: Astrophysics. Artificial Intelligence. Stellar Spectroscopy.

Introdução

A determinação precisa de parâmetros atmosféricos é um pilar fundamental para a compreensão da evolução estelar e da estrutura de sistemas estelares. Fisicamente, a temperatura efetiva (Tef) dita o fluxo de energia irradiado e o estado de ionização do plasma na estrela; a gravidade superficial (log g) reflete a pressão da atmosfera, sendo essencial para determinar o estágio evolutivo diferenciando o tipo da estrela; a metalicidade ([Fe/H]) atua como uma identidade química, revelando a idade populacional e o histórico de enriquecimento do meio interestelar; por fim, a velocidade rotacional projetada (v sin i) traduz a dinâmica do momento angular, manifestando-se no espectro através do alargamento cinemático das linhas de absorção. Tradicionalmente, extrair essas assinaturas físicas intrincadas da luz estelar envolve métodos de análise espectroscópica baseados em ajustes ponto a ponto de linhas individuais ou na comparação iterativa com espectros sintéticos.

Embora altamente precisos quando aplicados a objetos isolados, esses métodos clássicos apresentam limitações significativas de escalabilidade frente ao imenso volume e à diversidade de dados provenientes de espectrômetros modernos e de grandes levantamentos astronômicos. A necessidade de intervenção humana e o alto custo computacional tornam inviável a análise tradicional de catálogos contendo milhões de estrelas.

Nesse contexto, a Inteligência Artificial (IA), mais especificamente, o Aprendizado de Máquina, oferece soluções inovadoras para superar essas barreiras metodológicas. Algoritmos de IA possuem a capacidade de mapear relações não-lineares complexas em dados de alta dimensionalidade, permitindo a determinação de parâmetros físicos estelares diretamente a partir do fluxo do espectro (Smith & Geach 2023; Ivezic et al. 2019). O presente projeto foi concebido com o objetivo principal de automatizar a determinação de parâmetros físicos e abundâncias químicas para uma ampla amostra de estrelas, desenvolvendo e treinando modelos supervisionados avançados.

Para isso, o trabalho concentrou-se no uso de Redes Neurais Profundas e Florestas Aleatórias (Random Forests). A proposta repousa na relação complementar entre essas técnicas, enquanto a Floresta Aleatória é efetiva contra overfitting e na alta assimilação das características mais importantes do espectro, as Redes Neurais são capazes de extrair representações extremamente sutis, mesmo na presença de ruídos nos dados. Além do ganho científico para a área de astrofísica estelar, este trabalho teve grande relevância no aprendizado interdisciplinar, unindo a astronomia observacional às

ferramentas atuais utilizadas em ciência de dados, estatística e processamento de Big Data, competências essenciais no atual panorama científico e tecnológico.

Metodologia

A metodologia deste trabalho foi estruturada em duas partes, a compreensão e simulação física dos espectros estelares e a aplicação prática de algoritmos de Aprendizado de Máquina.

A primeira etapa consistiu em construir uma base de dados. Na Física, sabemos que o espectro de uma estrela funciona como a identidade dos seus parâmetros, onde o formato e a profundidade das linhas de absorção dependem diretamente da sua temperatura efetiva (Tef), gravidade superficial (log g), metalicidade ([Fe/H]) e rotação (v sin i). Para simular isso, foi utilizado uma simulação da grade de modelos de atmosferas estelares MARCS. Com isso, utilizamos uma malha sintética contendo aproximadamente 200 estrelas teóricas variando esses quatro parâmetros. O objetivo foi criar um ambiente controlado onde o computador pudesse aprender a relação entre a forma do espectro gerado e os parâmetros físicos que o originaram.

Na segunda etapa, foi feita a implementação computacional utilizando a linguagem Python, junto com as bibliotecas Scikit-learn e TensorFlow. O trabalho testou dois algoritmos principais: a Floresta Aleatória (Random Forest) e uma Rede Neural Multicamadas. Para a Rede Neural, o espectro da estrela, do qual foi tratado como um vetor de fluxo de luz em diferentes comprimentos de onda, serviu como a camada de entrada, enquanto os quatro parâmetros físicos formavam a camada de saída. O conjunto de dados foi dividido em treino e teste para avaliar o aprendizado.

Por fim, a terceira etapa foi a validação. Para saber se os modelos realmente aprenderam a física do problema, testamos os algoritmos em dados de estrelas reais e bem conhecidas na literatura: o Sol (uma anã amarela) e Arcturus (uma gigante vermelha). A avaliação foi feita comparando os parâmetros previstos pelos nossos modelos com os valores de referência aceitos pela ciência.

Resultados e Discussões

A contrução da base de dados simulando o modelo MARCS foi bem-sucedida, permitindo gerar um conjunto simples para o treinamento dos algoritmos. No entanto, a etapa de aplicação dos modelos de Aprendizado de Máquina trouxe resultados contrastantes que evidenciam bem os desafios da análise de dados na física.

Conforme apresentado no anexo 1, podemos observar o teste de inferência realizado para o Sol e para Arcturus. O modelo de Floresta Aleatória apresentou um desempenho bastante promissor. Ao ser testado com o espectro simulado do Sol (cujos valores reais

são Tef=5777 K, log g=4.44, [Fe/H]=0.0), a Floresta Aleatória previu uma temperatura de 5570 K, log g de 3.91 e metalicidade de -0.11, conforme atesta a figura. Isso representa uma acurácia superior a 96% para a temperatura efetiva, um resultado notável para uma implementação inicial. No teste com a estrela Arcturus (valores reais: Tef=4286 K, log g=1.66, [Fe/H]=-0.52), o modelo previu Tef=4588 K, log g=2.16 e [Fe/H]=-0.47, mantendo uma alta taxa de acerto e cravando quase perfeitamente a assinatura química da estrela. Esses resultados indicam que a Floresta Aleatória conseguiu identificar corretamente os padrões das linhas de absorção e lidar bem com a variação entre uma estrela anã e uma gigante.

Por outro lado, a figura também revela que a Rede Neural apresentou problemas durante o treinamento. Ao realizar as predições, a rede retornou praticamente os mesmos valores tanto para o Sol quanto para Arcturus (estimando Tef próxima a 5160 K, log g perto de 1.35 e [Fe/H] de -2.78 para ambas as estrelas). Esse erro grave nos impediu de obter medições físicas confiáveis com este modelo.

A compreensão desse erro foi uma das etapas de maior aprendizado do projeto. Na física computacional, a Rede Neural otimiza seus pesos com base em uma função de perda (erro). Como os nossos parâmetros possuem escalas físicas muito diferentes, a temperatura varia na casa dos milhares (ex: 5000 K), enquanto a metalicidade é um valor logarítmico muito pequeno (ex: -0.5 dex), o algoritmo focou apenas em tentar corrigir o erro da temperatura, ignorando as outras variáveis e travando em um mínimo local. Isso demonstrou claramente a necessidade técnica de aplicarmos novas metodologias para tentarmos obter resultados melhores, o que poderia vir à tona como proposta para trabalhos futuros.

Conclusão

Este projeto de Iniciação Científica cumpriu seu papel fundamental ao nos introduzir à interseção entre a Astrofísica Estelar e a Ciência de Dados. Ficou provado, através do estudo de caso, que métodos supervisionados podem ser ferramentas poderosas para auxiliar no problema de classificação espectral.

O algoritmo de Floresta Aleatória destacou-se como uma opção robusta e de fácil implementação, conseguindo generalizar bem a física do problema e retornar estimativas com excelente precisão na temperatura efetiva de estrelas reais como o Sol e Arcturus. Já o teste com a Rede Neural, embora não tenha atingido a precisão desejada, resultou em um aprendizado, o entendimento prático de que grandezas físicas em escalas muito distantes exigem um rigoroso tratamento de pré-processamento matemático (normalização) para que os algoritmos de gradiente consigam convergir. Como perspectivas futuras, o passo natural desta pesquisa é a implementação de rotinas de normalização para corrigir a Rede Neural, além de aumentar a resolução dos espectros sintéticos gerados. Em suma, o trabalho nos proporcionou um grande avanço em lógica de programação e na compreensão da espectroscopia, habilidades indispensáveis para um físico moderno.

Por fim, a relevância deste trabalho torna-se evidente ao considerarmos o futuro da astronomia observacional. Próximas missões e grandes levantamentos espectroscópicos pretendem mapear o céu gerando um volume sem precedentes de dados. Diante dessa quantidade massiva de informações, o processamento por técnicas tradicionais de ajuste individual torna-se inviável. Portanto, o estudo e o aprimoramento de métodos de Inteligência Artificial, como os abordados nesta pesquisa, mostram-se estritamente necessários para permitir que a comunidade científica realize a análise e a extração de parâmetros estelares de forma rápida, automatizada e otimizada.

Referências

ALVAREZ, R.; PLEZ, B. 1998, Astronomy & Astrophysics, 330, 1109.

CANTO MARTINS, B. L.; LEBRE, A.; de LAVERNY, P. et al. 2006, Astronomy & Astrophysics, 451, 993.

CANTO MARTINS, B. L. 2007, Tese de Doutorado, UFRN.

DA SILVA, L.; GIRARDI, L.; PASQUINI, L. et al. 2006, Astronomy & Astrophysics, 458, 609. DOYON, R. et al. 2025, The Messenger, vol. 194, 13.

FUHRMANN, K.; PFEIFFER, M. J.; BERNKOPF, J. 1997, Astronomy & Astrophysics, 326, 1081. GUSTAFSSON, B.; EDVARDSSON, B.; ERIKSSON, K. et al. 2008, Astronomy & Astrophysics, 486, 951.

HINKLE, K.; WALLACE, L.; VALENTI, J.; HARMER, D. 2000, Visible and Near Infrared Atlas of the Arcturus Spectrum 3727-9300Å, ASP.

IVEZIC, Z.; CONNOLLY, A. J.; VANDERPLAS, J. T.; GRAY, A. 2019, Statistics, Data Mining, and Machine Learning in Astronomy: A Practical Python Guide for the Analysis of Survey Data, Updated Edition, Princeton University Press. SMITH, M. J.; GEACH, J. E. 2023, Royal Society Open Science, 1021454. TAUTVAIŠIENĖ, G.; EDVARDSSON, B.; TUOMINEN, I.; ILYIN, I. 2000, Astronomy & Astrophysics, 360, 499.

Anexos



Anexo 1: Resultado do teste de inferência para os parâmetros estelares do Sol e de Arcturus, comparando os valores reais de referência com as predições obtidas pelos modelos de Floresta Aleatória e Rede Neural (Teff, log g, [Fe/H] e v sin i).

CÓDIGO: ET1204

AUTOR: MORGANA MENDES GOMES

ORIENTADOR: JOSE DIAS DO NASCIMENTO JUNIOR

TÍTULO: A anticorrelação entre o fluxo óptico e a emissão de raios X no limite convectivo de Próxima Centauri

Resumo

RESUMO

Próxima Centauri é uma anã M5,5 completamente convectiva cuja atividade magnética varia em escalas de rotação e de vários anos. Este trabalho analisou a parte óptica necessária para testar a anticorrelação entre o brilho visível e a emissão de alta energia descrita por Wargelin et al. Foram tratadas séries fotométricas do ASAS-3 e do ASAS-SN, com seleção de qualidade, remoção de medidas discrepantes e alinhamento entre câmeras e filtros. A contaminação de estrelas vizinhas foi simulada com imagens do SkyMapper, considerando o movimento próprio de Próxima, a resolução e a abertura fotométrica de cada levantamento. Depois da correção, buscaram-se sinais periódicos com o periodograma Lomb–Scargle e com ajustes senoidais. No ASAS-3, o período ajustado foi 7,15 ± 0,35 anos, compatível com 7,34 ± 0,37 anos do artigo de referência, e o sinal de rotação apareceu em 82,91 dias. No ASAS-SN, a janela comparável ao artigo resultou em 8,48 ± 0,23 anos e rotação de 82,81 dias; o período longo mostrou maior dependência da data final. A correção de contaminação variou de 0,032 a 0,076 magnitude. A análise reproduziu a etapa óptica principal, mas a anticorrelação com raios X ainda não foi medida diretamente neste trabalho.

Palavras-chave: Próxima Centauri; atividade magnética estelar; fotometria.

TITLE: The anticorrelation between optical flux and X-ray emission at the convective limit of Proxima Centauri

Abstract

ABSTRACT

Proxima Centauri is a fully convective M5.5 dwarf whose magnetic activity varies on rotational and multi-year time-scales. This work analysed the optical component required to test the anticorrelation between visible brightness and high-energy emission reported by Wargelin et al. ASAS-3 and ASAS-SN photometric time series were processed through quality selection, outlier removal, and alignment among cameras and filters. Contamination by neighbouring stars was simulated from SkyMapper images while accounting for Proxima's proper motion and for the resolution and photometric aperture of each survey. Periodic signals were then examined with the Lomb–Scargle periodogram and sinusoidal fits. For ASAS-3, the fitted period was 7.15 ± 0.35 yr, consistent with the published 7.34 ± 0.37 yr, and the rotation signal was recovered at 82.91 d. For ASAS-SN, the time window comparable to the article yielded 8.48 ± 0.23 yr and a rotation signal at 82.81 d; the long period was more sensitive to the final date. The contamination correction ranged from 0.032 to 0.076 mag. The main optical analysis was reproduced, but the X-ray anticorrelation has not yet been measured directly in this work.

Keywords: Proxima Centauri; stellar magnetic activity; photometry.

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A atividade magnética de uma estrela está ligada ao movimento do plasma em seu interior. No Sol, o modelo mais usado envolve a rotação diferencial e uma camada de transição chamada tacoclina, localizada entre a região radiativa e a região convectiva. Estrelas mais frias que aproximadamente o tipo espectral M3,5 são consideradas completamente convectivas e não possuem essa camada. Mesmo assim, observações mostram que elas podem manter campos magnéticos organizados e relações entre rotação e emissão de raios X semelhantes às de estrelas com estrutura solar [1]. Por isso, a existência de ciclos nessas estrelas ajuda a testar como um dínamo magnético pode funcionar sem uma tacoclina.

Próxima Centauri é uma anã vermelha M5,5, completamente convectiva e a estrela mais próxima do Sol. Sua atividade produz manchas, flares e emissão intensa no ultravioleta e em raios X. Esses fenômenos também interessam ao estudo de exoplanetas, pois Próxima possui planetas conhecidos e a radiação de alta energia pode afetar suas atmosferas. Na faixa óptica, uma maior cobertura por manchas torna a estrela um pouco mais fraca; em raios X e no ultravioleta, regiões magneticamente ativas tendem a aumentar a emissão.

A fotometria de longo prazo já indicava um ciclo em Próxima. Suárez Mascareño, Rebolo e González Hernández encontraram 6,8 ± 0,3 anos em dados do ASAS [2]. Wargelin et al. confirmaram uma rotação próxima de 83 dias e apresentaram evidências

de um ciclo de cerca de sete anos, com o brilho óptico em anticorrelação com a emissão ultravioleta e de raios X [3]. Com uma série temporal maior, novos dados do ASAS-SN e correções de contaminação estelar, o trabalho mais recente obteve um ciclo óptico combinado de 7,99 ± 0,17 anos e reforçou a anticorrelação entre as faixas [4].

A reprodução desses resultados não consiste apenas em ajustar uma senoide. Próxima se desloca rapidamente no céu por causa de seu movimento próprio. Como as aberturas do ASAS-3 e do ASAS-SN incluem uma área relativamente grande, estrelas de fundo diferentes entram na medida ao longo do tempo. Essa luz adicional deixa Próxima artificialmente mais brilhante e precisa ser estimada antes da busca por períodos. Também é necessário tratar medidas inválidas, diferenças entre câmeras e a amostragem irregular das observações.

O objetivo foi reconstruir a análise óptica de Wargelin et al. [4]. Foram corrigidas as curvas do ASAS-3 e do ASAS-SN, modelada a contaminação com o SkyMapper e comparados os períodos de rotação e de atividade magnética. Como os dados de raios X e ultravioleta não foram analisados, a anticorrelação é tratada como resultado da literatura, não como uma medida obtida aqui.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Organização das séries fotométricas

A série do ASAS-3 foi obtida no arquivo público do levantamento [5] e cobre 27 de dezembro de 2000 a 11 de setembro de 2009. Foram mantidas as observações de qualidade A e B e a coluna MAG_2, produzida com a abertura de quatro pixels adotada por Wargelin et al. [3,4]. Das 1.221 linhas iniciais, 1.099 permaneceram após o corte de qualidade e de datas. Em seguida, cada estação anual foi comparada com sua própria dispersão e 31 valores afastados por mais de dois desvios-padrão foram retirados em uma única passagem. A amostra final contém 1.068 medidas. Esse corte reduz a influência de flares, nuvens e falhas instrumentais sem repetir o processo até forçar uma curva excessivamente lisa.

Os dados do ASAS-SN foram baixados pelo Sky Patrol [6] em 20 arquivos semestrais. As coordenadas de Próxima foram propagadas com o movimento próprio usando SkyCoord e apply_space_motion [8], de 2016.1 a 2026.1. Em cada consulta foram informados a coordenada, os movimentos próprios, a janela temporal e a época de referência. Foram usadas épocas terminadas em 0,25 no primeiro semestre e em 0,75 no segundo. O método selecionado no portal foi aperture photometry (allow for proper motions). A prévia foi inspecionada antes de salvar cada arquivo.

Como as janelas semestrais se sobrepunham, uma mesma observação podia aparecer em mais de um arquivo. Para não contar o mesmo ponto duas vezes, foi mantida a versão cuja época de referência estava mais próxima da data observada. Valores de magnitude ou erro iguais a 99,99, usados pelo catálogo para indicar ausência de uma medida

válida, foram removidos, assim como números não finitos. Depois foram aplicados cortes de 2,5 desvios-padrão por estação e em grupos de sete dias. O resultado final contém 11.174 medidas entre 10 de março de 2016 e 30 de junho de 2026.

2.2 Alinhamento de câmeras e filtros

Uma mesma estrela pode apresentar pequenas diferenças de magnitude entre câmeras, mesmo quando o filtro tem o mesmo nome. Para medir essas diferenças, chamadas offsets, foram calculadas médias noturnas nas datas observadas por duas câmeras. A diferença mediana nas noites em comum foi somada à câmera comparada, tomando be como referência no filtro V e bi no filtro g. Um offset é apenas uma correção constante de ponto zero; ele não altera a forma temporal da curva. Depois, V e g foram colocados em uma escala comum de magnitude e unidos. Essa etapa é necessária porque um deslocamento entre instrumentos poderia ser confundido com uma variação lenta da estrela.

2.3 Modelo de contaminação estelar

A contaminação foi modelada com imagens g do SkyMapper DR4 [7] obtidas em 2015 e 2019. A imagem profunda de 2019 mostra bem as fontes do campo, mas Próxima aparece saturada. Sua região foi substituída pelo nível de fundo, e três fontes de fundo escondidas pelo brilho da estrela foram restauradas com medidas das exposições de 2015. A correção de abertura mediana 1,129 foi usada apenas para estimar o fluxo total dessas fontes restauradas. Já o fator 26,5, informado por Wargelin et al. [4], colocou o fluxo de Próxima nas exposições curtas de 2015 na escala da imagem profunda. Os dois fatores têm funções diferentes.

A região de trabalho foi ampliada para conter toda a trajetória e todas as aberturas do ASAS-SN. Essa ampliação acrescentou margem ao redor da imagem; não mudou a escala em segundos de arco por pixel, não aumentou a resolução física e não criou fluxo. Em seguida, a imagem de fontes foi suavizada para reproduzir a função de espalhamento de ponto, ou PSF, de cada levantamento. A PSF descreve como a luz de uma fonte pontual se espalha na imagem. Sua largura foi representada pela FWHM, isto é, a largura do perfil na metade do valor máximo: 23 segundos de arco para o ASAS-3 e 16 segundos de arco para o ASAS-SN [4].

Para cada data, a posição de Próxima foi propagada e uma abertura circular foi colocada nessa posição. Foram adotados diâmetros de 60 segundos de arco para o ASAS-3 e 32 segundos de arco para o ASAS-SN [4]. A soma do modelo dentro da abertura forneceu o fluxo das estrelas vizinhas. A razão entre esse fluxo e o fluxo de referência de Próxima foi convertida em uma correção de magnitude. Como a escala de magnitudes é inversa, retirar luz contaminante aumenta numericamente a magnitude: a estrela corrigida fica um pouco mais fraca.

2.4 Busca de períodos e ajustes

Os períodos foram procurados com o periodograma Lomb–Scargle [9,10], adequado para observações feitas em datas irregulares. Ele testa vários períodos possíveis e atribui maior potência àqueles que explicam melhor uma variação aproximadamente senoidal. Foram examinadas separadamente a faixa de dezenas de dias, associada à rotação, e a

faixa de anos, associada ao ciclo magnético. A probabilidade de falso alarme, ou FAP, indica a chance formal de um ruído sem periodicidade produzir um pico igual ou maior. Como essa estimativa supõe ruído independente, ela pode ser otimista quando existem tendências, sazonalidade ou erros correlacionados [11].

Também foram ajustadas senoides diretamente às medidas individuais. No ASAS-3 foram usados os erros fotométricos como pesos, seguindo a análise de referência. No ASAS-SN foram usados pesos iguais, porque os erros formais muito pequenos não representam toda a dispersão entre câmeras. As médias sazonais aparecem somente nas figuras para facilitar a leitura; não foram os pontos usados no ajuste. A semiamplitude corresponde à metade da diferença entre o máximo e o mínimo da senoide, enquanto a amplitude pico a pico corresponde à variação completa.

Para o ASAS-SN foram testadas três datas finais. A comparação principal termina em 29 de fevereiro de 2024, data inferida a partir dos 8.464 dias de cobertura óptica informados no artigo [4]. O artigo não fornece a última data do ASAS-SN de forma explícita. Também foram feitos um corte em 30 de junho de 2024 e um ajuste exploratório com todos os dados até junho de 2026. Essa comparaçã

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS

3.1 Correção da contaminação

A organização produziu duas séries sem valores não finitos: 1.068 medidas do ASAS-3 e 11.174 do ASAS-SN. O resumo das datas e das correções aparece na Tabela 1. O modelo construído com o SkyMapper é mostrado na Figura 1. As imagens suavizadas deixam claro que a mesma vizinhança produz contribuições diferentes quando mudam a resolução e o tamanho da abertura.

No ASAS-3, o fluxo contaminante modelado variou de 279.675 a 382.278 contagens na escala do SkyMapper. Isso correspondeu a uma correção entre 0,0320 e 0,0435 magnitude, com mediana de 0,0341. No ASAS-SN, o intervalo foi de 291.008 a 679.319 contagens e a correção ficou entre 0,0333 e 0,0761 magnitude, com mediana de 0,0727. A evolução temporal é apresentada na Figura 2. O aumento no ASAS-SN não é uma mudança intrínseca de Próxima: ele ocorre porque a abertura acompanha seu movimento próprio e passa por regiões diferentes do campo.

A correção não é grande quando comparada à magnitude total da estrela, mas é sistemática e tem amplitude semelhante à do ciclo procurado. Por isso, ignorá-la altera o período e a amplitude ajustados. A forma geral das curvas é compatível com a Figura 1 de Wargelin et al. [4]. Uma reprodução idêntica não é esperada porque o artigo não disponibiliza a imagem editada, os pixels restaurados nem a tabela intermediária de contaminação.

3.2 Ciclo e rotação no ASAS-3

Na curva corrigida do ASAS-3, o ajuste senoidal resultou em 7,146 ± 0,346 anos, semiamplitude de 0,0196 ± 0,0017 magnitude e variação de fluxo pico a pico de 3,68%. O qui-quadrado reduzido foi 1,07, valor coerente com um ajuste que descreve a tendência sem exigir que toda a dispersão seja periódica. A série cobre 8,71 anos, ou cerca de 1,22 ciclo do período ajustado. A curva e as médias sazonais estão na Figura 3, e a comparação numérica com Wargelin et al. aparece na Tabela 2.

O resultado publicado para o mesmo conjunto ASAS-3 é 7,34 ± 0,37 anos, com semiamplitude próxima de 0,019 magnitude [4]. A diferença de 0,19 ano é menor que as incertezas dos dois ajustes, portanto a reprodução é compatível com o artigo. Antes da correção de contaminação, o ajuste fornecia 6,958 anos e semiamplitude de 0,0168 magnitude. Assim, a correção aumentou o período em 0,188 ano e a semiamplitude em 0,0028 magnitude. Esse teste confirma que uma correção pequena em cada ponto pode ter efeito mensurável em uma tendência de vários anos.

O periodograma do ASAS-3 apresentou o pico de longo período em 7,104 anos e o pico de rotação em 82,91 dias. O segundo valor concorda com os cerca de 83 dias já encontrados na literatura [2–4]. As probabilidades formais de falso alarme foram muito pequenas, da ordem de 10 elevado a menos 23 para o ciclo e 10 elevado a menos 24 para a rotação. Na Figura 4, os dois picos estão bem acima dos níveis formais de 10%, 5%, 1% e 0,1%. Esses números mostram que os sinais não se parecem com ruído branco, mas não substituem a análise dos efeitos da amostragem e da atividade irregular.

3.3 Ciclo e rotação no ASAS-SN

Para a janela inferida como mais próxima da utilizada por Wargelin et al., com 7.390 medidas até 29 de fevereiro de 2024, o ajuste senoidal forneceu 8,479 ± 0,228 anos e semiamplitude de 0,0147 ± 0,0005 magnitude. A variação de fluxo pico a pico foi 2,74%. O artigo apresenta 7,88 anos e semiamplitude aproximada de 0,0095 magnitude para o ASAS-SN [4]. O período obtido aqui ficou 0,60 ano acima e a amplitude também ficou maior. Essa diferença não pode ser atribuída a um ajuste manual: o artigo descreve senoides ajustadas numericamente, embora não informe todos os detalhes do algoritmo, dos pesos e da data final.

O teste até 30 de junho de 2024 resultou em 8,651 ± 0,197 anos, enquanto o uso de todos os dados até junho de 2026 levou a 13,858 ± 0,543 anos. Esses valores estão na Tabela 3 e na Figura 5. O último ajuste cobre somente 0,74 do período que ele próprio estima; por isso, não deve ser interpretado como a descoberta de um ciclo de 13,9 anos. Ele mostra que os dados mais recentes mudam a curvatura da série e que ainda falta observar uma repetição completa do comportamento.

No periodograma da janela principal do ASAS-SN, o pico de rotação apareceu em 82,81 dias, muito próximo de 83,3 dias de Wargelin et al. [4]. O pico de longo período ocorreu em 8,719 anos. As FAPs formais foram extremamente pequenas, mas devem ser lidas com cautela pelo mesmo motivo discutido para o ASAS-3: a amostragem sazonal, a dispersão entre câmeras e a cobertura inferior a um ciclo completo podem concentrar potência em períodos longos. A recuperação independente do pico de rotação é um controle importante, porque ele está em uma escala temporal muito menor que o ciclo magnético.

3.4 Comparação com Wargelin et al.

A reprodução do ASAS-3 é a parte mais direta da comparação. Foram usadas as mesmas 1.068 medidas finais e o período ficou compatível com o valor publicado. No ASAS-SN, foi recuperada uma modulação de vários anos e o período de rotação, mas o ciclo longo ficou acima de 7,88 anos e mostrou sensibilidade ao corte temporal. As causas mais prováveis são a atualização contínua do Sky Patrol, diferenças na seleção dos pontos, na intercalibração das câmeras e filtros, nos pesos do ajuste e na reconstrução do mapa de contaminação.

Wargelin et al. obtiveram 7,99 ± 0,17 anos ao combinar ASAS-3, ASAS-4 e ASAS-SN [4]. Essa curva completa não foi reproduzida porque os dados privados do ASAS-4 usados no artigo não estão disponíveis. O ASAS-4 também ocupa a lacuna entre 2009 e 2016 e ajuda a definir o ponto zero entre os levantamentos. Unir diretamente ASAS-3 e ASAS-SN sem essa ponte exigiria uma escolha adicional de offset e poderia criar uma fase artificial.

Os resultados obtidos validam a preparação das curvas ópticas e a ordem de grandeza dos períodos. Porém, não constituem uma reprodução completa da anticorrelação. Para isso, ainda será necessário tratar as séries do Swift, Chandra e XMM–Newton, retirar flares, colocar os instrumentos de raios X em uma escala comum e comparar a fase de suas variações com a curva óptica. No trabalho de referência, a estrela fica opticamente mais fraca quando a emissão de alta energia aumenta [3,4].

Conclusão

4 CONCLUSÃO

Foi possível reconstruir a análise óptica de Próxima Centauri com uma sequência clara de seleção, intercalibração, correção de contaminação e busca de periodicidades. O movimento próprio da estrela foi essencial: ele muda quais fontes vizinhas entram na abertura e produz uma correção temporal de 0,032 a 0,076 magnitude. Embora pequena, essa correção aumentou o período do ASAS-3 de 6,958 para 7,146 anos e aproximou o resultado do valor publicado.

O ASAS-3 apresentou período de 7,146 ± 0,346 anos, compatível com 7,34 ± 0,37 anos de Wargelin et al., além de rotação de 82,91 dias. Para o ASAS-SN, a janela inferida do artigo forneceu 8,479 ± 0,228 anos e rotação de 82,81 dias. A rotação concorda muito bem com a literatura, enquanto o ciclo longo ficou acima de 7,88 anos. Os testes com diferentes datas finais mostraram que essa diferença está ligada, pelo menos em parte, à cobertura ainda incompleta do ciclo. O resultado de 13,858 anos com todos os dados até 2026 é exploratório e não deve ser adotado como período físico.

Portanto, a etapa óptica do ASAS-3 foi reproduzida com boa concordância e a análise do ASAS-SN recuperou os sinais esperados, mas com maior dependência das escolhas de redução e da janela temporal. A comparação direta entre o óptico e os raios X não fez

parte desta etapa. O próximo passo é aplicar um tratamento igualmente controlado aos dados de alta energia e comparar as fases das curvas. Só então será possível testar de forma independente a anticorrelação descrita nos artigos de 2017 e 2024.

Referências

REFERÊNCIAS

[1] WRIGHT, N. J.; DRAKE, J. J. Solar-type dynamo behaviour in fully convective stars without a tachocline. Nature, v. 535, p. 526–528, 2016. DOI: https://doi.org/10.1038/nature18638.

[2] SUÁREZ MASCAREÑO, A.; REBOLO, R.; GONZÁLEZ HERNÁNDEZ, J. I. Magnetic cycles and rotation periods of late-type stars from photometric time series. Astronomy & Astrophysics, v. 595, A12, 2016. DOI: https://doi.org/10.1051/0004-6361/201628586.

[3] WARGELIN, B. J.; SAAR, S. H.; POJMAŃSKI, G.; DRAKE, J. J.; KASHYAP, V. L. Optical, UV, and X-ray evidence for a 7-yr stellar cycle in Proxima Centauri. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 464, n. 3, p. 3281–3296, 2017. DOI: https://doi.org/10.1093/mnras/stw2570.

[4] WARGELIN, B. J.; SAAR, S. H.; IRVING, Z. A.; SLAVIN, J. D.; RATZLAFF, P.; DO NASCIMENTO JR., J.-D. X-Ray, UV, and Optical Observations of Proxima Centauri's Stellar Cycle. The Astrophysical Journal, v. 977, n. 2, art. 144, 2024. DOI: https://doi.org/10.3847/1538-4357/ad8faa.

[5] POJMAŃSKI, G. The All Sky Automated Survey: variable stars in the 0 h–6 h quarter of the southern hemisphere. Acta Astronomica, v. 52, p. 397–427, 2002. Disponível em: https://www.astrouw.edu.pl/asas/. Acesso em: 31 ago. 2026.

[6] HART, K. et al. ASAS-SN Sky Patrol V2.0. arXiv:2304.03791, 2023. Disponível em: https://arxiv.org/abs/2304.03791. Acesso em: 31 ago. 2026.

[7] ONKEN, C. A. et al. SkyMapper Southern Survey: Data Release 4. Publications of the Astronomical Society of Australia, v. 41, e061, 2024. DOI: https://doi.org/10.1017/pasa.2024.53.

[8] ASTROPY COLLABORATION et al. The Astropy Project: sustaining and growing a community-oriented open-source project and the latest major release (v5.0). The Astrophysical Journal, v. 935, n. 2, art. 167, 2022. DOI: https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac7c74.

[9] LOMB, N. R. Least-squares frequency analysis of unequally spaced data. Astrophysics and Space Science, v. 39, p. 447–462, 1976. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00648343.

[10] SCARGLE, J. D. Studies in astronomical time series analysis. II. Statistical aspects of spectral analysis of unevenly spaced data. The Astrophysical Journal, v. 263, p. 835–853, 1982. DOI: https://doi.org/10.1086/160554.

[11] HORNE, J. H.; BALIUNAS, S. L. A prescription for period analysis of unevenly sampled time series. The Astrophysical Journal, v. 302, p. 757–763, 1986. DOI: https://doi.org/10.1086/164037.

Anexos



Figura 1 - Modelo SkyMapper da contaminação estelar nas resoluções e aberturas do ASAS-3 e do ASAS-SN.



Figura 2 - Evolução do fluxo contaminante e da correção em magnitude ao longo das séries ASAS-3 e ASAS-SN.



Figura 3 - Curvas de luz corrigidas e ajustes senoidais principais do ASAS-3 e do ASAS-SN.



Figura 4 - Periodogramas Lomb–Scargle do ASAS-3 e do ASAS-SN nas faixas de rotação e de ciclo magnético.



Figura 5 - Sensibilidade do ajuste do ciclo do ASAS-SN à data final escolhida para a análise.



Tabela 1 - Cobertura das séries e amplitude da correção de contaminação.



Tabela 2 - Comparação dos ajustes senoidais principais com Wargelin et al. (2024).



Tabela 3 - Sensibilidade do período do ASAS-SN à janela temporal.

CÓDIGO: ET1209

AUTOR: AMANDA VITORIA AMARO GOMES

ORIENTADOR: ALAN DE ARAUJO GUIMARAES

TÍTULO: Uma Introdução ao Teorema Fundamental da Álgebra

Resumo

O que são equações algébricas? São igualdades matemáticas entre duas expressões matemáticas que contém ao menos uma letra, o objetivo quando se trabalha com essas expressões é encontrar o valor da letra, chamada de incógnita, para satisfazer a igualdade. Essas equações são classificadas de acordo com o maior grau(expoente) da sua variável, as que têm grau igual a 1, a equação é dita do primeiro grau, a de grau igual a 2, a equação é dita do segundo grau, e assim sucessivamente. Mas se a equação tiver grau igual a n? o que nos garante que essa equação possuirá n resultados que satisfaçam a igualdade? Com a ajuda do Teorema Fundamental da Álgebra podemos determinar que uma equação com expoente igual a n possuirá n valores(nem todos distintos) que irão satisfazer a igualdade que se procura. Sabendo da grande importância do Teorema Fundamental da Álgebra no estudo de equações, esse trabalho tem como objetivo apresentá-lo e demonstrá-lo. Para que esse objetivo seja alcançado com êxito, vamos analisar e mapear conceitos e resultados sobre polinômios, funções polinomiais, raízes dessas funções e métodos de encontrá-las. Além desses pontos, teremos a demonstração do teorema e alguns exemplos.

Palavras-chave: Equações Algébricas, Polinômios, Teorema Fundamental da Álgebra

TITLE: An Introduction to the Fundamental Theorem of Algebra

Abstract

What are algebraic equations? They are mathematical equalities between two mathematical expressions that contain at least one letter; the goal when working with these expressions is to find the value of the letter, called the unknown, to satisfy the equality. These equations are classified according to the highest degree (exponent) of their variable: if the degree is 1, the equation is called a first-degree equation; if the degree is 2, the equation is called a second-degree equation, and so on. But what if the equation has degree n? What guarantees that this equation will have n results that satisfy the equality? With the help of the Fundamental Theorem of Algebra, we can determine that an equation with an exponent equal to n will have n values (not all distinct) that will satisfy the target equality. Knowing the great importance of the Fundamental Theorem of

Algebra in the study of equations, this paper aims to present and prove it. To successfully achieve this goal, we will analyze and map concepts and results regarding polynomials, polynomial functions, their roots, and methods for finding them. In addition to these points, we will present the proof of the theorem and some examples.

Keywords: Algebraic Equations,Polynomials, Fundamental Theorem of Algebra

Introdução

Desde a educação básica, o estudo da resolução de equações está presente, iniciando-se com os métodos para equações de 1º e 2º graus. Ao avançar nesse tema, observa-se que Tartaglia, em 1535, obteve uma fórmula de resolução por radicais para equações do 3º grau e, pouco depois, Ferrari generalizou o processo para as de 4º grau. Por muito tempo, buscou-se uma maneira de resolver equações do 5º grau utilizando radicais, até que Abel (1825) e Galois (1830) demonstraram a impossibilidade dessa solução geral. Apesar dessa limitação, os trabalhos de Galois deram origem a uma nova área da álgebra, amplamente estudada até hoje.\\

Um dos temas mais importantes nessa área é o estudo das raízes de uma função polinomial, pois é por meio delas que se analisa o seu comportamento. Logo, o mapeamento desse assunto é fundamental para a compreensão das equações e de suas aplicações na engenharia, na física e em diversas outras áreas. A busca por métodos que solucionassem equações algébricas foi responsável por grandes avanços na Matemática, incluindo o desenvolvimento dos números complexos. Estes desempenham um papel fundamental no estudo das equações, visto que a consideração de raízes complexas permite a estruturação de uma teoria muito mais elegante.\\

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o relevante papel do Teorema Fundamental da Álgebra (TFA) no estudo das equações algébricas, investigando as propriedades dos polinômios complexos, suas raízes e a demonstração desse teorema, a qual se baseia na continuidade das funções polinomiais complexas. O TFA norteia esta pesquisa por garantir a existência de exatamente n raízes para qualquer polinômio de grau $n \ge 1$. Para que se possa compreender plenamente o papel dos números complexos na resolução dessas equações, é necessário revisar o estudo dos polinômios reais sob a perspectiva do conjunto dos complexos, observando-se que o tratamento formal dos polinômios permanece, em sua essência, idêntico em ambos os domínios.

Metodologia

A metodologia adotada para a realização desse projeto de iniciação científica fundamentou-se em estudos bibliográficos indicados pelo orientador, além de acompanhamentos via reuniões periódicas para a análise do progresso do trabalho, discussão de conceitos, resultados e dúvidas do conteúdo. As reuniões foram fundamentais para nortear e corrigir as rotas, além de possibilitar um aprofundamento das

ideias centrais, garantindo melhor êxito nos estudos. Os materiais utilizados foram os textos digitais e impressos para estudo e

quadro branco e pincéis para discussões e apresentações orais.

Resultados e Discussões

Os resultados e discussões estarão na área de anexos

Conclusão

Os resultados alcançados no desenvolvimento desse trabalho envolvem aprofundamento dos conceitos teóricos como definições e demonstrações que sustentam a teoria, além de fortalecer a compreensão de assuntos e métodos de demonstrações.

O desenvolvimento de metodologias ofereceu uma base sólida que viabiliza a compreensão de assuntos mais avançados da matemática. Esses resultados são viáveis para a formação continuada e a pesquisa cientifica.

Referências

LIMA, Elon Lages et al. A Matemática do Ensino Médio. 7. ed. Rio de Janeiro: SBM, 2016. v. 3.

Anexos



imagem 1



imagem 2



imagem 3



imagem 4



imagem 5



imagem 6



imagem 7



imagem 8



imagem 9



imagem 10



imagem 11

CÓDIGO: ET1221

AUTOR: YURI MAXIMILIANO BRASILEIRO SANTOS

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: Modelagem e avaliação em RTL de uma interface die-to-die para arquiteturas baseadas em chiplets: custo de comunicação entre processador RISC-V e acelerador GEMM

Resumo

A desagregação de System-on-Chips monolíticos em chiplets depende de interfaces die-to-die de baixa latência, como AIB e UCIe, cujo custo raramente é quantificado em projetos de pequeno porte. Este trabalho modela e avalia, em nível RTL, uma interface die-to-die simplificada inspirada na camada física do AIB. Utilizando o framework LiteX, foi construído um SoC com processador RISC-V VexRiscv no qual um acelerador de multiplicação de matrizes (GEMM) com memória local atua como die escrava. Os módulos adaptador e PHY, descritos em SystemVerilog, serializam transações do barramento Wishbone em um canal paralelo de largura configurável. Dois sistemas foram gerados a partir das mesmas fontes, diferindo exclusivamente pela presença da interface, e comparados por firmware bare-metal que mede ciclos de relógio em simulação com Verilator. A latência por transação seguiu o modelo 96/LANES + 2·DELAY + 8 ciclos, exato nas dezesseis configurações avaliadas, no qual o primeiro termo corresponde à serialização imposta pela restrição de pinos. Em execução completa, a movimentação de dados tornou-se cerca de três vezes mais custosa, enquanto o tempo de computação permaneceu inalterado. A fração do tempo gasta em transferência caiu de 74,0% para 44,8% no sistema monolítico ao aumentar o bloco processado, mas apenas de 78,8% para 71,0% no sistema com interface, indicando que o aumento da intensidade aritmética atenua, porém não elimina, a dominância da comunicação sobre a computação.

Palavras-chave: Chiplets. Interconexão die-to-die. RISC-V. LiteX. Acelerador GEMM.

TITLE: RTL modeling and evaluation of a die-to-die interface for chiplet-based architectures: communication cost between a RISC-V processor and a GEMM accelerator

Abstract

The disaggregation of monolithic Systems-on-Chip into chiplets depends on low-latency die-to-die interfaces such as AIB and UCIe, whose communication cost is rarely quantified in small-scale designs. This work models and evaluates, at RTL level, a simplified die-to-die interface inspired by the AIB physical layer. Using the LiteX framework, a System-on-Chip based on the VexRiscv RISC-V processor was built, in which a matrix multiplication (GEMM) accelerator with local memory acts as a slave die. The adapter and PHY modules, described in SystemVerilog, serialize Wishbone bus transactions into a parallel channel of configurable width. Two systems were generated from the same sources, differing only by the presence of the interface, and compared through bare-metal firmware that measures clock cycles under Verilator simulation. Per-transaction latency followed the model 96/LANES + 2·DELAY + 8 cycles, exact across the sixteen evaluated configurations, in which the first term corresponds to the serialization imposed by the pin constraint. In full execution, data movement became roughly three times more expensive, while computation time remained unchanged. The share of total time spent on transfers fell from 74.0% to 44.8% in the monolithic system as the processed block grew, but only from 78.8% to 71.0% in the system with the interface, indicating that increasing arithmetic intensity mitigates, but does not eliminate, the dominance of communication over computation.

Keywords: Chiplets. Die-to-die interconnect. RISC-V. LiteX. GEMM accelerator.

Introdução

A indústria de semicondutores enfrenta o esgotamento do escalonamento de transistores como via principal de ganho em desempenho, área e consumo. Duas restrições tornam a fabricação de System-on-Chips (SoCs) monolíticos de alto desempenho progressivamente onerosa: o rendimento de fabricação, que decai exponencialmente com a área da pastilha, e o limite do campo de exposição da litografia, que impõe um teto físico ao tamanho de uma die. Como alternativa, consolidou-se a arquitetura baseada em chiplets — a desagregação de um SoC em dies menores, possivelmente fabricadas em nós tecnológicos distintos, interconectadas em um mesmo encapsulamento (MA et al., 2022).

A viabilidade dessa abordagem depende de interfaces de comunicação die-to-die padronizadas. O Advanced Interface Bus (AIB) define uma camada física com transmissão paralela e clock encaminhado, privilegiando baixa latência e baixo consumo em conexões de curta distância; o Universal Chiplet Interconnect Express (UCIe) especifica uma pilha completa de protocolos voltada à interoperabilidade. Ambas respondem a uma mudança no custo relativo dos recursos de projeto: dentro de uma mesma pastilha, largura de barramento é abundante, ao passo que, entre dies, cada sinal consome um bump físico, recurso limitado pelo perímetro disponível na borda da pastilha. Essa restrição obriga a serialização das transações e introduz um custo de travessia inexistente no projeto monolítico.

O impacto desse custo sobre o desempenho de um sistema completo, contudo, raramente é quantificado em trabalhos de pequeno porte. Medi-lo exige mais do que caracterizar a interface isoladamente: é necessário observar uma carga de trabalho representativa atravessando a fronteira e dispor de um termo de comparação controlado. Trabalhos anteriores em nível de graduação abordam o AIB com ênfase na revisão do

protocolo e em estudos de caso de interconexão entre núcleos (COUTO, 2024), enquanto modelagens em simuladores de sistema completo privilegiam escala em detrimento da precisão de ciclo (LI et al., 2023).

Este trabalho projeta e valida, em nível de RTL, uma interface die-to-die simplificada inspirada na camada física do AIB, e a emprega para quantificar o custo da fronteira em um sistema heterogêneo simulado. O sistema é composto por um processador RISC-V VexRiscv e por um acelerador de multiplicação de matrizes (GEMM) dotado de memória local, que representa a die escrava. Adota-se aqui o termo heterogêneo no sentido funcional — a associação entre um processador de propósito geral e um datapath especializado —, e não no sentido de integração de tecnologias de fabricação distintas.

A estratégia experimental consiste em gerar, a partir das mesmas fontes de projeto, dois sistemas que diferem exclusivamente pela presença da interface: em um deles o acelerador é acoplado diretamente ao barramento interno; no outro, a mesma transação atravessa o adaptador e o canal serializado. Essa construção isola o efeito da fronteira e atende ao requisito de comparação com um barramento monolítico. Além da caracterização da latência por transação em função da largura do canal e do tempo de voo, avalia-se de que modo a intensidade aritmética da carga de trabalho altera a fração do tempo de execução dedicada à comunicação — questão diretamente relevante para aceleradores de aprendizado de máquina desagregados (YOON et al., 2024).

Metodologia

O trabalho foi desenvolvido integralmente com ferramentas de EDA de código aberto. O SoC foi gerado com o framework LiteX, que descreve hardware em Python sobre
o Migen e emite Verilog sintetizável. A verificação em nível de módulo utilizou o simulador Icarus Verilog 12.0; a simulação do sistema completo, o Verilator 5.050. O firmware bare-metal foi compilado com riscv64-elf-gcc 13.2.0 para o alvo rv32im_zicsr.

Arquitetura do sistema

O sistema é organizado em duas dies. A die mestre contém um processador RISC-V VexRiscv, memórias ROM, SRAM e RAM principal integradas, e uma UART para saída
de dados. A die escrava contém um acelerador de multiplicação de matrizes descrito manualmente em SystemVerilog.

O acelerador implementa C = A·B sobre elementos inteiros de 32 bits, com aritmética de complemento de dois em módulo 232. Ele é composto por uma memória local
(scratchpad) de 1024 palavras com duas portas independentes — uma acessível ao barramento, outra ao datapath — e por uma máquina de estados que percorre o laço triplo
da multiplicação de matrizes utilizando uma única unidade de multiplicação e acumulação
(MAC). A leitura síncrona da memória impõe três estados por operação MAC, e oendereçamento dos operandos é feito de forma incremental, dispensando

multiplicadores no
caminho de endereços. O custo de execução do datapath é, por construção, exatamente M·N·(3K+1) ciclos.

O scratchpad e os registradores de configuração e controle do acelerador ocupam uma única janela de endereços no barramento Wishbone. Essa decisão é o que torna a die
escrava autocontida: memória e controle são alcançáveis por um único ponto de entrada, o
que permite deslocá-la para trás da interface sem alterar o hardware. A região foi mapeada
em 0x90000000 e declarada como não cacheável, condição necessária para que as medições
reflitam o acesso à memória local e não o comportamento da cache de dados do processador.

Interface die-to-die

A interface é composta por três elementos, descritos manualmente em SystemVerilog: um adaptador do lado mestre, um modelo de canal físico e um adaptador do
lado escravo.

O adaptador mestre atua como escravo Wishbone perante o SoC e converte cada transação em um flit de requisição de 64 bits, contendo o bit de escrita, o endereço de palavra de 30 bits e o dado de escrita de 32 bits. O campo de seleção de bytes foi deliberadamente omitido do flit, uma vez que o acelerador aceita apenas acessos de palavra
inteira; estreitar o flit removendo campos não utilizados reproduz uma decisão típica de projeto em interfaces em que cada sinal consome um bump. O flit de resposta tem 32 bits e
transporta apenas o dado lido.

Os flits são serializados em beats de LANES bits e atravessam o canal, que introduz um atraso configurável de DELAY ciclos em cada sentido, representando o tempo de voo
entre as dies. O adaptador escravo reconstrói a transação e a executa como mestre Wishbone no barramento local da die escrava, serializando a resposta pelo caminho inverso.

O controle de fluxo decorre do próprio protocolo Wishbone clássico, que é bloqueante: existe no máximo uma transação em voo, o que dispensa mecanismos de crédito.

Estratégia experimental

Para isolar o efeito da fronteira, dois sistemas foram gerados a partir das mesmas fontes de projeto, controlados por um parâmetro de construção. No modo monolítico, o barramento do SoC é conectado diretamente ao acelerador; no modo chiplet, a mesma conexão passa pela interface. O RTL do acelerador, o firmware e o binário executado são
idênticos nos dois casos, de modo que qualquer diferença medida é atribuível exclusivamente à presença da interface. A caracterização da latência por transação foi obtida em bancada de teste dedicada, varrendo LANES em {4, 8, 16, 32} e DELAY em {0,1, 2, 4}.

Instrumentação e medição

As medições em nível de sistema utilizam um contador livre de ciclos implementado como periférico do SoC, e não o contador mcycle da arquitetura RISC-V: a variante do VexRiscv empregada não implementa a extensão Zicntr, e a leitura daquele registrador

retorna zero sem sinalizar erro. O firmware calibra em tempo de execução o custo de uma leitura do contador e o subtrai de cada intervalo medido, de modo que os valores reportados correspondam ao trabalho e não ao instrumento. Todos os ponteiros para regiões de hardware são declarados volatile, impedindo que a otimização do compilador elimine os acessos medidos.

O firmware executa sem BIOS e sem biblioteca C, com código de inicialização e script de ligação próprios, e é embarcado na memória ROM em tempo de construção. Cada execução mede separadamente três fases — carga dos operandos, computação e leitura do resultado — para uma varredura de dimensões de bloco, e verifica o resultado contra uma referência calculada em software no próprio processador.

Verificação

A verificação foi conduzida em camadas. No nível de módulo, bancadas de teste auto-verificáveis exercitam o acelerador com casos dirigidos conferíveis manualmente, casos aleatórios comparados a um modelo de referência, e casos-limite de dimensão unitária e nula, incluindo a conferência da fórmula de ciclos do datapath. No nível de interface, a mesma carga é executada através da interface e os resultados são comparados aos do acesso direto, estabelecendo equivalência funcional. No nível de sistema, o firmware verifica cada caso executado em simulação completa. O experimento foi executado com resultados consistentes em duas versões distintas do framework LiteX, em duas distribuições Linux e em duas versões do interpretador Python, com desvio inferior a 0,2% nas métricas de movimentação de dados.

DECLARAÇÃO DE USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL GENERATIVA

Em atendimento à Portaria CNPq nº 2.664, de 6 de março de 2026, que institui a Política de Integridade na Atividade Científica, declara-se o uso de ferramenta de Inteligência Artificial Generativa (IAG) no desenvolvimento deste trabalho.

Resultados e Discussões

Verificação funcional

A verificação em camadas não registrou falhas. No nível de módulo, o acelerador foi exercitado com um caso dirigido de dimensões 2x2x3, cujo resultado é conferível manualmente, com cinco casos de dimensões aleatórias entre 1 e 8 e operandos cobrindo toda a faixa de inteiros de 32 bits, e com casos-limite de dimensão unitária. Em todos eles o resultado coincidiu com o modelo de referência em software, e a duração do sinal de ocupação do datapath correspondeu exatamente à previsão $M \cdot N \cdot (3K+1)$ ciclos.No nível de interface, a mesma carga foi executada através da interface die-to-die e produziu resultados idênticos aos do acesso direto, estabelecendo equivalência

funcional.
No nível de sistema, o firmware verificou os onze casos executados em cada um dos dois
modos, totalizando vinte e duas execuções sem erro. A correção funcional é, portanto, condição estabelecida antes de qualquer discussão de desempenho.
Caracterização da latência da interface
A latência por transação foi medida em bancada dedicada para dezesseis configurações, combinando quatro larguras de canal e quatro tempos de voo. Os valores, em
ciclos de relógio, são apresentados na Tabela 1.
Os valores medidos são descritos exatamente pelo modelo L = 96/LANES + 2·DELAY + 8 (ciclos) nas dezesseis configurações, sem desvio. A variância entre transações é nula: a interface é determinística, o que era esperado dada a ausência de arbitragem, de buffers de profundidade variável e de mecanismos de retentativa.
Cada termo do modelo tem origem física identificável. O termo 96/LANES corresponde à serialização: são 64 bits de requisição e 32 bits de resposta, totalizando 96
bits que precisam ser fatiados em beats de LANES bits. É a assinatura direta da restrição de
pinos — o preço de haver substituído um barramento paralelo de aproximadamente 110 sinais por um canal estreito. O termo 2·DELAY é o tempo de voo percorrido na ida e na volta. O termo constante 8, por sua vez, foi decomposto ciclo a ciclo por instrumentação das
máquinas de estado: um ciclo para captura da requisição no adaptador mestre, um para entrega ao serializador, um para a desserialização da requisição, dois para o handshake Wishbone no barramento da die escrava, um para entrega da resposta ao serializador, um
para a desserialização da resposta e um para a asserção do reconhecimento ao SoC.
Essa decomposição converte o modelo de um ajuste empírico em uma descrição estrutural, e permite duas leituras de projeto. A primeira é que os dois ciclos do handshake
Wishbone da die escrava — que constituem o custo de acesso no modo monolítico — não
desaparecem no modo chiplet: eles reaparecem como parcela do custo total. A fronteira acrescenta custo, não o substitui. A segunda é que o retorno de alargar o canal é decrescente: entre 4 e 8 lanes a latência cai de 32 para 20 ciclos, ao passo que entre 16 e 32
lanes cai apenas de 14 para 11. Como apenas o primeiro termo escala com a largura, a curva
satura no valor 2·DELAY + 8, e a partir de certo ponto o custo passa a ser dominado pelo
tempo de voo e pelo overhead estrutural dos adaptadores. Em um projeto real, esse é precisamente o argumento que limita o dimensionamento do beachfront: acrescentar bumps
além do joelho da curva consome área de borda sem retorno proporcional em latência.
Custo da fronteira no sistema completoA Tabela 2 apresenta o resultado da execução do mesmo firmware nos dois
sistemas, com a interface configurada em 8 lanes e um ciclo de voo. Para cada dimensão de
bloco são reportados os ciclos gastos em movimentação de dados (soma das fases de

carga
dos operandos e leitura do resultado) e em computação, bem como a fração do tempo total
dedicada à movimentação.
O primeiro resultado é a assimetria entre as duas colunas de custo. A movimentação de dados tornou-se aproximadamente três vezes mais cara com a interface presente, ao passo que o tempo de computação permaneceu praticamente inalterado — a diferença entre
3121 e 3159 ciclos no maior bloco corresponde ao custo do polling do registrador de estado,
que é a única operação de controle que ainda atravessa a fronteira. Esse comportamento não
é trivial nem tautológico: ele confirma que a instrumentação isola o que se propõe a isolar.
O datapath executa integralmente dentro da die escrava, e portanto não deveria ser afetado;
a ausência de efeito mensurável valida a metodologia.
O fator de aproximadamente três também é consistente com o modelo da Tabela 1. Um acesso de palavra custa dois ciclos no modo monolítico e vinte e dois no modo com interface, uma razão de onze. A razão observada em movimentação é bem menor porque o
laço de transferência executado pelo processador inclui, além do acesso ao barramento, o
custo de instruções de controle e de acesso à memória local — ou seja, o processador é, ele
próprio, um gargalo parcial. Essa observação é relevante para a interpretação: o custo da fronteira medido em sistema é atenuado pela lentidão do agente que a atravessa, e seria maior sob um mecanismo de transferência mais eficiente, como acesso direto à memória.
O segundo resultado, e o mais consequente, está na evolução da fração de movimentação com o tamanho do bloco. A multiplicação de matrizes de dimensão N movimenta O(N2) elementos e realiza O(N3) operações, de modo que a intensidade aritmética cresce com o bloco. Espera-se, portanto, que blocos maiores desloquem o sistema do regime dominado por comunicação para o regime dominado por computação. É
o que se observa no modo monolítico: a fração de movimentação cai de 74,0% para 44,8%
quando o bloco cresce de 2x2x2 para 10x10x10, e o sistema efetivamente atravessa o ponto
de equilíbrio.
No modo com interface, a mesma varredura leva a fração de 78,8% para apenas 71,0%. O sistema permanece dominado por comunicação em toda a faixa avaliada. O aumento da intensidade aritmética atenua o efeito da fronteira, mas não o elimina.
Esse resultado tem uma consequência de projeto que merece destaque. A razão entre tempo de computação e tempo de movimentação depende de dois fatores: da intensidade
aritmética da carga, controlada pelo tamanho do bloco, e do throughput do datapath, controlado pela microarquitetura do acelerador. O acelerador empregado é deliberadamentemodesto — uma única unidade MAC, três ciclos por operação. Um datapath mais paralelo,

como um arranjo sistólico, reduziria o tempo de computação sem alterar o volume de dados a transferir, e portanto aumentaria a fração dedicada à comunicação. Em outras palavras, aumentar o paralelismo do datapath sem ampliar proporcionalmente a banda da interface agrava o desequilíbrio em vez de mitigá-lo. A conclusão obtida com o acelerador mais simples possível é, nesse sentido, conservadora: qualquer acelerador mais rápido tornaria a fronteira ainda mais dominante.

Custo em área

Para dimensionar o custo de implementação da interface, ambos os módulos foram sintetizados com Yosys e mapeados para primitivas de FPGA da família Xilinx 7-series. Os resultados constam da Tabela 3.

O resultado é contraintuitivo à primeira vista: a interface consome mais registradores do que o acelerador inteiro, e menos de metade da lógica combinatória. A explicação é estrutural. Serialização é, essencialmente, armazenamento: os dois registradores de deslocamento de 64 bits, os dois de 32 bits e os estágios de pipeline do canal respondem pela maior parte dos 504 flip-flops. O acelerador, por sua vez, concentra sua complexidade no datapath aritmético e no endereçamento, que são lógica combinatória e blocos dedicados — três fatias DSP para o multiplicador de 32 por 32 bits e um bloco de memória para o scratchpad.

A leitura de projeto é que o custo do adaptador é de armazenamento, não de computação. Trata-se do preço estrutural de converter largura em tempo, e ele escala inversamente com a largura do canal: canais mais estreitos exigem registradores de deslocamento de mesmo tamanho, mas mantêm o dado retido por mais ciclos. Cabe registrar que os valores foram obtidos sintetizando cada módulo isoladamente, o que introduz buffers de entrada e saída que não existiriam na integração, e que o mapeamento para uma família de FPGA distinta produziria números diferentes em valor absoluto, ainda que a proporção entre os módulos deva se manter.

Confronto com a literatura

O trabalho de Couto (2024) aborda o mesmo protocolo em nível de graduação e constitui o ponto de comparação mais próximo. Duas diferenças o distinguem do presente trabalho. A primeira é de topologia: naquele estudo, dois núcleos são interconectados, configurando um sistema homogêneo; aqui, a fronteira separa um processador de propósito geral de um datapath especializado, o que caracteriza heterogeneidade funcional e, mais importante, introduz do lado escravo uma carga de trabalho com intensidade aritmética controlável. A segunda é de natureza dos resultados: o presente trabalho produz um modelode latência fechado, validado em dezesseis configurações e decomposto ciclo a ciclo, além de quantificar o efeito da carga sobre a dominância da comunicação — métrica que só é possível na presença de um acelerador real do lado escravo.

Em relação a Li et al. (2023), que modelam o UCIe sobre o simulador gem5, a diferença é de método e envolve um compromisso explícito. A modelagem em simulador de sistema completo permite avaliar cargas de software complexas e escalas maiores, ao custo de abstrair o comportamento ciclo a ciclo do hardware. A abordagem em RTL adotada aqui oferece precisão de ciclo e permite obter estimativas de área a partir da mesma descrição, ao custo de restringir severamente a escala da carga avaliável. As duas abordagens são complementares, e a escolha por RTL decorre do objetivo declarado de caracterizar a interface, não a aplicação.

O resultado central deste trabalho é consistente, em escala muito menor, com o que Yoon et al. (2024) relatam para uma NPU comercial composta por dez chiplets, na qual a comunicação entre dies constitui fator determinante de eficiência energética e de desempenho. A convergência é significativa: o efeito observado aqui com uma única unidade MAC e blocos de no máximo dez elementos por dimensão reaparece em um acelerador de aprendizado de máquina de escala industrial. Isso sugere que a dominância da comunicação em sistemas desagregados é uma propriedade estrutural da razão entre banda de interconexão e capacidade de cálculo, e não um artefato de escala.

Por fim, o problema tratado por Alvarez et al. (2025) — manutenção de coerência de cache através de interconexões chip-to-chip — permaneceu deliberadamente fora do escopo. O sistema avaliado não possui caches coerentes entre dies, e a memória local do acelerador é gerenciada explicitamente pelo software. Registrar essa fronteira é relevante porque a coerência é justamente o mecanismo que transformaria a interface de um canal de transporte em um participante do protocolo de memória, com implicações de latência e complexidade de ordem distinta.

Limitações e ameaças à validade

Quatro simplificações restringem a generalidade dos resultados e devem ser consideradas na sua interpretação.

A primeira é a ausência de domínios de relógio independentes. Em uma interface AIB real, cada die possui seu próprio circuito de geração de relógio e o transmissor encaminha o relógio junto aos dados; o receptor captura no domínio recebido e atravessa para o domínio local por meio de FIFOs assíncronas. No modelo avaliado, ambas as dies compartilham o mesmo domínio, o que subestima a latência real em um termo de sincronização tipicamente de dois a três ciclos por travessia. O modelo obtido tomaria a forma 96/LANES + 2·(DELAY + S) + 8 sob essa extensão.A segunda é a limitação a uma transação em voo, decorrente do protocolo Wishbone clássico ser bloqueante. Essa restrição implica que o sistema avaliado é limitado por latência e não por banda, e explica por que alargar o canal apresenta retorno decrescente: o gargalo reside no protocolo, não no meio físico. Protocolos com transações divididas, como

AXI, ou a variante pipelined do Wishbone, permitiriam múltiplas transações simultâneas e alterariam qualitativamente a curva de vazão. Trata-se, portanto, tanto de uma limitação quanto de um resultado.

A terceira é a ausência de mecanismos de integridade e reparo. Interfaces como AIB e UCIe preveem lanes redundantes e procedimentos de reparo justamente porque conexões físicas entre dies podem falhar na montagem. O canal modelado é perfeito, o que subestima tanto a latência quanto a área de uma implementação completa.

A quarta diz respeito à representatividade da carga. O acelerador opera sobre inteiros de 32 bits, ao passo que aceleradores de inferência empregam tipicamente aritmética de 8 bits com acumulação em 32. Elementos mais estreitos aumentariam a intensidade aritmética por byte transferido e deslocariam o ponto de equilíbrio, embora a tendência qualitativa observada deva se manter.

Cabe ainda registrar, como elemento favorável à validade dos resultados, que o experimento foi reproduzido em ambientes distintos — duas versões do framework de geração do SoC separadas por mais de um ano, duas distribuições Linux e duas versões do interpretador Python — com desvio inferior a 0,2% nas métricas de movimentação de dados. As diferenças observadas são atribuíveis a variações de versão da biblioteca de descrição de hardware, que alteram marginalmente o código gerado para os laços de transferência, e não afetam nenhuma das conclusões.

Conclusão

Este trabalho projetou, verificou e caracterizou uma interface de comunicação die-to-die simplificada, inspirada na camada física do protocolo AIB, e a empregou para quantificar o custo da fronteira entre dies em um sistema heterogêneo composto por um processador RISC-V e um acelerador de multiplicação de matrizes. A geração de dois sistemas a partir das mesmas fontes, diferindo apenas pela presença da interface, permitiu atribuir as diferenças observadas à fronteira.

A caracterização produziu um modelo de latência fechado, $L = 96/LANES + 2 \cdot DELAY + 8$ ciclos, exato nas dezesseis configurações avaliadas. A decomposição ciclo a ciclo do termo constante mostrou que o custo de acesso do modo monolítico não desaparece com a fronteira: ele reaparece como parcela do custo total. O modelo evidencia ainda que o retorno de alargar o canal é decrescente, pois apenas o primeiro termo escala com a largura— observação aplicável ao dimensionamento das conexões físicas.

No sistema completo, a movimentação de dados tornou-se cerca de três vezes mais custosa, enquanto o tempo de computação permaneceu inalterado, o que valida a metodologia de medição. O resultado de maior consequência diz respeito à intensidade

aritmética: no sistema monolítico, aumentar o bloco processado reduz a fração de tempo gasta em movimentação de 74,0% para 44,8%, atravessando o ponto de equilíbrio; no sistema com interface, a mesma variação leva essa fração de 78,8% para apenas 71,0%. O
aumento da intensidade aritmética atenua, mas não elimina, a dominância da comunicação.
Como o acelerador possui uma única unidade MAC, a conclusão é conservadora: um datapath mais paralelo reduziria o tempo de computação sem alterar o volume transferido e
agravaria o desequilíbrio. Ampliar o paralelismo de um acelerador desagregado sem ampliar a banda da interface tende a piorar o aproveitamento do hardware.
A análise de área revelou que o custo da interface é predominantemente de armazenamento: o adaptador consome mais registradores que o acelerador completo. É o
preço estrutural de converter largura de barramento em tempo.
Como trabalhos futuros destacam-se a adoção de domínios de relógio independentes com sincronização por FIFOs assíncronas; a substituição do protocolo por um mecanismo
de transações divididas, de maior impacto esperado, já que o sistema é limitado por latência
e não por banda; a incorporação de mecanismos de reparo de conexões; e a introdução de
um segundo processador na die escrava, que permitiria quantificar a economia de manter a
orquestração do lado escravo da fronteira

Referências

ALVAREZ, L. B.; CHEHAIBAR, G.; BUSCH, S. c2c-gem5: full system simulation of cache-coherent chip-to-chip interconnects. In: DESIGN, AUTOMATION & TEST IN EUROPE
CONFERENCE (DATE), 2025. Anais [...]. IEEE, 2025.
CHEN, S.; ZHANG, H.; LING, Z.; ZHAI, J.; YU, B. The survey of 2.5D integrated architecture: an
EDA perspective. In: ASIA AND SOUTH PACIFIC DESIGN AUTOMATION CONFERENCE
(ASP-DAC), 30., 2025. Anais [...]. 2025.
COUTO, G. I. F. A study on inter-chiplet interfaces in system-on-chip, focusing on the advanced interface bus (AIB). 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência da
Computação) – Instituto de Informática, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,
2024.
ENJOY-DIGITAL.
LiteX:
the

FPGA
SoC
https://github.com/enjoy-digital/litex. Acesso em: 27 ago. 2026.
builder.
Disponível
em:
LI, X.; JIANG, J.; DONG, Z.; LI, S.; HE, G. MUG5: modeling of Universal Chiplet Interconnect
Express (UCIe) standard based on gem5. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ASIC(ASICON), 15., 2023. Anais [...]. IEEE, 2023.
MA, X.; WANG, Y.; WANG, Y.; CAI, X.; HAN, Y. Survey on chiplets: interface, interconnect and
integration methodology. CCF Transactions on High Performance Computing, v. 4, p. 43–52,
2022.
PELLETIER, F. et al. Open-source FPGA/SoC designs: a case study with LiteX. arXiv preprint
arXiv:2005.02506, 2020.
WATERMAN, A.; ASANOVIC, K. The RISC-V instruction set manual, volume I: user-level
ISA. RISC-V Foundation, 2019.
YOON, J. et al. The energy-efficient 10-chiplet AI hyperscale NPU on large-scale advanced
package. In: IEEE ELECTRONIC COMPONENTS AND TECHNOLOGY CONFERENCE
(ECTC), 74., 2024. Anais [...]. IEEE, 2024.

Anexos



Latência por transação (ciclos), em função da largura do canal e do tempo de voo



Ciclos por fase e fração de movimentação, por dimensão de bloco



Ocupação após síntese, mapeamento para Xilinx 7-series

CÓDIGO: ET1235

AUTOR: JOAO VICTOR CAVALCANTI FAHEINA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: Desenvolvimento sistemas geopoliméricos a partir de resíduos da indústria do Caulim para aplicação em tampões de abandono de poços de petróleo

Resumo

A geração de elevados volumes de rejeitos provenientes do beneficiamento do caulim representa um importante desafio ambiental para a indústria de mineração. Em razão da elevada concentração de aluminossilicatos, esses materiais apresentam potencial para utilização como precursores na produção de geopolímeros, contribuindo para a valorização de resíduos e para o desenvolvimento de materiais cimentícios sustentáveis. Neste trabalho, foi avaliada a viabilidade do uso de rejeito de caulim como precursor geopolimérico para uso em operações de tamponamento de poços de petróleo. O rejeito foi submetido à calcinação, e pastas geopoliméricas foram preparadas e curadas por 24 h e 7 dias a 25 °C e de 60 °C, visando avaliar a influência da temperatura de cura no desenvolvimento das propriedades mecânicas. Após 24 h de cura, os ensaios de resistência à compressão apresentaram valores que evidenciam aumento próximo a 80% da resistência mecânica devido à cura térmica. Após os ensaios mecânicos, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de investigar as transformações mineralógicas e microestruturais associadas ao processo de geopolimerização. Os resultados obtidos indicam o potencial do rejeito de caulim como matéria-prima alternativa para a produção de geopolímeros destinados à indústria de petróleo, promovendo simultaneamente o aproveitamento de resíduos minerais e o desenvolvimento de materiais sustentáveis.

Palavras-chave: Geopolímero; Sustentabilidade; Rejeito do beneficiamento do caulim.

TITLE: Development of geopolymer systems from kaolin industry waste for application in oil well abandonment plugs.

Abstract

The generation of large volumes of tailings from kaolin processing poses a significant environmental challenge for the mining industry. Due to their high aluminosilicate content, these materials have the potential to serve as precursors for geopolymer

production, thereby contributing to waste valorization and the development of sustainable cementitious materials. This study evaluated the feasibility of using kaolin tailings as a geopolymer precursor for oil well plugging operations. The tailings underwent calcination, and geopolymer pastes were prepared and cured for 24 hours and 7 days at temperatures of 25°C and 60°C to assess the influence of curing temperature on mechanical property development. After 24 hours of curing, compressive strength tests revealed an increase in mechanical strength of nearly 80% attributable to thermal curing. Following mechanical testing, the samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to investigate the mineralogical and microstructural transformations associated with the geopolymerization process. The results demonstrate the potential of kaolin tailings as an alternative raw material for producing geopolymers for the oil industry, simultaneously promoting the utilization of mineral waste and the development of sustainable materials.

Keywords: Geopolymer; Sustainability; Kaolin processing waste.

Introdução

As operações de abandono e tamponamento de poços de petróleo estão relacionadas ao isolamento através de uma camada de cimento com o intuito da vedação transversal de um segmento do poço (Khalifeh, 2020). O entendimento dos processos e materiais fundamentais às operações de P&A são essenciais ao planejamento e execução corretos e à redução de impactos ambientais associados a esses procedimentos.A utilização do cimento Portland Petrolífero é fundamental no processo de tamponamento, contudo, apresenta problemas ambientais e operacionais relacionados à produção e ao emprego do CPP. De acordo com Marmier (2023), a produção do cimento é responsável pela emissão de 7% do CO2 no mundo, o que explicita o impacto desse setor industrial no meio ambiente. O elevado consumo energético oriundo da calcinação do calcário e argilas em altas temperaturas na produção do cimento, e, consequentemente, os efeitos ambientais proporcionados, motivam o desenvolvimento de tecnologias fundamentadas na substituição de matérias-primas antes utilizadas por resíduos que reduzam a liberação de poluentes e proporcionem uma melhor gestão de rejeitos, conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010). Os geopolímeros são materiais poliméricos inorgânicos que detém por propriedades fundamentais a dureza, a durabilidade e a estabilidade térmica (Rocha, 2017). O estudo das características e das possíveis aplicações desses materiais e dos compostos que estruturam e possibilitam a formação dos geopolímeros, como alguns resíduos, são imprescindíveis ao entendimento de sua potencialidade como alternativas ao uso do cimento Portland Petrolífero. Os materiais geopoliméricos são obtidos por meio da reação química de polimerização, a partir da ativação alcalina de um precursor contendo aluminossilicatos em uma solução altamente alcalina (Silva et al., 2014). A formação dos geopolímeros pode ocorrer a partir de variadas fontes de aluminossilicatos, no entanto, “o precursor mais utilizado é o metacaulim, que provém do caulim, grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita, deckita e haloisita, além das cinzas volantes de carvão” (Freitas, 2023, p. 21). Além disso, as escórias de alto-forno e as cinzas volantes também são empregadas como precursores à formação de geopolímeros (Duxson et al., 2007). O processo de beneficiamento do caulim é amplamente utilizado pelas indústrias do papel e tintas, que fazem uso de frações mais leves e alvas do mineral, demanda essa geradora de uma elevada quantidade de resíduos que ainda possuem parcela expressiva de argilominerais, como

os aluminossilicatos (Santana et al., 2021). A presença desses filossilicatos pode indicar o potencial de utilização do rejeito de caulim como precursor aluminosilicatado na produção de geopolímeros. O principal objetivo deste trabalho é proporcionar a valorização dos sistemas geopoliméricos utilizando o rejeito oriundo do beneficiamento do caulim em substituição ao Cimento Portland Petrolífero e o desenvolvimento da sua aplicação em operações de tamponamento de poços de petróleo, com o intuito de promover a sustentabilidade no processo de cimentação de poços.

Metodologia

A metodologia deste projeto foi organizada em quatro etapas fundamentais: o processamento mecânico do resíduo de caulim e a calcinação para a obtenção do metacaulim; a formulação do geopolímero; a avaliação dos ensaios de resistência mecânica das pastas formuladas; e a caracterização de amostras sólidas do geopolímero. O resíduo de Caulim utilizado como precursor é originado de uma indústria do beneficiamento de Caulim na região do Seridó, no estado do Rio Grande do Norte. O agente ativador utilizado como fase alcalina do sistema foi uma solução de hidróxido de potássio líquido a 8M e silicato de potássio sólido. O processamento do rejeito compreendeu duas etapas principais: a redução do tamanho de partícula, realizada no moinho pulverizador de panela (AMEF AMP1-A) e a calcinação do rejeito de caulim a partir de Forno Mufla Digital Microprocessado com Controlador de multi-rampas (Modelo EDG F-3000). O material foi calcinado a uma temperatura de 700ºC por 2 horas. As amostras das pastas geopoliméricas foram submetidas à cura em banho térmico na temperatura de 60°C e em temperatura ambiente (25°C). Após o período de 24h e 7 dias em cura, as amostras foram sujeitas ao teste de resistência à compressão mecânica utilizando a máquina de ensaio Shimadzu Autograph AGS 300 kN, com velocidade de carregamento de 72 kN/min e software Trapezium X para a obtenção dos resultados. A caracterização físico-química das amostras integrou as fases minerais (DRX): análise realizada em difratômetro Bruker D8 Advance Eco (CuKα, 40 kV, 25 mA), faixa de 2θ de 5° a 70°, incremento de 0,025° e tempo de passo de 0,5 s; e a morfologia superficial foi analisada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtida através de equipamento VEGA-4 (Tescan), com detectores SE e BSE e tensão de aceleração entre 10 a 20 KeV.

Resultados e Discussões

O resíduo industrial do beneficiamento do caulim foi o precursor escolhido para a formulação dos sistemas geopoliméricos. A temperatura e o tempo do forno adotados para o procedimento de calcinação baseiam-se na literatura (Elimbi et al., 2011; Kenne Diffo et al., 2015). A temperatura de 700°C foi escolhida como a mais adequada para a calcinação de argilas caulinitas destinadas à produção de sistemas geopoliméricos. A

seleção do tempo para o procedimento de moagem do material no moinho pulverizador de panela seguiu a literatura (Bach; Matoski; Vanzetto, 2026). Os resultados convergiram para o tempo de 5 minutos de moagem, tempo adequado encontrado à redução da dimensão superficial das partículas. Após esse processo, o material foi destinado à formulação das pastas geopoliméricas. A formulação das pastas geopoliméricas fundamenta-se no planejamento experimental, a partir da combinação dos fatores (Rejeito de Caulim Calcinado + Silicato de Potássio Sólido; Hidróxido de Potássio Líquido + Água). Houve a elaboração de uma formulação padrão para teste disposto na Tabela 1. Os corpos de prova foram feitos em moldes cúbicos com 50mm de aresta. Em seguida, foram submetidos em banhos termostáticos à temperatura de 25°C e à 60°C. Posterior à cura estabelecida de 24h e 7d, foram efetuados os ensaios de resistência à compressão nos corpos de prova, os quais permitiram a identificação do desempenho do sistema geopolimérico em análise. O comparativo dos ensaios mecânicos das amostras de 24h e 7 dias expostas em condições de cura com diferentes temperaturas contribuem para a compreensão do comportamento do sistema e a potencialidade, em razão das propriedades atingidas, ao uso em operações de P&A em poços de petróleo. Os resultados do teste de resistência à compressão dispostos no Gráfico 1 explicitam o crescimento do desempenho mecânico entre o tempo de 24h e 7 dias. Observa-se, a partir dos mesmos dados adquiridos neste ensaio, a variação entre os valores de resistência mecânica entre as amostras que foram sujeitas a temperaturas diferentes. As amostras referentes ao tempo de cura de 24h tiveram resistência à compressão média de 4,15 MPa quando expostas a cura em temperatura ambiente, e 7,47 MPa quando expostas em temperatura de 60°C. As amostras que curaram durante 7 dias, tiveram resultado de resistência de 4,81 MPa quando expostas em temperatura ambiente, e 8,86 MPa quando expostas ao banho com temperatura de 60°C. A Figura 2 representa os difratogramas do rejeito de caulim bruto (curva em cinza) e após a calcinação, sob curas de 25°C (curva em azul) e de 60°C (curva em laranja) em 2θ, no intervalo de 5° e 70°. O difratograma apresenta evidências de compostos que são comuns ao material em análise, como a presença de quartzo, caulinita, muscovita e microlina. Na curva cinza (rejeito bruto), é possível identificar picos relacionados a presença de quartzo (≈ 22° e 27°) e caulinita (≈ 13°). Nas curvas em laranja e em azul (rejeito calcinado), observa-se a redução da caulinita e sua transformação em um composto amorfo (metacaulim). Os picos relacionados ao quartzo demonstrados nas curvas do rejeito calcinado permanecem, evidenciando a impureza de resíduo do precursor em análise. Podem-se inferir pelo difratograma, a redução da caulinita e do surgimento de um conteúdo amorfo, que é a intenção dessa ativação térmica, haja visto que para ocorrer as reações de geopolimerização é necessário um composto amorfo. Na figura 3 conseguimos ver micrografias dos geopolímeros preparados e curados a temperatura de 25ºC e a 60ºC. Pelas imagens de MEV não é possível ver estruturas muito distintas a partir da variação da temperatura. Pode-se inferir que nas imagens aparece uma estrutura amorfa que se assemelha a estrutura do CASH e KASH, géis silicatos representativos de geopolímeros curados. Essas estruturas são responsáveis por promover o endurecimento e resistência mecânica à pasta. Na Figura 3-b, é possível mensurar uma estrutura mais densa e homogênea, promovendo uma maior resistência à compressão, resultado encontrado no teste de compressão compilado na Figura 1.

Conclusão

O rejeito de Caulim apresenta-se como uma alternativa sustentável e promissora para a formação de sistemas geopoliméricos. Os resultados dos ensaios de compressão mecânica demonstram a capacidade dos geopolímeros na substituição dos modelos construtivos tradicionais em operações de P&A de poços de petróleo, baseando-se, sobretudo, em propriedades mecânicas e morfológicas. A compreensão a respeito do uso do rejeito de caulim como precursor na síntese de geopolímeros e da sua utilização em condições de tamponamento são imprescindíveis ao aperfeiçoamento dessa tecnologia e do processo da substituição do cimento Portland Petrolífero. Ademais, os geopolímeros e o seu método de produção evidenciam características fundamentais à redução das emissões globais de CO2 , e promovem, desse modo, o desenvolvimento de alternativas sustentáveis mantendo os critérios técnicos exigidos em um processo de cimentação de poços de petróleo.

Referências

M. Khalifeh, A. Saasen, Introduction to Permanent Plug and Abandonment of Wells, Springer
International Publishing, Cham, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-39970-2.
MARMIER, A. Decarbonization Options for the Cement Industry. Luxembourg: Publications Office of
the European Union, 2023.
BRASIL. [Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010]. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera
a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1,
Brasília, DF, ano 147, n. 147, p. 3-7, 3 ago. 2010.
ROCHA, Thais da Silva. Estudo do desempenho de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim
ativadas com silicatos comercial e alternativo. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.
SILVA, A. M.; PEREIRA, C. E.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. Síntese de geopolímero usando como
precursor a escória. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 58., 2014, Bento
Gonçalves. ABCeram, 2014. p. 2898-2906.
FREITAS, A. D. L. de. Desenvolvimento de geopolímeros utilizando materiais de baixo custo visando a
melhoria das propriedades de ligante asfáltico. 2023. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de
Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023. DUXSON, P. et al. Geopolymer technology:
the current state of the art. Journal of Materials Science, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.
SANTANA, C. M. de A.; AZEVEDO, C.; LIMA, J. B. de O.; SILVA, F. J. da. Avaliação da reatividade

de rejeitos de caulim para uso como precursor geopolimérico. Conjecturas, v. 21, n. 13, p. 320–335, 10
nov. 2021.
ELIMBI, A.; TCHAKOUTÉ, H. K.; NJOPWOUO, D. Effects of calcination temperature of kaolinitic
clays on the properties of geopolymer cements. Construction and Building Materials, v. 25, n. 6, p. 2805-
2812, 2011.
KENNE DIFFO, B. B. et al. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-
based geopolymers. Journal of Asian Ceramic Societies, v. 3, n. 1, p. 130–138, 2015.
BACH, Natália Smaniotto; MATOSKI, Adalberto; VANZETTO, Suelen Cristina. Síntese de
geopolímeros a partir da utilização de resíduos industriais. Revista Internacional de Ciências, Rio de
Janeiro, v. 16, n. 01, p. 93-110, jan./abr. 2026.

Anexos



Figura 1. Resistência à compressão dos sistemas geopoliméricos após 24 h e 7 dias de cura a 25 e 60 °C.



Figura 2. Difratogramas do rejeito de caulim bruto e dos sistemas geopoliméricos curados a 25 e 60 °C



Figura 3. Micrografias dos geopolímeros produzidos e curados a) a 25ºC, b) a 60ºC



Tabela 1. Formulação do sistema geopolimérico com razão L/S de 0,50

CÓDIGO: ET1244

AUTOR: JÚLIA ELLEN DE LIMA NUNES

ORIENTADOR: MARCOS ANTONIO LEITE DO NASCIMENTO

TÍTULO: AVANÇANDO NA QUANTIFICAÇÃO DOS VALORES CIENTÍFICO E EDUCATIVO DE POTENCIAIS GEOSSÍTIOS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – 2ª Fase

Resumo

O estado do Rio Grande do Norte apresenta significativa geodiversidade, representada por diferentes contextos geológicos, geomorfológicos, sedimentares, paleontológicos e mineralógicos, que constituem importante patrimônio geológico. Este estudo teve como objetivo avaliar quantitativamente 175 Locais de Interesse Geológico (LIGs) inventariados no estado, com foco no Valor Científico (VC) e no Risco de Degradação (RD). A pesquisa baseou-se na metodologia proposta por Brilha (2016), utilizando critérios ponderados para a quantificação de ambos os parâmetros. Os LIGs foram classificados em cinco níveis por meio de percentis, permitindo estabelecer sua hierarquia relativa. As pontuações de VC variaram de 100 a 340 pontos, enquanto as de RD variaram de 130 a 400 pontos. Quanto ao VC, 17 LIGs foram classificados como Muito Alto, destacando-se as Rochas Calcissilicáticas da Mina Brejuí e o Basalto no Vale Vulcânico, ambos com 340 pontos. Por outro lado, 89 LIGs foram classificados como Muito Baixo. Em relação ao RD, 12 LIGs apresentaram Risco Muito Alto, sendo as Falésias da Via Costeira, em Natal, o local com maior pontuação (400 pontos). Os resultados evidenciam a heterogeneidade dos LIGs quanto à relevância científica e à vulnerabilidade à degradação, permitindo identificar áreas prioritárias para ações de geoconservação. Dessa forma, a avaliação quantitativa contribui para o conhecimento, a valorização e o planejamento da conservação do patrimônio geológico do Rio Grande do Nort

Palavras-chave: Geodiversidade; Patrimônio Geológico; Lugares de Interesse Geológico

TITLE: ADVANCING THE QUANTIFICATION OF THE SCIENTIFIC AND EDUCATIONAL VALUES OF POTENTIAL GEOSITES IN THE STATE OF RIO GRANDE DO NORTE – PHASE 2

Abstract

The state of Rio Grande do Norte presents significant geodiversity, represented by diverse geological, geomorphological, sedimentary, paleontological, and mineralogical contexts that constitute an important geological heritage. This study aimed to quantitatively assess 175 Geologically Important Sites (LIGs) inventoried in the state, focusing on Scientific Value (SV) and Degradation Risk (DR). The research was based on the methodology proposed by Brilha (2016), using weighted criteria to quantify both parameters. The LIGs were classified into five levels using percentiles, allowing their relative hierarchy to be established. SV scores ranged from 100 to 340 points, while DR scores ranged from 130 to 400 points. Regarding SV, 17 LIGs were classified as Very High, with the Calc-silicate Rocks of Mina Brejuí and the Basalt in the Volcanic Valley standing out with 340 points each. In contrast, 89 LIGs were classified as Very Low. Regarding DR, 12 LIGs presented Very High Risk, with the Cliffs of Via Costeira in Natal achieving the highest score (400 points). The results demonstrate the heterogeneity of LIGs in terms of scientific relevance and vulnerability to degradation, enabling the identification of priority areas for geoconservation actions. Thus, the quantitative assessment contributes to the knowledge, appreciation, and conservation planning of the geological heritage of Rio Grande do Norte.

Keywords: Geodiversity; Geological Heritage; Geologically Important Sites.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

A geodiversidade corresponde à variedade de elementos geológicos, geomorfológicos, pedológicos e hidrológicos presentes na natureza. Parte desses elementos possui valores relevantes para a ciência, educação, cultura e turismo, constituindo o patrimônio geológico. Nesse contexto, a geoconservação reúne estratégias de inventariação, avaliação, valorização e proteção dos Lugares de Interesse Geológico (LIGs).

A quantificação dos LIGs permite avaliar sua relevância e estabelecer prioridades de conservação por meio de critérios técnicos. Entre as metodologias utilizadas destaca-se a proposta por Brilha (2016), que possibilita a avaliação quantitativa de diferentes atributos relacionados ao patrimônio geológico.

O Rio Grande do Norte apresenta expressiva geodiversidade, representada por diferentes contextos litológicos, estruturais, sedimentares, geomorfológicos e paleontológicos. O Inventário do Patrimônio Geológico do Estado do Rio Grande do Norte, desenvolvido por Dias (2022), identificou 175 LIGs distribuídos pelo território potiguar.

Diante disso, o presente trabalho realiza a avaliação quantitativa desses LIGs, com ênfase no Valor Científico e no Risco de Degradação, visando contribuir para a hierarquização dos afloramentos e para o estabelecimento de prioridades de geoconservação no estado.

1.2 Justificativa

O Rio Grande do Norte apresenta significativa diversidade geológica, resultante de sua complexa evolução tectônica, o que proporciona a ocorrência de diversos Lugares de Interesse Geológico com relevância científica, educativa, turística e cultural.

Apesar dessa importância, esses lugares de interesse geológico estão sujeitos a diferentes processos de degradação, principalmente relacionados às atividades antrópicas e à ocupação do território. Por serem registros naturais não renováveis, sua perda pode representar danos irreversíveis para o conhecimento científico e para a memória geológica regional.

Nesse sentido, a quantificação dos LIGs é fundamental para avaliar sua relevância, identificar aqueles mais vulneráveis e estabelecer prioridades de conservação. Assim, este trabalho busca complementar o inventário realizado por Dias (2022), fornecendo informações quantitativas que possam subsidiar ações de geoconservação, planejamento territorial e valorização do patrimônio geológico potiguar.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Realizar a avaliação quantitativa dos Lugares de Interesse Geológico do estado do Rio Grande do Norte, com ênfase no Valor Científico e no Risco de Degradação, contribuindo para a hierarquização e definição de prioridades de geoconservação.

1.3.2 Objetivos Específicos

Aplicar a metodologia de Brilha (2016) aos 175 LIGs inventariados no Rio Grande do Norte;Quantificar e avaliar o Valor Científico e Risco de Degradação dos LIGs;Hierarquizar os LIGs a partir dos resultados obtidos;Identificar os afloramentos de maior relevância científica e maior vulnerabilidade à degradação;Contribuir para ações de geoconservação e gestão do patrimônio geológico estadual.

1.4 Localização da Área de Estudo

A área de estudo compreende o estado do Rio Grande do Norte, localizado na região Nordeste do Brasil, com aproximadamente 52.800 km². O estado é limitado pelo Oceano Atlântico ao norte e leste, pela Paraíba ao sul e pelo Ceará a oeste (Figura 1.1).

Geologicamente, o território potiguar engloba unidades do embasamento cristalino da Província Borborema e coberturas sedimentares mesozoicas e cenozoicas, além de diversificadas feições geomorfológicas, sedimentares, paleontológicas e vulcânicas. Essa diversidade está associada à ocorrência de numerosos Lugares de Interesse Geológico.

Metodologia

2. METODOLOGIA

2.1 Base de dados da Área de Estudo

O presente estudo baseou-se na metodologia de avaliação quantitativa proposta por Brilha (2016), aplicada aos 175 Lugares de Interesse Geológico catalogados por Dias (2022) no estado do Rio Grande do Norte. A base de dados foi obtida a partir do inventário geológico previamente realizado, composto por informações de levantamentos de campo e fontes bibliográficas.

2.2 Metodologia das Avaliações Quantitativas

A avaliação quantitativa foi realizada por meio da atribuição de pontuações de 1 a 4 para cada critério, considerando o Valor Científico (VC) e o Valor do Risco de Degradação (VRD). O VC foi determinado a partir dos critérios de representatividade, localidade-chave, conhecimento científico, integridade, diversidade geológica, raridade e limitações de uso, com pesos específicos conforme Brilha (2016). O VRD foi avaliado considerando a deterioração dos elementos geológicos, proximidade de áreas ou atividades com potencial de degradação, proteção legal, acessibilidade e densidade populacional.

Cada critério possui indicadores específicos para a atribuição das pontuações e pesos diferenciados, conforme a metodologia de Brilha (2016). A ponderação considera a importância relativa de cada parâmetro na avaliação dos LIGs, atribuindo maior peso aos critérios diretamente relacionados à relevância científica, como representatividade e localidade-chave. Critérios como conhecimento científico e diversidade geológica apresentam menor peso, considerando que sua pontuação pode ser influenciada pela disponibilidade de estudos ou pelas características do local. Dessa forma, a utilização de pesos diferenciados permite uma avaliação mais equilibrada da relevância e do risco de degradação dos LIGs.

2.2.1 Adequação da Quantificação do Risco de Degradação

Foi realizada uma adequação no indicador de “Acessibilidade”, pertencente ao eixo de Risco de Degradação. Considerando as características de infraestrutura dos LIGs no Rio Grande do Norte, foi retirada a exigência de estacionamento para ônibus na atribuição da pontuação máxima. Assim, a pontuação 4 passou a corresponder a locais situados a menos de 100 m de estrada asfaltada. Também foi substituído o termo “estradas de cascalho” por “estradas de terra”, buscando adequar o critério às condições locais.

2.3 Desenvolvimento e tratamento dos dados

Os dados dos 175 LIGs foram organizados em planilhas e avaliados individualmente conforme os critérios de Brilha (2016). Para os critérios de Acessibilidade e Proximidade de áreas/atividades com potencial de causar degradação, utilizou-se o Google Earth como ferramenta de apoio à análise espacial. A avaliação do Valor Científico foi fundamentada em revisão bibliográfica, relatórios técnicos e informações de campo disponíveis.

Para o critério de Densidade Populacional, foram utilizados dados do Censo Demográfico de 2022, obtidos na Tabela 4714 do Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA) (IBGE, 2023). Os municípios foram classificados de acordo com os intervalos de densidade populacional estabelecidos por Brilha (2016), utilizando planilha auxiliar e fórmulas lógicas para automatizar a atribuição das pontuações.

2.4 Análise dos dados

A quantificação do Valor Científico e do Risco de Degradação foi realizada pelo método da soma ponderada, considerando a pontuação de cada critério e seus respectivos pesos:

Em que Pi corresponde à pontuação atribuída ao critério e Wi ao seu respectivo peso. O procedimento resultou em índices numéricos de VC e VRD para cada LIG, posteriormente utilizados na ordenação e comparação dos afloramentos.

Para facilitar a interpretação dos resultados, os 175 LIGs foram classificados em cinco níveis — Muito Alto, Alto, Médio, Baixo e Muito Baixo — a partir dos percentis >P90, P85-P90, P75-P85, P50-P75 e <P50. Em seguida, os resultados de VC e RD foram cruzados em uma matriz de priorização, permitindo identificar os LIGs de maior relevância científica e aqueles com maior risco de degradação. Os resultados foram apresentados por meio de tabelas, matrizes e representações gráficas.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização geral dos LIGs avaliados

Foram avaliados 175 Lugares de Interesse Geológico (LIGs) previamente inventariados por Dias (2022) e sistematizados por Dias et al. (2023), distribuídos por diferentes regiões do Rio Grande do Norte. Esses lugares abrangem uma ampla diversidade de contextos geológicos, litológicos, estruturais, geomorfológicos, sedimentares, paleontológicos e mineralógicos, contemplando tanto o embasamento cristalino quanto as bacias sedimentares e coberturas cenozoicas e quaternárias do estado.

Os resultados evidenciaram diferenças significativas entre os LIGs quanto à relevância científica e à vulnerabilidade à degradação. O Valor Científico (VC) variou de 100 a 340 pontos, enquanto o Risco de Degradação (RD) apresentou valores entre 130 e 400 pontos. Essa variação demonstra a heterogeneidade do conjunto analisado e reforça a importância da quantificação para a hierarquização dos sítios e definição de prioridades de geoconservação.

3.2 Avaliação quantitativa do Valor Científico

Os 175 LIGs foram classificados em cinco níveis de Valor Científico (VC): Muito Baixo, Baixo, Médio, Alto e Muito Alto, utilizando os percentis >P90, P85-P90, P75-P85, P50-P75 e <P50. como pontos de corte. Essa classificação permitiu estabelecer uma hierarquia relativa entre os sítios a partir da distribuição das pontuações obtidas.

Os resultados evidenciaram diferentes níveis de relevância científica entre os LIGs avaliados. A classe Muito Alto, correspondente aos valores acima do P90, reuniu 17 LIGs, que apresentaram as maiores pontuações e melhor desempenho conjunto nos critérios de avaliação. Em contrapartida, 89 LIGs (50,9%) foram classificados como Muito Baixo, representando a maior concentração de sítios nessa categoria.

3.3 Avaliação quantitativa do Risco de Degradação

A avaliação do Risco de Degradação (RD) permitiu identificar a vulnerabilidade dos 175 LIGs frente aos fatores capazes de comprometer a conservação de seus atributos geológicos, fornecendo subsídios para a definição de prioridades de gestão, monitoramento e geoconservação.

Os resultados apresentaram concentração de pontuações nas classes superiores. Em função da distribuição dos dados e da ocorrência de valores repetidos, os percentis P85-P90 e >P90 apresentaram o mesmo valor de corte, não havendo LIGs classificados na categoria Alto. Dessa forma, os sítios que atingiram o limite do >P90 foram enquadrados diretamente na classe Muito Alto, totalizando 12 LIGs. Esses locais representam os sítios de maior vulnerabilidade relativa e, portanto, demandam maior atenção nas estratégias de conservação.

3.4 Lugares de Interesse Geológico em destaque

A avaliação quantitativa permitiu identificar os LIGs que mais se destacaram quanto ao Valor Científico (VC) e ao Risco de Degradação (RD). Esses resultados possibilitam reconhecer os sítios de maior relevância científica e aqueles que apresentam maior vulnerabilidade, contribuindo para a definição de prioridades de geoconservação no Rio Grande do Norte.

Nas subseções seguintes são apresentados os LIGs que obtiveram os maiores e menores valores nos parâmetros avaliados, com destaque para os fatores que contribuíram para suas classificações.

3.4.1 Destaques do Valor Científico

A análise do Valor Científico permitiu identificar os LIGs que apresentaram maior e menor destaque dentro do conjunto de 175 sítios avaliados. A classificação possibilitou estabelecer uma hierarquia relativa entre os locais, evidenciando diferenças no desempenho dos critérios utilizados na quantificação (Figura 3.1).

3.4.1.1 LIGs com maiores valores científicos

Dos 175 LIGs avaliados, 17 foram classificados como Muito Alto Valor Científico, com pontuações superiores ao P90, estabelecido em 275 pontos. As maiores pontuações foram obtidas pelas Calcissilicáticas da Mina Brejuí e pelo Basalto no Vale Vulcânico,

ambos com 340 pontos. Em seguida, destacaram-se o Quartzito nos Cânions dos Apertados, os Diques de Diabásios do Rio Salgado e o Calcário Lajedo Soledade, com 330 pontos cada.

Os LIGs de maior destaque apresentaram, de modo geral, pontuações elevadas nos critérios de Representatividade, Conhecimento Científico, Integridade, Diversidade Geológica e Raridade, evidenciando a combinação de atributos que contribuiu para os maiores valores de VC. As Calcissilicáticas da Mina Brejuí e o Basalto no Vale Vulcânico atingiram pontuação máxima nesses cinco critérios, destacando-se como os locais de maior Valor Científico do conjunto analisado.

Os resultados detalhados dos 17 LIGs classificados como Muito Alto são apresentados na Tabela 3.1.

3.4.1.2 LIGs com menores valores científicos

Dos 175 LIGs avaliados, 89 foram classificados como Muito Baixo Valor Científico, correspondendo a aproximadamente 50,9% do conjunto analisado e representando a maior concentração entre as classes. Essa classificação indica uma menor expressão relativa dos atributos científicos avaliados, não significando ausência de interesse ou importância geológica.

As menores pontuações foram registradas pelos Arenitos no Mirante do Canto, com 100 pontos, seguido pelo Granito no Cruzeiro de Cerro Corá, com 105 pontos. O Arenito da Fonte da Bica e os Arenitos em Cel. João Pessoa apresentaram 110 pontos, enquanto o Augen gnaisse em Major Felipe obteve 115 pontos.

Os Arenitos no Mirante do Canto apresentaram a menor pontuação do inventário, com desempenho mínimo nos critérios avaliados. Os demais LIGs também apresentaram pontuações reduzidas na maioria dos critérios, especialmente em Representatividade, Conhecimento Científico, Diversidade Geológica e Raridade, contribuindo para seus baixos valores finais.

De modo geral, os resultados indicam que os LIGs classificados como Muito Baixo apresentam menor expressão conjunta dos atributos científicos em comparação aos demais sítios. Essa classificação possui caráter relativo ao conjunto analisado e não implica ausência de importância geológica ou necessidade de conservação.

3.4.2 Destaques do Risco de Degradação

A avaliação do Risco de Degradação (RD) permitiu identificar os LIGs que apresentaram maior e menor suscetibilidade relativa aos fatores capazes de comprometer a conservação de seus atributos geológicos. A análise dos extremos da distribuição possibilitou reconhecer os locais que demandam maior atenção em ações de monitoramento, manejo e geoconservação (Figura 3.2).

3.4.2.1 LIGs com os maiores riscos de degradação

Dos 175 LIGs avaliados, 12 foram classificados como Muito Alto Risco de Degradação, correspondendo aos valores superiores ao P90, estabelecido em 335 pontos, e representando aproximadamente 6,9% do conjunto analisado.

As maiores pontuações foram obtidas pelas Falésias da Via Costeira de Natal, com 400 pontos, pelos Beachrocks da Praia de Areia Preta, com 385 pontos, e pelo Arenito em Ceará-Mirim, com 380 pontos. Também se destacaram o Granito Porfirítico a sul de Acari, os Filitos e Xistos na Barragem de Cruzeta e a Paleocascalheira da RN-233, com 370 pontos cada.

As Falésias da Via Costeira de Natal apresentaram o maior RD do inventário, atingindo pontuação máxima nos cinco critérios avaliados. Os demais LIGs do grupo também apresentaram, de modo geral, pontuações elevadas, principalmente nos critérios relacionados à Deterioração dos Elementos Geológicos, Proximidade de áreas ou atividades com potencial de degradação e Acessibilidade. Em alguns locais, as condições de Proteção Legal e Densidade Populacional também contribuíram para a elevação das pontuações.

Completam o grupo dos 12 LIGs classificados como Muito Alto as Falésias da Ladeira do Sol, Lagoa de Pitangui, Arenito da Divisa Currais Novos-Cerro Corá, Seção-tipo da Formação Barreiras em Macaíba, Lagoa de Guaraíras e Parque das Dunas. Esses sítios constituem o grupo de maior risco relativo do inventário e, portanto, representam áreas prioritárias para ações de acompanhamento e geoconservação (Tabela 3.2).

Conclusão

4. CONCLUSÃO

A avaliação quantitativa dos 175 Lugares de Interesse Geológico (LIGs) do Rio Grande do Norte permitiu estabelecer uma hierarquização dos sítios com base no Valor Científico (VC) e no Risco de Degradação (RD), evidenciando a diversidade do patrimônio geológico potiguar quanto à relevância científica e à vulnerabilidade à degradação.

Os resultados do Valor Científico apresentaram ampla variação, entre 100 e 340 pontos. Ao todo, 17 LIGs foram classificados como Muito Alto Valor Científico, destacando-se as Calcissilicáticas da Mina Brejuí e o Basalto no Vale Vulcânico, ambos com 340 pontos. Em contrapartida, 89 LIGs foram classificados como Muito Baixo, correspondendo a 50,9% do conjunto analisado. Essa distribuição demonstra diferentes níveis de expressão dos atributos científicos, influenciados principalmente por critérios como representatividade, integridade, diversidade geológica, raridade e conhecimento científico.

Quanto ao Risco de Degradação, os valores variaram de 130 a 400 pontos. Foram identificados 12 LIGs na categoria Muito Alto Risco, considerando o limite do P90, estabelecido em 335 pontos. Entre os locais mais vulneráveis destacaram-se as Falésias

da Via Costeira de Natal, com a maior pontuação do inventário, seguidas pelos Beachrocks da Praia de Areia Preta e pelo Arenito em Ceará-Mirim. A elevada vulnerabilidade desses sítios esteve relacionada principalmente à deterioração dos elementos geológicos, à proximidade de áreas ou atividades potencialmente degradadoras e à acessibilidade, além da influência de aspectos como proteção legal e densidade populacional em alguns locais.

A aplicação da metodologia de Brilha (2016), associada às adaptações realizadas para as condições do Rio Grande do Norte, mostrou-se adequada para a quantificação e comparação dos LIGs. A utilização de percentis possibilitou estabelecer classes relativas de Valor Científico e Risco de Degradação, contribuindo para reduzir a subjetividade da análise e facilitar a identificação de áreas prioritárias.

Dessa forma, o estudo fornece uma base quantitativa para o conhecimento, a sistematização e a gestão do patrimônio geológico do Rio Grande do Norte, subsidiando ações de geoconservação e monitoramento. Os resultados reforçam, ainda, a necessidade de continuidade das pesquisas, especialmente nos LIGs que apresentam elevada relevância científica associada a maior vulnerabilidade à degradação, de modo a orientar estratégias de conservação e valorização do patrimônio geológico estadual.

Referências

5. REFERÊNCIAS

DIAS, Marília Cristina Santos Souza. Inventário do patrimônio geológico do estado do Rio Grande do Norte, NE do Brasil. 2022.

DIAS, Marília Cristina Santos Souza et al. Inventário do patrimônio geológico do Estado do Rio Grande do Norte, NE do Brasil. Geopatrimônio , v. 15, n. 2, pág. 50, 2023.

BRILHA, José. Inventário e avaliação quantitativa de geossítios e sítios de geodiversidade: uma revisão. Geoheritage , v. 8, n. 2, p. 119-134, 2016.

Anexos



Figura 1.1: Mapa de localização da área de estudo. Fonte: A autora, 2026



Figura 3.1: Mapa de localização da distribuição dos Valores de Risco de Degradação. Fonte: A autora, 2026.



Tabela 3.1: Classificação dos Lugares de Interesse Geológico com maior Valor Científico. Fonte: A autora, 2026.



Figura 3.2: Mapa de localização da distribuição dos Valores de Risco de Degradação. Fonte: A autora, 2026.



Tabela 3.2: Classificação dos Lugares de Interesse Geológico com maior Risco de Degradação. Fonte: A autora, 2026.

CÓDIGO: ET1274

AUTOR: LARA IASMIN ALVES DA ROCHA

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Degradação de poluentes orgânicos sob catalisadores a base de Ag/CoFe2O4/SiO2

Resumo

A contaminação de águas por fármacos, como o paracetamol, tem impulsionado o desenvolvimento de processos fotocatalíticos avançados. Neste trabalho, catalisadores Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 foram sintetizados e aplicados na degradação fotocatalítica do paracetamol sob radiação UV. As caracterizações confirmaram a for mação da fase espinélio da ferrita de cobalto, a preservação da estrutura mesoporosa da SBA-15 e a presença de prata metálica na superfície. A incorporação de Ag favoreceu a separação das cargas fotoinduzidas e melhorou a eficiência fotocatalítica. O catalisador contendo 3% de Ag apresentou o melhor desempenho, alcançando 100% de degradação em 5 h, além de boa estabilidade e reutilização. Os resultados evidenciam o potencial do sistema Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 para aplicações ambientais.

Palavras-chave: Fotocatálise, Paracetamol, Ferrita de cobalto, SBA-15, Prata.

TITLE: Degradation of organic pollutants using Ag/CoFe2O4/SiO2-based catalysts

Abstract

Water contamination by pharmaceuticals such as paracetamol has encouraged the development of advanced photocatalytic processes. In this work, Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 catalysts were synthesized and applied to paracetamol photodegradation under UV irradiation. Characterization analyses confirmed the formation of the cobalt ferrite spinel phase, the preservation of the SBA-15 mesoporous structure and the presence of metallic silver on the catalyst surface. Silver incorporation improved charge separation and enhanced the photocatalytic efficiency. The catalyst containing 3 wt.% Ag showed the best performance, achieving 100% degradation within 5 h, in addition to good stability and reusability. These results demonstrate the potential of the Ag/$CoFe_2O_4$/SBA 15 system for environmental applications.

Keywords: Photocatalysis, Paracetamol, Cobalt ferrite, SBA-15, Silver

Introdução

A crescente presença de contaminantes emergentes em corpos hídricos, especialmente fármacos como o paracetamol, tem despertado preocupação devido à sua elevada persistência e à baixa eficiência dos tratamentos convencionais na sua remoção. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente a fotocatálise heterogênea, destacam-se por promoverem a geração de espécies reativas, como radicais hidroxila (•OH), capazes de degradar moléculas orgânicas recalcitrantes (1-4). Entre os materiais empregados em fotocatálise, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) apresenta propriedades estruturais, magnéticas e semicondutoras favoráveis, como estabilidade química, absorção na região do visível e facilidade de recuperação magnética. Entretanto, a rápida recombinação dos pares elétron–lacuna limita sua eficiência fotocatalítica. Como estratégia para minimizar esse efeito, a incorporação de prata favorece a separação das cargas fo toinduzidas e aumenta a geração de espécies reativas oxidantes. Além disso, a SBA-15 contribui para maior dispersão da fase ativa e elevada área superficial (1,5-7). Dessa forma, neste trabalho foram sintetiza dos e avaliados catalisadores $Ag/CoFe_2O_4$/SBA-15 aplicados à degradação fotocatalítica do paracetamol em meio aquoso, investigando a influência do teor de prata sobre as propriedades estruturais e fo tocatalíticas do sistema.

Metodologia

Síntese dos materiais.

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada por rota hidrotérmica, utilizando P123 como direcionador estrutural e TEOS como fonte de sílica (5). O catalisador $CoFe_2O_4$/SBA-15 foi obtido por impregnação úmida utilizando nitrato de ferro e nitrato de cobalto, seguido de secagem e calcinação a 700 °C por 4 h para formação da fase espinélio. Posteri ormente, realizou-se a impregnação com prata (3, 5 e 7% m/m) pelo método de impregnação incipiente utilizando nitrato de prata, seguida da redução da prata por exposição à radiação UV-C, para obtenção da prata metálica (Ag^0) na superfície do fotocatalisador.

Caracterização dos materiais.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia UV-Vis por refletância difusa e fisissorção de N_2.

Testes fotocatalíticos.

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando 200 mL de solução de paracetamol (25 ppm), sob irradiação de três lâmpadas de vapor de mercúrio de 20 W, empregando 100 mg de catalisador em pH 4. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação, no escuro, por 30 min, para atingir o equilíbrio de adsorção–dessorção. A degradação do paracetamol foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis (DR5000-03, HACH) durante 5 h de reação.

Resultados e Discussões

A Figura 1A apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 com diferentes teores de prata, confirmando a formação da fase espinélio de $CoFe_2O_4$ (ICDD 00-001-1121) e pequenas quantidades de hematita (Fe_2O_3), possivelmente decorrentes de reações incompletas durante a síntese (1,5). A Figura 1B mostra os difrato gramas de DRX a baixo ângulo da SBA-15 e dos catalisadores sintetizados, evidenciando a preservação da estrutura mesoporosa do suporte após a incorporação da prata (6).

A Figura 2 apresenta os espectros de varredura completa obtidos por XPS dos diferentes catalisadores sintetizados. As análises evidenciaram a presença de Si, O, Ag, Fe, C e Co, confirmando a síntese da heterojunção Ag/ferrita/SiO_2. Os sinais de Fe 2p e Co 2p corroboraram a formação da estrutura espinélio de $CoFe_2O_4$, enquanto os de Ag 3d indicaram a presença predominante de prata metálica. O pico Si 2p confirmou a presença da SBA-15 e os espectros de O 1s revelaram grupos hidroxila superficiais importantes para a geração de espécies reativas oxidantes (6,8–10).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a amostra de SBA-15 pura e para as amostras modificadas (figura 3) apresentaram comportamento do tipo IV, com histerese H1, característico de materiais mesoporosos com poros cilíndricos uniformes, típicos da SBA-15 (8,11). Esses resultados indicam que a estrutura mesoporosa do suporte foi preservada após a incorporação da ferrita de cobalto e da prata, corroborando os resultados obtidos por DRX a baixo ângulo.

Ao analisar a Tabela 1, observa-se uma redução da área superficial e da porosidade dos materiais após a incorporação da ferrita de cobalto e da prata. Essa diminuição indica a deposição da fase ativa no interior dos canais mesoporosos da SBA 15, reduzindo o volume disponível para a adsorção de N_2 e, consequentemente, a área superficial dos materiais (12).

A análise espectroscópica (figura 4) revelou que a energia de band gap do sistema sem prata é de aproximadamente 2,6 eV, caindo para cerca de 2,5 eV com a adição de Ag. A presença de prata induz a inserção de estados eletrônicos intermediários na estrutura, facilitando transições de menor energia e resultando em uma absorção mais eficiente na região do visível. Além disso, a prata atua como coletora de elétrons fotogerados, formando uma barreira de Schottky na interface Ag/$CoFe_2O_4$, o que reduz a recombinação de pares elétron-lacuna, prolongando o tempo de vida das cargas fotogeradas e potencializando a eficiência fotocatalítica. A SBA 15 contribui na dispersão das partículas, aumentando a área superficial e fornecendo sítios ativos adicionais, o que favorece a separação de cargas e melhora o desempenho do sistema na absorção de luz visível. Assim, a combinação de $CoFe_2O_4$, prata e SBA-15 resulta em um material promissor para aplicações fotocatalíticas sob luz visível (1,8).

Os resultados dos testes fotocatalíticos (Figura 5) demonstraram que o paracetamol apre senta baixa sensibilidade frente à radiação utilizada, uma vez que, na fotólise realizada na ausência do catalisador, a degradação foi de aproximadamente 31% ao longo de 5 h de reação. Para o catalisador isento de prata, observou-se que a ferrita de cobalto suportada em SBA-15 apresenta atividade fotocatalítica, com capacidade de degradação em torno de 60% em 5 h, porém limitada pela rápida recombinação dos pares elétron–lacuna. A incorporação de prata metálica promoveu melhoria significativa no desempenho do sistema devido à formação de uma interface metal–semicondutor do tipo barreira de Schottky, favorecendo a separação das cargas fo toinduzidas e a geração de espécies

reativas oxidan tes (13). Entre os materiais sintetizados, o catalisador contendo 3% de Ag (Ag3) apresentou o melhor desempenho, alcançando 100% de degradação do paracetamol em 5 h e comportamento cinético de pseudo-primeira ordem (14). Esse resultado pode ser atribuído à melhor dispersão da prata na superfície do semicondutor em baixas concentrações, favorecendo a captura de elétrons sem comprometer a absorção de luz (15,16). Em contrapartida, teores superiores a 3% de prata reduziram a eficiência fotocatalítica devido ao efeito de sombreamento e à formação de centros de recombinação (16-18).

A propriedade magnética do material possibilitou sua fácil separação do meio reacional por meio da aplicação de um campo magnético externo, permitindo sua recuperação e reutilização. Nos testes de reuso (figura 6), o catalisador Ag3 manteve eficiência de degradação superior a 90% após três ciclos consecutivos, com 100%, 93% e 91% de degradação, respectivamente, demonstrando sua estabilidade e potencial de reutilização.

Conclusão

Os resultados demonstraram que os catalisadores Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 apresentam elevado potencial para aplicação em processos fotocatalíticos voltados à degradação de contaminantes farmacêuticos em meio aquoso. A incorporação de prata promoveu melhoria significativa na eficiência fotocatalítica, sendo o material contendo 3% de Ag o mais eficiente. Além disso, os materiais apresentaram estabilidade estrutural e boa reutilização, evidenciando potencial para aplicações ambientais.

Referências

[1] SOARES, J. de O. et al. Nanomaterials, 2022, v. 12, p. 3566.
[2] RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Environment
[3] RIVERA-UTRILLA, J. et al. Chemosphere, 2013, v. 93, p. 1268–1287.
[4] PAULISTA, A. P. F. et al. Materials Chemistry and Physics, 2024, v. 323, p. 129559.
[5] CAVALCANTI, W. E. C. et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, v. 361. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112743.
[6] NIAKAN, M. et al. Langmuir, 2025, v. 41, p. 13220–13232
[7] SÁNCHEZ-LÓPEZ, P. et al. Catalysts, 2020, v. 10, p. 1–17.
[8] LV, B. et al. Journal of Solid State Chemistry, 2010, v. 183, p. 2968–2973.
[9] SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 1985, v. 57, n. 4, p. 603619.
[10] CAVALCANTI, W. E. C. et al. Glycerol conversion in the presence of ethanol over $CoFe_2O_4$/SBA-15 mesoporous catalyst. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, v. 361, p. 112743.
[11] SOARES, M. da C. B. et al. Catalysis Science & Technology, 2019, v. 9, p. 2469–2484.
[12] ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic pores. Science, 1998, v. 279, n. 5350, p. 548–552.

[13] WANG, X. et al. Water, Air, and Soil Pollution, 2025, v. 236, p. 30.
[14] ALI, A. H.; ALWARED, A. I. Solar Energy, 2025, v. 290, p. 113383.
[15] FERNANDES, R. J. C. et al. Environmental Science: Advances, 2025, v. 4, p. 1412–1426.
[16] JEGALAKSHMI, E. et al. European Physical Journal B, 2025, v. 98, p. 253.
[17] BHARDWAJ, S. et al. Optical Materials, 2020, v. 106, p. 109975.
[18] ABBAS, N. H. et al. Scientific Reports, 2025, v. 15, p. 8207.

Anexos



Figura 1. A) DRX para o fotocatalisador CoFe2O4/SBA-15 do pado com diferentes teores de prata; B) DRX a baixo ângulo do fotocatalisador CoFe2O4/SBA-15 e do suporte SBA-15 puro.



Figura 2. Espectros XPS de varredura completa para os diferentes catalisadores sintetizados.



Figura 3. Perfil das isotermas de adsorção-dessorção de N2 para os diferentes catalisadores.



Tabela 1: Propriedades texturais das amostras a base de SBA 15 pura, com ferrita e modificadas com Ag.



Figura 4. Determinação da energia de band gap por reflectância difusa: (A) CoFe2O4/SBA-15 (Ag0); (B) 3% Ag; (C) 5% Ag; (D) 7% Ag.



Figura 5. A) Testes de fotodegradação do paracetamol na pre sença dos diferentes fotocatalisadores; B) Estudo cinético das rea ções de fotodegradação do paracetamol na presença dos diferen tes fotocatalisadores.



Figura 6: Reuso do catalisador Ag3 em diferentes reciclos.

CÓDIGO: ET1280

AUTOR: GABRIEL HENRIQUE CAMPOS MEDEIROS

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: Uma Análise do Paradigma SDNoC com Controladores Paralelos e Topologias Irregulares

Resumo

As Redes em chip Definidas por Software (SDNoC — Software-Defined Networks-on-Chip) surgem como alternativa promissora às Redes-em-Chip (NoC) tradicionais, centralizando as decisões de roteamento em um controlador de software e simplificando a arquitetura dos comutadores. Contudo, à medida que cresce o número de núcleos em Sistemas Multiprocessados em Chip (MPSoC), um controlador único pode se tornar um gargalo de desempenho. Este trabalho analisa o paradigma SDNoC combinando controladores paralelos com topologias regulares e irregulares, avaliando o impacto dessas configurações na latência e na área de silício. A rede foi modelada como um grafo G=(V,E), com comutadores conectados a um ou mais controladores que empregam arbitragem Round Robin e o algoritmo de Dijkstra para o cálculo de caminhos mínimos. Foram realizadas simulações em ambiente SystemC TLM, variando o tamanho da rede de 4x4 (16 comutadores) a 20x20 (400 comutadores) e aplicando os padrões de tráfego Uniforme, Butterfly, Bit-Reversal e Complemento. Os resultados mostram que, em redes pequenas, o desempenho da SDNoC é comparável ao de NoCs convencionais, mas em redes maiores (8x8), o controlador de dois núcleos reduz gargalos e amplia o ponto de saturação. Além disso, topologias irregulares combinadas ao controle centralizado superaram a malha regular em padrões de tráfego de longo alcance, evidenciando o potencial da SDNoC para arquiteturas escaláveis e flexíveis.

Palavras-chave: SDNoC; NoC; topologias irregulares; controle paralelo; latência

TITLE: An analysis of the SDNoC Paradigm with Parallel Controllers and Irregular Topologies

Abstract

Software-Defined Networks-on-Chip (SDNoCs) have emerged as a promising alternative to conventional Networks-on-Chip (NoCs), centralizing routing decisions in a software controller and simplifying switch hardware. However, as the number of cores in Multiprocessor Systems-on-Chip (MPSoCs) increases, a single centralized controller may become a performance bottleneck. This work analyzes the SDNoC paradigm by combining parallel controllers with regular and irregular topologies, evaluating their

impact on latency and silicon area. The network was modeled as a graph G=(V,E), with switches connected to one or more controllers that use Round Robin arbitration and Dijkstra's algorithm for shortest-path computation. Simulations were carried out in a SystemC TLM environment, varying network size from 4x4 (16 switches) to 20x20 (400 switches) meshes and applying Uniform, Butterfly, Bit-Reversal, and Complement traffic patterns. Results show that, for small networks, SDNoC performance is comparable to conventional NoCs, but for larger networks (8x8), the two-core controller reduces bottlenecks and increases the saturation point. Moreover, irregular topologies combined with centralized control outperformed the regular mesh for long-range traffic patterns, highlighting the SDNoC's potential for scalable and flexible architectures.

Keywords: SDNoC; NoC; irregular topologies; parallel controllers; latency

Introdução

Os avanços contínuos nas tecnologias de Sistemas em Chip (SoC) têm exigido uma exploração cada vez mais sofisticada do espaço de projeto arquitetural, de modo a acompanhar as demandas crescentes das aplicações modernas. Esse cenário deu origem aos Sistemas Multiprocessados em Chip (MPSoC), que podem ser classificados como homogêneos, quando os núcleos são de propósito geral, ou heterogêneos, quando cada núcleo é especializado para tarefas específicas, como processamento digital de imagens.

Com o aumento do número de núcleos, as limitações das arquiteturas baseadas em barramento tornaram-se evidentes, o que impulsionou o surgimento das Redes-em-Chip (Network-on-Chip — NoC) como solução para a comunicação entre componentes. As NoCs oferecem paralelismo na comunicação e maior largura de banda, que escala proporcionalmente ao número de núcleos. Entretanto, essas redes também apresentam limitações, como atrasos de comunicação decorrentes do processo de roteamento de pacotes e da congestão da rede.

Nesse contexto, o conceito de Redes Definidas por Software (Software-Defined Networking — SDN), originalmente concebido para redes de computadores, tem sido adaptado para o domínio intra-chip, dando origem às Redes-em-Chip Definidas por Software (SDNoC). Nesse paradigma, todas as decisões de roteamento são centralizadas em um controlador de software, que atua como orquestrador das operações da rede, consultando e determinando as ações de cada comutador conforme os protocolos de comunicação. Essa centralização reduz a complexidade de hardware dos comutadores, eliminando a necessidade de lógica de roteamento sofisticada em cada nó da rede.

Contudo, à medida que o número de núcleos em um MPSoC aumenta, um único controlador centralizado pode se tornar um gargalo de desempenho, elevando a latência e limitando a escalabilidade do sistema. Como estratégia para mitigar esse problema, o uso de controladores paralelos ou distribuídos dentro do arcabouço SDNoC surge como alternativa relevante para manter a eficiência de gerenciamento sem comprometer o desempenho da rede.

Paralelamente, as topologias irregulares — que se afastam de estruturas tradicionais como malha (mesh), anel, estrela ou barramento — têm ganhado destaque no projeto de arquiteturas modernas de SoC e NoC, por permitirem conexões não uniformes entre nós

e maior flexibilidade para lidar com padrões de comunicação heterogêneos e cargas de tráfego assimétricas. Essa adaptabilidade é particularmente vantajosa em aplicações com padrões de comunicação diversos, nos quais topologias regulares podem sofrer com congestionamento ou caminhos de roteamento ineficientes.

Apesar dos avanços obtidos separadamente nas áreas de NoC e de topologias irregulares, ainda há uma lacuna de estudos que integrem esses dois aspectos considerando, ao mesmo tempo, a eficiência do plano de controle. Este trabalho tem como objetivo investigar o paradigma SDNoC explorando a sinergia entre arquiteturas de controle paralelo e topologias irregulares, analisando o impacto dessas configurações sobre a latência da rede e a área de silício necessária, de modo a oferecer subsídios para o projeto de arquiteturas SDNoC mais escaláveis e eficientes.

Metodologia

Este trabalho utiliza uma metodologia experimental baseada em simulação para avaliar o desempenho de latência e o custo de área de arquiteturas SDNoC, considerando topologias regulares e irregulares, bem como configurações com um ou dois controladores paralelos.

Modelagem da rede. A arquitetura SDNoC é representada como um grafo G=(V,E), em que V corresponde aos comutadores (switches) e E às ligações bidirecionais de comunicação entre eles. Diferentemente das NoCs convencionais, em que o roteamento é distribuído e executado por cada roteador, na SDNoC essa operação é centralizada como software executado por um ou mais controladores; por isso, os elementos da rede são chamados de "comutadores", já que sua função se resume a comutar pacotes conforme as instruções recebidas do controlador. A topologia é representada por uma matriz de adjacência, que indica quais ligações estão disponíveis, permitindo modelar tanto redes regulares (malha 2D) quanto irregulares.

Controladores e arbitragem. Os controladores são modelados como processadores de propósito geral responsáveis por executar o software de definição de caminhos (path setup). Em cenários com múltiplos controladores, cada um opera sobre a mesma região de rede, atendendo às demandas do plano de controle. Para garantir equidade e evitar a inanição de requisições (starvation), o sistema utiliza um esquema de arbitragem Round Robin (RR), assegurando acesso determinístico ao plano de controle. Além disso, todos os núcleos controladores mantêm uma visão topológica sincronizada da rede, com um mapa atualizado de todos os enlaces e caminhos disponíveis.

Fluxo de comunicação. Quando um núcleo de origem deseja enviar uma mensagem, ele sinaliza ao controlador, que enfileira a requisição e a processa de acordo com a disponibilidade. As requisições permanecem na fila até que o controlador encontre um caminho até o destino. Uma vez estabelecido o caminho, o controlador libera o núcleo de origem para o envio dos pacotes; ao final da transmissão, o núcleo de origem sinaliza novamente o controlador, que então libera as ligações utilizadas e atende à próxima requisição da fila. O roteamento é feito por comutação de circuitos (circuit switching),

alocando todas as ligações do caminho para um único pacote por vez, sem compartilhamento de enlaces entre caminhos distintos.

Algoritmo de roteamento. O caminho entre origem e destino é calculado pelo controlador utilizando o algoritmo de Dijkstra, escolhido por sua baixa complexidade computacional, comportamento determinístico e eficiência no cálculo de rotas ótimas em redes ponderadas, sendo adequado a ambientes dinâmicos e de grande escala.

Comutadores. Os comutadores da SDNoC são compostos essencialmente por multiplexadores, configurados pelo controlador para estabelecer os caminhos definidos. A implementação inclui buffers de entrada de 1 flit por porta, que operam em um ciclo de leitura e escrita, atuando como repetidores de sinal para preservar a qualidade do sinal em redes de maior porte, que demandam fios mais longos.

Topologias avaliadas. Foram comparadas topologias regulares (malha 2D) e uma topologia irregular customizada, projetada para eliminar hardware desnecessário mantendo caminhos de comunicação robustos. Para garantir uma comparação justa, foram adotados dois critérios: (i) equivalência de recursos, mantendo o mesmo número de comutadores e núcleos entre as arquiteturas regular e irregular; e (ii) paridade de contagem de saltos (hop count), de modo que, ao mapear padrões como Butterfly ou Bit-Reversal na topologia irregular, os enlaces fossem posicionados estrategicamente para reproduzir a mesma contagem de saltos de uma malha 2D padrão, isolando o efeito da organização topológica e do controle centralizado sobre a latência.

Padrões de tráfego. Foram utilizados quatro padrões de tráfego: Uniforme (cada comutador se comunica com todos os demais), Butterfly, Bit-Reversal e Complemento, cada um representando diferentes características de localidade espacial e alcance de comunicação.

Métrica de avaliação. A métrica principal analisada foi a latência, definida como o tempo decorrido entre a criação do pacote e a chegada do seu flit terminador ao destino. Os ciclos ociosos (idle), que simulam o tempo de processamento das tarefas antes da injeção de novos pacotes, foram calculados conforme a Equação 1:

$$idle = sp \times nccf \times (bc/br - 1)$$

em que sp é o tamanho do payload, nccf é o número de ciclos controlados por fluxo, bc é a largura de banda do canal e br é a largura de banda requerida.

Estimativa de área. O plano de controle foi modelado como um processador RISC-V de propósito geral, representando uma estimativa realista de área para o gerenciamento centralizado. Os comutadores propostos foram sintetizados por meio de ferramentas de descrição de hardware, permitindo inferir o número total de unidades lógicas e a área de silício correspondente.

Ambiente de simulação e parâmetros. O ambiente de teste foi implementado em um modelo SystemC TLM (Transaction Level Modeling) da SDNoC. Cada experimento foi executado 30 vezes sob as mesmas condições parametrizáveis, com 100 pacotes de 10 flits cada, e distribuição de mapeamento uniforme, em que cada comutador se comunica com todos os demais da rede. O controle de fluxo é baseado em handshake entre os

núcleos terminais e o núcleo controlador. O tamanho da rede foi variado para avaliar a escalabilidade da arquitetura: nas topologias regulares, de uma malha 4x4 (16 comutadores) até 20x20 (400 comutadores), mantendo-se o mesmo número de comutadores nas topologias irregulares correspondentes, variando-se apenas a densidade de interconexão e a distribuição dos canais.

Resultados e Discussões

Os resultados discutidos nesta seção têm caráter preliminar e qualitativo, servindo para indicar as tendências observadas ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

Tendências observadas em topologias regulares

Nas simulações realizadas com topologia em malha, observou-se que, em redes de menor escala, o desempenho da arquitetura SDNoC tende a ser equivalente ao de uma NoC convencional, uma vez que o custo de gerenciamento do plano de controle centralizado é compensado pela eficiência do roteamento. À medida que o tamanho da rede aumenta, no entanto, nota-se uma tendência de vantagem crescente da SDNoC, especialmente quando o plano de controle é composto por múltiplos núcleos operando em paralelo. Esse comportamento é consistente com a expectativa de que o paralelismo no controle contribui para mitigar gargalos que surgem à medida que a complexidade e o volume de requisições de roteamento aumentam.

Tendências observadas em topologias irregulares

Ao comparar uma topologia em malha regular com uma topologia irregular customizada, sob as mesmas condições de plano de controle, observou-se que, para padrões de tráfego com comunicação distribuída de forma homogênea entre os nós, o desempenho das duas topologias tende a ser semelhante. Já para padrões de tráfego caracterizados por comunicações de maior alcance entre nós distantes, verificou-se uma tendência de a topologia irregular apresentar desempenho igual ou superior ao da malha regular. Essa tendência é atribuída à possibilidade de inserção de enlaces de atalho na topologia irregular, que podem ser explorados pelo algoritmo de roteamento centralizado para evitar regiões de maior contenção na rede.

De modo geral, os resultados preliminares indicam que a combinação entre controle paralelo e topologias customizadas é uma direção promissora para melhorar a escalabilidade de arquiteturas SDNoC, tanto em termos de latência quanto de uso mais eficiente da infraestrutura de comunicação disponível.

Discussão à luz da literatura

Essas tendências são condizentes com a literatura da área, que aponta a centralização do roteamento como uma forma de reduzir a complexidade de hardware dos comutadores, ao mesmo tempo em que reconhece o risco de um plano de controle único se tornar um gargalo em redes de maior escala — o que reforça a relevância de se investigar controladores paralelos. De modo semelhante, os resultados preliminares dialogam com

estudos sobre topologias irregulares, que destacam seu potencial de melhorar desempenho e eficiência de área frente a estruturas regulares, ainda que à custa de maior complexidade de roteamento. A investigação aqui conduzida busca justamente contribuir para essa lacuna, ao explorar a integração entre controle definido por software e topologias irregulares reconfiguráveis.

Conclusão

Este trabalho avaliou o desempenho de uma arquitetura de Rede-em-Chip Definida por Software (SDNoC) em topologias regulares e irregulares, sob diferentes padrões de tráfego. Os resultados demonstram que, embora o desempenho seja comparável ao de NoCs tradicionais em configurações menores (4x4), os benefícios do paradigma SDNoC tornam-se significativamente mais evidentes à medida que a rede escala para configurações maiores (8x8, 64 roteadores). Nesses cenários, a visibilidade global proporcionada pelo plano de controle centralizado é fundamental para manter baixa latência e aumentar o ponto de saturação da rede, sendo esse efeito ainda mais pronunciado com o uso de um controlador de dois núcleos.

Os resultados também evidenciam a robustez da SDNoC de dois núcleos diante de irregularidades topológicas: ao comparar uma malha padrão com um layout irregular customizado, observou-se que o controlador paralelo consegue explorar enlaces adicionais e atalhos estruturais para otimizar a comunicação. Para padrões de tráfego não uniformes, como Butterfly e Bit-Reversal, a topologia irregular gerenciada pela SDNoC não apenas manteve a estabilidade, como frequentemente superou a malha regular em termos de latência média.

Conclui-se que a arquitetura SDNoC com controle paralelo mostra-se uma solução escalável e flexível para circuitos integrados modernos, mitigando os gargalos inerentes ao roteamento tradicional em NoCs, especialmente em cenários nos quais restrições físicas exigem plantas irregulares. Como trabalhos futuros, sugere-se a exploração de algoritmos de reroteamento adaptativo, de modo a aprimorar ainda mais a confiabilidade do plano de controle sob cargas de trabalho dinâmicas e variáveis.

Referências

[1] BENINI, Luca; DE MICHELI, Giovanni. Networks on chips: A new SoC paradigm. Computer, v. 35, n. 1, p. 70–78, 2002.

[2] CASADO, Martin et al. Virtualizing the network forwarding plane. In: Proceedings of the Workshop on Programmable Routers for Extensible Services of Tomorrow, 2010, p. 1–6.

[3] GOLI, Mehran; STOPPE, Jannis; DRECHSLER, Rolf. Automatic protocol compliance checking of SystemC TLM-2.0 simulation behavior using timed automata. In: 2017 IEEE International Conference on Computer Design (ICCD). IEEE, 2017, p. 377–384.

[4] GOMEZ-RODRIGUEZ, Jose Ricardo et al. A Survey of Software-Defined Networks-on-Chip: Motivations, Challenges and Opportunities. Micromachines, v. 12, n. 2, p. 183, 2021.

[5] NEJAD, Mohammad Behrouzian. Parametric Evaluation of Routing Algorithms in Network on Chip Architecture. Computer Systems Science and Engineering, v. 35, n. 5, p. 367–375, 2020. DOI: 10.32604/csse.2020.35.367.

[6] SILVA, Raul Silveira et al. Communication latency evaluation on a software-defined network-on-chip. In: 2019 IX Brazilian Symposium on Computing Systems Engineering (SBESC). IEEE, 2019, p. 1–7.

[7] STEINKE, T.; HENKEL, J. DyNoC: A Dynamic Infrastructure for Communication in Dynamically Reconfigurable Devices. In: DATE, 2008, p. 1–6.

[8] UMAMAHESWARI, S.; MONISHA, K.; JAHIR ALI, J. Comparing the Performance Parameters of Network on Chip with Regular and Irregular Topologies. In: Trends in Network and Communications. Springer, 2011, p. 177–186. DOI: 10.1007/978-3-642-22543-7_18.

CÓDIGO: ET1283

AUTOR: JOSE PAULO MENEZES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Desenvolvimento de Anodos e Catodos para Celulas de Hidrogêneo

Resumo

O uso excessivo de combustíveis fósseis na produção energética aumenta a poluição, impulsionando a busca por energias limpas como o hidrogênio, que possui elevado poder calorífico e produção sustentável. Entre os métodos de geração, a célula de eletrólise com membrana de troca de prótons (PEMEC) destaca-se por ser compacta, operar sob altas densidades de corrente e ter eficiência superior aos métodos alcalinos. Porém, o acúmulo de bolhas de gás nos eletrodos gera sobretensão, limitando seu rendimento. Este trabalho investigou o efeito de um campo magnético externo em uma célula PEM para aumentar a eficiência por meio da Força de Lorentz e dos efeitos magnetohidrodinâmico (MHD) e magnetoaerodinâmico (MHA). Testaram-se intensidades de 20, 25 e 35 mT sob densidades de corrente de 2,4, 4,8, 7,6 e 9,2 mA/cm². O melhor desempenho foi obtido com 20 mT (1 par de ímãs). Na densidade de 4,8 mA/cm², a eficiência na produção de hidrogênio saltou de 64,6% (sem campo) para 75,6% aos 15 minutos, enquanto houve um decaimento na eficiência energética após a aplicação do campo, isso se deu por limitações no setup experimental. A inovação do estudo é provar que os efeitos MHD e MAD aumenta a eficiência de gás ao acelerar o desprendimento das bolhas no ânodo e no cátodo. O trabalho viabiliza o uso de acoplamento magnético passivo no sistema PEM para uma produção de hidrogênio mais sustentável e eficiente.

Palavras-chave: Eletrólise PEM. Magnetohidrodinâmica. Força de Lorentz.

TITLE: EFFECT OFF MAGNETIC FIELD ON HYDROGEN PRODUCTION USING THE PROTON EXCHANGE MEBRANE ELECTROLYSIS CELL

Abstract

The excessive use of fossil fuels in energy production increases pollution, driving the search for clean energies such as hydrogen, which features high calorific value and sustainable production. Among generation methods, the proton exchange membrane electrolyzer cell (PEMEC) stands out for being compact, operating under high current densities, and offering superior efficiency compared to alkaline methods. However, the accumulation of gas bubbles on the electrodes causes overpotential, limiting its performance. This study investigated the effect of an external magnetic field on a PEM cell to increase efficiency through the Lorentz force, as well as magnetohydrodynamic

(MHD) and magnetoaerodynamic (MAD) effects. Field intensities of 20, 25, and 35 mT were tested under current densities of 2.4, 4.8, 7.6, and 9.2 mA/cm². The best performance was achieved at 20 mT (1 pair of magnets). At a current density of 4.8 mA/cm², the hydrogen production efficiency jumped from 64.6% (without field) to 75.6% at 15 minutes, whereas energy efficiency decreased following the application of the field due to experimental setup limitations. The innovation of this study is proving that the MHD and MAD effects increase gas efficiency by accelerating bubble detachment at both the anode and cathode. This work demonstrates the feasibility of using passive magnetic coupling in PEM systems for more sustainable and efficient hydrogen production.

Keywords: PEM Electrolysis. Magnetohydrodynamics. Lorentz Force.

Introdução

Com o crescimento da economia e população global, houve também o aumento da demanda energética. Ainda hoje, a maior parte da energia consumida mundialmente é proveniente de combustíveis fósseis, que são responsáveis pela emissão de gases poluentes que colocam em risco o funcionamento equilibrado do meio ambiente. Portanto, a procura por energias limpas se intensificou, sendo o hidrogênio uma alternativa promissora nesse cenário. O gás H_2 possui um poder calorífico maior que os combustíveis já utilizados atualmente, além de não emitir gases poluentes quando produzido de maneira sustentável. A produção de hidrogênio pode acontecer através de métodos termoquímicos, fotocatalíticos ou eletroquímicos, com a utilização de diversas matérias primas, desde combustíveis fósseis, biocombustíveis até a água. A eletrólise é um método para a produção de hidrogênio, que pode acontecer de maneira renovável, quando associado a energias limpas, como a energia solar ou eólica. Este processo ocorre, de maneira geral, através da aplicação de uma corrente contínua que irá degradar a molécula de água, produzindo os gases hidrogênio e oxigênio. Entre as diversas tecnologias de eletrólise existentes, a eletrólise alcalina (AEL) e a eletrólise com membrana de troca de prótons (PEM), são os processos já consolidados em plantas comerciais. As reações, no que acontecem para obter o gás hidrogênio na célula estão representadas abaixo.(Eq.1, Eq.2, Eq.3) A água é oxidada no ânodo da célula formando gás oxigênio, íons hidrogênio e elétrons. Os íons H^+ são transportados pela membrana sólida de troca de prótons até o cátodo, onde irão reagir com os elétrons e formar o gás hidrogênio. O esquema da célula PEM está representado na figura 1. O processo de produção de hidrogênio a partir da eletrólise com membrana de troca de prótons, tem atraído bastante interesse devido ao seu design compacto e a alta compatibilidade a fontes renováveis de energia. Em comparação a eletrólise alcalina, o método PEM pode atuar na presença de altas temperaturas e possui maior eficiência energética. Entretanto, alguns fatores podem influenciar no funcionamento da célula, como por exemplo os materiais utilizados nos eletrodos e as soluções usadas como eletrólito. Como o meio reacional é ácido, são necessários materiais resistentes a corrosão, por esse motivo, a utilização de platina (Pt) no cátodo, que auxilia na reação de evolução do hidrogênio (HER), e óxidos de iridium (〖IrO〗_x) no ânodo, onde ocorre a reação de evolução de oxigênio (OER). Estes catalisadores elevam o custo do mecanismo PEM, por esse motivo, muitos outros tipos de catalisadores estão sendo estudados para empregar nas células eletrolíticas. Estudos vêm sendo desenvolvidos, utilizando campos físicos, visando diminuir custos, aumentar a eficiência energética e a durabilidade dos materiais

dentro da célula. O emprego de um campo magnético perpendicular a corrente elétrica aplicada a célula faz surgir a força de Lorentz, que causa os efeitos magnetohidrodinâmico (MHD) e magnetoaerodinâmico (MAD) no líquido utilizado como eletrólito. Esse efeito físico é eficaz para a reação de evolução de hidrogênio (HER) que aumenta consequentemente a eficiência. Esse efeito se dá pelo fato de que, o campo magnético irá fornecer uma força com sentido e direção por causa das propriedades magnéticas distintas entre os gases, melhorando o movimento de prótons através da membrana auxiliando assim, na transferência de massa.

Metodologia

1.1.Aparatos Experimentais

Em suma, o aparato experimental consiste em uma célula de eletrólise comercial, composta pelo conjunto de eletrodos e membrana de troca de prótons, coletores de corrente e as camadas de difusão de gás. O grupo membrana e eletrodo compõe a área de ativação de produção de gás hidrogênio, que tem uma dimensão de 625mm² e uma capacidade volumétrica de 1,5mL para os eletrólitos de cada lado do sistema. A membrana de troca de prótons também é comercial da marca Nafion 117 e os eletrodos são placas de titânio e platina, suportadas por grafite, dispostas no ânodo e no cátodo da célula, onde ocorrem as reações de oxidação e redução, respectivamente, dos gases As camadas de difusão de gás são compostas de feltro de carbono revestido de negro fumo (150 µm – ânodo) e de titânio poroso (300 µm – cátodo). Para a reação de quebra da molécula de água, foi empregada uma fonte de alimentação de corrente contínua (JT-DPM865, saída: 0-60 V), conectada em paralelo a célula eletrolítica. Os gases produzidos foram coletados separadamente nos compartimentos de um recipiente de acrílico graduado, tendo os volumes medidos através do deslocamento de água. Os experimentos foram realizados a pressão e temperatura constantes e ambientes de 1 atm e 25 ºC, respectivamente. [11]

Para avaliar a influência do parâmetro magnético na taxa de geração de hidrogênio, o campo magnético externo foi aplicado ao sistema por meio de ímãs permanentes de neodímio (NdFeB), em formato de disco, apresentando dimensões nominais de 20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura.

1.2. Configuração do Campo Magnético

O comportamento de partículas íons submetidos à campos elétricos e magnéticos são dinamicamente descritos pela denominada força de Lorentz.(Eq.4)

Onde é a Força de Lorentz, a carga do íon, é o campo elétrico da célula, é a velocidade do íon e o campo magnético aplicado. O posicionamento do campo magnético gerado a partir de ímãs permanentes de neodímio foi feito de forma à maximizar a componente perpendicular do campo magnético em relação à direção do campo elétrico da própria célula. A densidade de fluxo magnético foi alterada por meio da associação de pares do ímã permanentes, variando-se de um à três pares idênticos de ímãs na célula.

Para verificar a intensidade do campo magnético aplicado na célula, utilizou-se uma sonda de gaussímetro e uma malha quadrada de 10x10 pontos para cobrir uma área próxima à da célula). Devido às dificuldades de manipular a sonda do gaussímetro em múltiplos pontos no interior da célula, as medições foram feitas com a sonda no ar atmosférico. Na figura abaixo é possível visualizar o campo magnético medido para um, dois e três pares ímãs. A altura do plano de medição é equivalente à região central da célula de hidrogênio.

1.1.Procedimento Experimental

Inicialmente, realizou-se um procedimento de controle na ausência de campo magnético, para esta etapa inicial, foram aplicadas quatro densidades de corrente contínua (2,4 mA/cm², 4,8 mA/cm², 7,6 mA/cm² e 9,2 mA/cm²). Cada medição foi feita em um período de 30 minutos, com os registros de tensão e do volume na coluna de captação de gás efetuados em intervalos regulares de 5 minutos.

O procedimento subsequente, que integrou a aplicação do campo magnético, seguiu parâmetros análogos aos do ensaio padrão no que tange às correntes elétricas e ao tempo de monitoramento. Contudo, esta etapa foi estruturada em três blocos experimentais distintos, caracterizados pelo acréscimo progressivo de pares de ímãs. Cada bloco compreendeu um conjunto de quatro medições (uma para cada intensidade de corrente), totalizando 12 ensaios.

Resultados e Discussões

3.1.1. Efeito da densidade de corrente Existe uma ligação direta e positiva entre o aumento da densidade de corrente e a eficiência na produção de gás hidrogênio, principalmente após o período de estabilização da operação da célula (5 e 10 minutos). As menores densidades de corrente, referentes aos valores de 2.4 mA/cm² e 4.8 mA/cm², apresentam eficiências significativamente mais baixas após os 5 minutos iniciais. Esse comportamento reflete em uma instabilidade no sistema atuando sob estas condições. No entanto, o comportamento muda para maiores valores de eficiências, ao submeter o sistema a densidades maiores. Com os valores de 7.6 mA/cm² e 9.2 mA/cm², a célula atuou de maneira mais regular ao longo do tempo, com menores oscilações entre os valores coletados. Isso indica que, o aumento da passagem de eletrodos por unidade de área favoreceu a cinética da reação de evolução de hidrogênio (HER). Os resultados discutidos acima estão demonstrados na tabela e gráfico abaixo: A queda nos valores da eficiência de hidrogênio pode ser explicada pelo acúmulo de bolhas de gás que causa problemas no transporte de massa dentro da célula e um esgotamento do eletrólito disponível para as reações de oxidação e redução dos gases O_2 e H_2. Conforme a água é consumida ao longo do tempo de reação, a produção dos gases aumenta proporcionalmente, intensificando a concorrência espacial entre o fluido líquido que entra e a fase gasosa que sai da célula. No entanto, a eficiência energética (η_en) revelou um comportamento inverso no instante inicial (t=5" min"), onde a menor densidade de corrente (2,4 〖" mA/cm" 〗^2) obteve a maior eficiência (60,9%) e a maior densidade (9,2 〖" mA/cm" 〗^2) a menor (49,2%), fruto da menor tensão operacional requerida em baixas correntes durante o início da operação do sistema.

Contudo, ao longo do tempo, o regime operado em 2,4 〖" mA/cm" 〗^2 sofreu declínio contínuo até 42,6% aos 30" min" . Entretanto, as densidades de 7,6 e 9,2 〖" mA/cm" 〗^2 demonstraram rápida estabilização a partir dos 10" min" , mantendo os valores superiores a 58%. A condição de 7,6 〖" mA/cm" 〗^2 mostrou-se como o ponto de operação ótimo, atingindo o pico de 61,6% (t=15" min") e a maior média global, representando o melhor comportamento na redução do consumo específico de energia ("kWh/kg") e a estabilidade operacional da célula. Efeito do campo magnético nas eficiências de hidrogênio e energética Efeito da densidade de corrente A densidade de corrente aplicada desempenha um papel determinante na dinâmica das eficiências do sistema, atuando diretamente sobre a taxa de nucleação, o tamanho das bolhas formadas no cátodo e a magnitude da Força de Lorentz. O aumento da densidade de corrente impulsiona a taxa da reação de desprendimento de hidrogênio (HER), elevando substancialmente o fluxo de bolhas geradas por unidade de área e de tempo. Quando o campo magnético é aplicado, a Força de Lorentz é diretamente proporcional à densidade de corrente e à intensidade do campo. Assim, em densidades de corrente mais elevadas, a intensidade do vetor força magnética cresce, promovendo uma convecção magnetohidrodinâmica (MHD) mais rigorosa na camada limite e acelerando o descolamento precoce do gás acumulado na superfície do eletrodo. Na eficiência de hidrogênio, esse acoplamento entre a densidade de corrente e o campo magnético explica o expressivo ganho de massa observado. Em intensidades moderadas de campo, como na condição ótima de 19" mT" , o aumento da densidade de corrente gera o fluxo de carga necessário para alimentar a reação, enquanto a Força de Lorentz desobstrui continuamente os sítios ativos do cátodo. Essa sinergia minimiza o efeito de blindagem provocado pela coalescência de bolhas, garantindo que o transporte de massa atinja o pico de conversão do gás (85,8%). Contudo, à medida que a intensidade do campo magnético progride para valores superiores (24" mT" e 34" mT"), a elevação simultânea da densidade de corrente resulta em uma produção massiva e turbulenta de bolhas que a geometria restrita da célula não consegue evacuar na mesma velocidade. Essa saturação no canal da célula altera diretamente o comportamento da eficiência energética. O expressivo volume de gás gerado sob altas densidades de corrente, aliado ao forte cisalhamento magnético em campos de maior intensidade, espalha uma grande quantidade de bolhas de alta resistência elétrica no interior do pequeno volume do reator. Como as bolhas atua como isolantes térmicos e elétricos no eletrólito, o aumento de sua fração volumétrica eleva a resistência ôhmica do meio (iR) e gera uma sobretensão operacional considerável. Dessa forma, para manter os níveis elevados de densidade de corrente sob intensidades de campo magnético mais severas, o sistema passa a exigir uma voltagem consideravelmente maior. Esse acréscimo no consumo elétrico relativo penaliza diretamente a eficiência energética.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos e discutidos, conclui-se que a aplicação de um campo magnético estático externo se consolida como uma estratégia altamente promissora e não invasiva para a otimização da eletrólise da água na tecnologia de Membrana de Troca de Prótons (PEM). A atuação do efeito magnetohidrodinâmico (MHD), impulsionado pela Força de Lorentz, promoveu uma convecção eficiente na camada limite do cátodo, reduzindo significativamente o efeito de blindagem provocado pelo acúmulo de bolhas de hidrogênio e desobstruindo os sítios catalíticos ativos. Essa

aceleração no transporte de massa permitiu alcançar uma eficiência de hidrogênio expressiva de 85,8% na condição ótima de 19 mT, destacando o papel fundamental da sinergia entre o campo magnético e a densidade de corrente na cinética de desprendimento do gás. Por outro lado, o trabalho evidenciou a existência de uma limitação operacional relacionado às características do setup experimental. Embora o aumento da densidade de corrente e a elevação da intensidade do campo magnético favoreçam o descolamento de bolhas e a produção de massa, a geometria reduzida e o reduzido volume de eletrólito do protótipo geraram restrições ao escoamento do gás retido. A presença dessa fração volumétrica de bolhas no canal elevou a resistência ôhmica e a sobretensão do reator, penalizando o rendimento energético global. Dessa forma, esta pesquisa demonstra que o aproveitamento pleno do potencial magnético na produção de hidrogênio verde exige um redesenho geométrico das células eletrolíticas, focando no aumento da taxa de renovação do eletrólito para aliar altas taxas de conversão cinética à máxima eficiência energética, contribuindo diretamente para o avanço das tecnologias alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 7 e 13 da ONU.

Referências

[1] “Seawater electrolysis for hydrogen production: Technological advancements and future perspectives”. [2] S. Ma, L. Li, R. Kohama, H. Nakajima, and K. Ito, “Effects of temperature and pressure on the limiting current density of PEM electrolysis cells based on a theoretical prediction model and experiments,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 71, pp. 1428–1441, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.345. [3] R. Omrani and B. Shabani, “Hydrogen crossover in proton exchange membrane electrolysers: The effect of current density, pressure, temperature, and compression,” Electrochim. Acta, vol. 377, May 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138085. [4] P. Esmaili, I. Dincer, and G. F. Naterer, “Energy and exergy analyses of electrolytic hydrogen production with molybdenum-oxo catalysts,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 37, no. 9, pp. 7365–7372, May 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.076. [5] J. Chi and H. Yu, “Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production,” Mar. 01, 2018, Science Press. doi: 10.1016/S1872-2067(17)62949-8. [6] A. A. Abdel-Rehim, “The influence of electromagnetic field on the performance and operation of a PEM fuel cell stack subjected to a relatively low electromagnetic field intensity,” Energy Convers. Manag., vol. 198, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111906. [7] J. A. Koza et al., “Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field,” Electrochim. Acta, vol. 56, no. 6, pp. 2665–2675, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.031. [8] T. Weier, D. Baczyzmalski, J. Massing, S. Landgraf, and C. Cierpka, “The effect of a Lorentz-force-driven rotating flow on the detachment of gas bubbles from the electrode surface,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, no. 33, pp. 20923–20933, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.034. [9] T. Okada, N. I. Wakayama, L. Wang, H. Shingu, J.-I. Okano, and T. Ozawa, “The effect of magnetic field on the oxygen reduction reaction and its application in polymer electrolyte fuel cells.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/electacta [10] A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, and W. Plieth, “Magnetic field effects in electrochemical reactions,” in Electrochimica Acta, Dec. 2003, pp. 147–152. doi: 10.1016/j.electacta.2003.04.009. [11] A. Antoniou, A. Berastain, D. Hernandez, and C. Celis, “Mathematical modelling of coupled and decoupled water electrolysis systems based on existing theoretical and experimental studies,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 47, no. 40, pp. 17526–17543, May 2022, doi:

10.1016/j.ijhydene.2022.03.264. [12] F. N. Khatib et al., “Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM)electrolytic cell and mitigation mechanisms: A review,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 111, pp. 1–14, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.05.007. [13] C. Lamy, “From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: Some considerations on the energy efficiencies,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 41, no. 34, pp. 15415–15425, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.173. [14] Y. J. Chen, Y. H. Li, and C. Y. Chen, “Effect of Electrode–Normal Magnetic Field on the Motion of Hydrogen Bubbles,” Magnetochemistry, vol. 9, no. 12, Dec. 2023, doi: 10.3390/magnetochemistry9120233. [15] Y. J. Chen, Y. H. Li, and C. Y. Chen, “Studying the Effect of Electrode Material and Magnetic Field on Hydrogen Production Efficiency,” Magnetochemistry, vol. 8, no. 5, May 2022, doi: 10.3390/magnetochemistry8050053. [16] B. T. Sangtam and H. Park, “Review on Bubble Dynamics in Proton Exchange Membrane Water Electrolysis: Towards Optimal Green Hydrogen Yield,” Dec. 01, 2023, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). doi: 10.3390/mi14122234. [17] A. A. Abdel-Rehim, “The influence of electromagnetic field on the performance and operation of a PEM fuel cell stack subjected to a relatively low electromagnetic field intensity,” Energy Convers. Manag., vol. 198, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111906. [18] R. T. Doumbi et al., “Study of the combined effect of the electrolyte and ultrasound on hydrogen production in a proton exchange membrane electrolysis cell.” [19] R. Ram et al., “Water-hydroxide trapping in cobalt tungstate for proton exchange membrane water electrolysis.” [Online]. Available: https://www.science.org [20] F. Suleman, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, “Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions,” in International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier Ltd, May 2016, pp. 8364–8375. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.225. [21] N. Norouzi, “Hydrogen production in the light of sustainability: A comparative study on the hydrogen production technologies using the sustainability index assessment method,” Nuclear Engineering and Technology, vol. 54, no. 4, pp. 1288–1294, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.net.2021.09.035. [22] M. F. Kaya, N. Demir, N. V. Rees, and A. El-Kharouf, “Magnetically modified electrocatalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 46, no. 40, pp. 20825–20834, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.203. [23] X.-L. Zhang et al., “Efficient acidic hydrogen evolution in proton exchange membrane electrolyzers over a sulfur-doped marcasite-type electrocatalyst,” 2023. [Online]. Available: https://www.science.org [24] M. F. Kaya, N. Demir, N. V. Rees, and A. El-Kharouf, “Improving PEM water electrolyser’s performance by magnetic field application,” Appl. Energy, vol. 264, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114721. [25] M. Ji and J. Wang, “Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 46, no. 78, pp. 38612–38635, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.142. [26] J. Dang, Y. Li, B. Liu, S. Hu, F. Yang, and M. Ouyang, “Design and economic analysis of high-pressure proton exchange membrane electrolysis for renewable energy storage,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 48, no. 28, pp. 10377–10393, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.250. [27] P. Purnami, W. winarto, Y. K. Sofi’i, W. S. Nugroho, and I. N. G. Wardana, “The enhancement of magnetic field assisted water electrolysis hydrogen production from the compact disc recordable waste polycarbonate layer,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 48, no. 48, pp. 18154–18165, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.329.

Anexos



Figura 1 - Esquema operacional da célula PEM



Figura 2 - Atuação da força de Lorentz na célula PEM



Figura 3 - Comportamento das intensidades de campo magnético no interior da célula. a) 1 par de ímãs - 19 mT; b) 2 pares de ímãs - 24 mT; c) 3 pares de ímãs - 34 mT.



Figura 4 - Gráfico da eficiência de hidrogênio em função do tempo com variação de densidades de corrente sem a presença de campo magnético



Figura 5 - Gráfico da eficiência energética em função do tempo com variação de densidades de corrente sem a presença de um campo magnético



Figura 6 - Gráfico da eficiência de hidrogênio em função do tempo com a atuação do campo magnético na intensidade de 19 mT



Figura 7 - Gráfico da eficiência de hidrogênio em função do tempo com a atuação do campo magnético na intensidade de 24 mT



Figura 8 - Gráfico da eficiência de hidrogênio em função do tempo com a atuação do campo magnético na intensidade de 34 mT



Figura 9 - Gráfico da eficiência energética em função do tempo com a atuação do campo magnético na intensidade de 19 mT



Figura 10 - Gráfico da eficiência energética em função do tempo com a atuação do campo magnético na intensidade de 24 mT



Figura 11 - Gráfico da eficiência energética em função do tempo com a atuação do campo magnético na intensidade de 34 mT



(Eq.1, Eq.2, Eq.3)



(Eq.4)

CÓDIGO: ET1286

AUTOR: JARDENIA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: FREDERICO CASTRO JOBIM VILALVA

TÍTULO: Caracterização Petrográfica dos Diques Guaribas entre Palestina e Recreio (CE), Domínio Ceará-Central, Província Borborema

Resumo

Os Diques Guaribas constituem corpos ígneos subvulcânicos inseridos no Domínio Ceará Central, na Província Borborema, ocorrendo entre as localidades de Palestina e Recreio, no estado do Ceará. Este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização petrográfica de amostras dos Diques Guaribas, buscando identificar sua composição mineralógica, texturas e feições de alteração, relacionando-as ao contexto geológico regional. Foram analisadas três amostras (DG-921, DG-3530 e DG-3529) por meio de descrições macroscópicas e microscópicas em lâminas delgadas, utilizando microscópio petrográfico em luz plano-polarizada e nicóis cruzados. A classificação das rochas foi realizada a partir da composição mineralógica modal e do diagrama QAPF, conforme recomendações da IUGS. Os resultados permitiram classificar as amostras como andesito-dacito (DG-921), andesito (DG-3530) e riolito (DG-3529). A DG-921 apresenta associação de andesina, biotita, hornblenda, quartzo, clorita e minerais opacos, com evidências de alteração hidrotermal. A DG-3530 é caracterizada pela predominância de feldspato, plagioclásio e quartzo, com ocorrência de textura glomerofídica. A DG-3529 apresenta composição quartzo-feldspática, com texturas pertítica, gráfica e granofírica, além de intensa oxidação. Os resultados evidenciam variações mineralógicas, texturais e de alteração entre os litotipos estudados, contribuindo para a compreensão dos processos magmáticos e pós-magmáticos associados aos Diques Guaribas.

Palavras-chave: Diques Guaribas; Petrografia; Domínio Ceará Central

TITLE: Petrographic Characterization of the Guaribas Dikes between Palestina and Recreio (CE), Ceará Central Domain, Borborema Province

Abstract

The Guaribas Dikes constitute subvolcanic igneous bodies located within the Ceará Central Domain of the Borborema Province, occurring between the localities of Palestina and Recreio, in the state of Ceará, Brazil. This study aimed to conduct a petrographic characterization of samples from the Guaribas Dikes, focusing on identifying their mineralogical composition, textures, and alteration features, and

relating these characteristics to the regional geological context. Three samples (DG-921, DG-3530, and DG-3529) were analyzed through macroscopic and microscopic descriptions of thin sections using a petrographic microscope under plane-polarized light and crossed polars. The rocks were classified based on their modal mineralogical composition and the QAPF diagram, following IUGS recommendations. The results allowed the samples to be classified as andesite-dacite (DG-921), andesite (DG-3530), and rhyolite (DG-3529). Sample DG-921 consists of andesine, biotite, hornblende, quartz, chlorite, and opaque minerals, with evidence of hydrothermal alteration. Sample DG-3530 is characterized by the predominance of feldspar, plagioclase, and quartz, with the occurrence of glomerophyric texture. Sample DG-3529 presents a quartz-feldspathic composition, with perthitic, graphic, and granophyric textures, as well as intense oxidation. The results reveal mineralogical, textural, and alteration variations among the studied lithotypes, contributing to the understanding of the magmatic.

Keywords: Guaribas Dikes; Petrography; Ceará Central Domain

Introdução

Os diques constituem corpos ígneos tabulares formados pela intrusão de magma em fraturas, cortando as estruturas preexistentes das rochas encaixantes. Esses corpos registram importantes informações sobre os processos magmáticos, a evolução tectônica e os regimes de deformação atuantes durante sua colocação, sendo amplamente utilizados em estudos de reconstrução geodinâmica e evolução crustal (Philpotts & Ague, 2022).

A composição mineralógica e as relações texturais preservadas nos diques refletem as condições físico-químicas do magma durante sua ascensão e cristalização. Dessa forma, a petrografia constitui uma das principais ferramentas para a caracterização de rochas ígneas, permitindo a identificação da mineralogia, texturas, estruturas e minerais de alteração, além de fornecer subsídios para interpretações sobre a evolução petrológica dos corpos magmáticos (Nesse, 2013; Winter, 2014). Em conjunto, dados geofísicos, especialmente magnetometria e gamaespectrometria, contribuem para a delimitação da geometria dos diques, sua continuidade em subsuperfície e sua relação estrutural com as rochas encaixantes.

A área de estudo está inserida no Domínio Ceará Central, pertencente à Província Borborema, uma das principais províncias geológicas do Nordeste brasileiro. Essa província corresponde a um mosaico de terrenos amalgamados durante a Orogênese Brasiliana/Pan-Africana, no Neoproterozoico, sendo caracterizada pela presença de extensas zonas de cisalhamento, granitoides, sequências metavulcanossedimentares e diversos episódios de magmatismo (Almeida et al., 1977; Brito Neves et al., 2000; Arthaud et al., 2008). O Domínio Ceará Central representa um segmento de elevada complexidade estrutural e petrológica, onde diferentes eventos tectonomagmáticos contribuíram para a configuração geológica atualmente observada.

Nesse contexto ocorrem os Diques Guaribas, aflorantes entre as localidades de Palestina e Recreio, no estado do Ceará (Figura 1). Esses corpos subvulcânicos são compostos predominantemente por litotipos de composição intermediária a ácida, incluindo andesitos, dacitos e riolitos, e representam importantes registros dos eventos

magmáticos que afetaram o Domínio Ceará Central após a consolidação do embasamento cristalino. Sua caracterização petrográfica permite compreender aspectos relacionados à mineralogia, às texturas magmáticas e aos processos de cristalização, enquanto informações geofísicas auxiliam na interpretação de sua distribuição espacial e controle estrutural.

Dessa forma, o presente relatório tem como objetivo realizar a caracterização petrográfica de amostras de diques de riolitos e andesitos pertencentes aos Diques Guaribas, correlacionando as observações microscópicas com o contexto geológico regional (figura 2) e com informações geofísicas disponíveis para a área de estudo, contribuindo para a compreensão dos processos magmáticos associados à evolução da Província Borborema.

Metodologia

A caracterização das amostras foi realizada por meio de análises macroscópicas e microscópicas de rochas pertencentes aos Diques Guaribas, localizados entre as localidades de Palestina e Recreio, no estado do Ceará. Foram estudados litotipos de composição riolítica e andesítica.

A análise macroscópica consistiu na descrição das amostras de mão, considerando características como cor, granulometria aparente, textura, estrutura, grau de alteração e demais feições observáveis a olho nu ou com auxílio de lupa de mão. Essas observações forneceram informações preliminares para a caracterização das rochas.

A caracterização microscópica foi realizada em lâminas delgadas utilizando microscópio petrográfico de luz transmitida, com observações em luz plano-polarizada (N//) e sob nicóis cruzados (NX). A identificação dos minerais foi baseada em suas propriedades ópticas, incluindo relevo, hábito cristalino, clivagem, geminação, pleocroísmo, cores de interferência, birrefringência e ângulo de extinção, conforme descrito por Nesse (2013). Além da identificação mineralógica, foram descritas as texturas, as relações entre os minerais, a composição da matriz, a presença de fenocristais e as feições de alteração. A classificação petrográfica das amostras foi realizada de acordo com as recomendações da IUGS para a nomenclatura de rochas ígneas (Le Maitre et al., 2002), com apoio da literatura especializada em petrografia ígnea (Nesse, 2013; Mackenzie, Adams & Brodie, 2017).

Resultados e Discussões

MACROSCOPIA

A amostra DG-921: Rocha porfirítica, com matriz de granulometria fina e coloração cinza-clara a cinza-escura. Apresenta cristais claros de dimensões milimétricas,

destacados em relação à matriz, além de cristais escuros distribuídos de forma irregular e em menor proporção. Os cristais maiores apresentam dimensões variáveis e formas irregulares a subédricas. A matriz é fina, não sendo possível individualizar seus constituintes minerais em escala macroscópica. As características macroscópicas da amostra DG-921 podem ser observadas na Figura 3, que apresenta a lâmina delgada, um detalhe da amostra e a amostra de mão. Rocha provável – Andesito

A amostra DG-3530: Apresenta coloração predominantemente cinza-escura, com matriz de granulometria fina e cristais de coloração clara, de dimensões milimétricas, distribuídos ao longo da rocha. Os cristais claros destacam-se em relação à matriz, conferindo à amostra aspecto inequigranular. Observam-se também porções de coloração alaranjada a castanha, distribuídas irregularmente pela superfície da amostra, associadas a zonas de alteração.A rocha apresenta aspecto maciço, com cristais inequigranulares. A matriz fina dificulta a identificação individual dos seus constituintes minerais em escala macroscópica. A diferença entre os cristais claros e a matriz escura produz um contraste visual marcante na amostra (Figura 4). Rocha provável: Andesito

A amostra DG-3529: Apresenta coloração predominantemente rosada a alaranjada, com matriz de granulometria fina e cristais de coloração clara, de dimensões milimétricas, distribuídos pela rocha. Os cristais claros destacam-se em relação à matriz, conferindo à amostra aspecto inequigranular, com contraste entre os cristais e a matriz de coloração mais avermelhada. Observam-se ainda porções de coloração cinza-escura a castanha, distribuídas principalmente na região central da amostra, além de alteração superficial marcada por tonalidades alaranjadas e avermelhadas. Os cristais apresentam dimensões variáveis e formas predominantemente irregulares subdérmicas. A matriz de granulometria muito fina dificulta a identificação individual dos constituintes minerais em escala macroscópica (Figura 5). Rocha provável: Riolito

MICROSCOPIA

lâmina DG 921

A lâmina apresenta estrutura maciça, textura holocristalina, matriz fanerítica e minerais inequigranular, e hipidiomórfica, com cristais predominantemente subédricos a anédricos. A granulometria varia entre 1,20 e 4,0 mm, correspondendo a uma granulação grossa. A rocha apresenta índice de cor (M) de aproximadamente 45%, sendo classificada como mesocrática. A composição mineralógica é constituída principalmente por andesina (50%), biotita (20%), hornblenda (10%), clorita (7%) quartzo (6%) e minerais opacos (6%), além de zircão (1%) e epidoto (<1%) como minerais acessórios. A andesina ocorre em cristais subédricos. de hábito prismático, não apresenta germinação em determinados grãos, observa-se zonação composicional, marcada por núcleos mais ricos em cálcio e bordas mais enriquecidas em sódio, indicando variação composicional durante o crescimento dos cristais.

A biotita em cristais de hábito placóide e formas subédricas (figura 6). Apresenta coloração marrom-escura e ocorre principalmente associada aos minerais opacos e anfibolio. Sua ocorrência junto à cloritização e especialmente em zonas de alteração, sugere formação relacionada a processos de alteração hidrotermal ou de hidratação dos minerais. O anfibólio hornblenda ocorre em cristais de hábito prismático sendo alterado para opacos (figura 7). A clorita ocorre associada principalmente aos minerais máficos,

especialmente à biotita e à hornblenda, sendo interpretada como uma fase relacionada aos processos de alteração observados na lâmina. O quartzo ocorre em pequena proporção, associado aos cristais de andesina e às fases máficas, compondo a porção mais félsica da rocha. Os minerais opacos ocorrem associados principalmente à biotita e à hornblenda, apresentando distribuição subordinada na lâmina. O zircão ocorre em pequena proporção, enquanto o epidoto constitui uma fase acessória e subordinada, estando ambos relacionados à assembléia mineral da rocha. As relações texturais observadas indicam a cristalização do plagioclásio e dos minerais ferromagnesianos durante o estágio magmático, seguida pela atuação de processos pós-magmáticos. A presença de clorita associada principalmente à biotita e à hornblenda, além da ocorrência subordinada de epidoto, evidencia alteração hidrotermal, relacionada à circulação de fluidos que promoveram a transformação parcial dos minerais primários e placoide. Considerando a composição mineralógica, marcada pela predominância de andesina, presença de quartzo e associação com biotita e hornblenda, juntamente com o caráter mesocrático da amostra, a rocha é classificada como um andesito-dacito, apresentando evidências de alteração hidrotermal posterior à sua cristalização.

lâmina DG 3530

A lâmina apresenta estrutura maciça, textura holocristalina, inequigranular e hipidiomórfica, com cristais predominantemente subédricos a anédricos. A granulometria dos cristais maiores varia entre 1,20 e 2,0 mm, correspondendo a uma granulação média, enquanto a matriz é constituída por cristais de plagioclásio, feldspato e quartzo de granulometria menor. A rocha apresenta índice de cor (M) de aproximadamente 10%, sendo classificada como hololeucocrática. A composição mineralógica é constituída principalmente por feldspato (40%), plagioclásio (35%), quartzo (20%) e microbiotita (5%). O feldspato constitui a principal fase mineral da rocha, correspondendo a aproximadamente 40% da composição modal. Ocorre em cristais de dimensões variadas, apresentando-se localmente em agregados glomeroporfiríticos, nos quais se observa a concentração de cristais de feldspato associados ao plagioclásio e ao quartzo. Alguns cristais apresentam franjas nas bordas, evidenciando modificações nas porções marginais dos grãos. Também são observadas feições de formação de subgrãos no interior de alguns cristais, caracterizadas pela subdivisão dos grãos em domínios cristalinos menores. Os cristais menores de feldspato ocorrem juntamente com o plagioclásio e o quartzo, constituindo parte da matriz da rocha. O plagioclásio representa aproximadamente 35% da composição mineralógica e apresenta teor de anortita de aproximadamente 30% (An_{30}), sendo classificado como andesina. Ocorre em cristais predominantemente subédricos, associados aos feldspatos e ao quartzo, tanto como cristais de maiores dimensões quanto como parte da matriz. Em alguns cristais foi possível determinar o teor de anortita, enquanto em outros não foi possível realizar a estimativa composicional. A presença de plagioclásio em associação com os feldspatos e o quartzo contribui para a constituição da matriz de menor granulometria. O quartzo representa aproximadamente 20% da composição mineralógica e ocorre associado principalmente aos feldspatos e ao plagioclásio. Apresenta-se em cristais de diferentes dimensões, ocorrendo também na matriz em granulometria menor. A microbiotita ocorre em menor proporção, correspondendo a aproximadamente 5% da composição, apresentando hábito placóide e ocorrência associada principalmente aos feldspatos, plagioclásio e quartzo, constituindo a principal fase máfica da rocha. De modo geral, a rocha apresenta textura inequigranular e hipidiomórfica, marcada pela presença de cristais de diferentes dimensões e por uma

matriz de granulometria menor, composta principalmente por plagioclásio, feldspato e quartzo. A associação entre feldspatos, plagioclásio, quartzo e microbiotita caracteriza uma composição predominantemente félsica. A ocorrência de feldspatos em agregados glomeroporfiríticos, juntamente com a presença de franjas nas bordas dos cristais e a formação de subgrãos, constitui uma importante característica microtextural da amostra. Essas feições registram diferentes relações e modificações nos cristais durante a evolução da rocha. Considerando a composição mineralógica, marcada pela predominância de feldspatos e quartzo, pela presença de plagioclásio com composição An_{30}, correspondente à andesina, juntamente com o índice de cor de aproximadamente 10%, a rocha apresenta caráter hololeucocrático e composição predominantemente félsica. A classificação da rocha deve ser estabelecida considerando a proporção de feldspato alcalino, plagioclásio e quartzo, bem como as relações texturais observadas na lâmina. A rocha apresenta textura glomerofídica, caracterizada pela ocorrência de agregados de cristais, principalmente de plagioclásio, imersos na matriz. Os agregados são constituídos por cristais de plagioclásio de dimensões variadas, com formas predominantemente subédricas, associados localmente a quartzo e feldspato potássico (Figura 8)

Considerando a composição mineralógica, marcada pela predominância de feldspato, pela presença de plagioclásio com composição An_{30}, correspondente à andesina, além de quartzo e microbiotita, juntamente com o caráter hololeucocrático da amostra, a rocha é classificada como um andesito, apresentando textura inequigranular e hipidiomórfica, com cristais de feldspato, plagioclásio e quartzo concentrados localmente em agregados glomeroporfiríticos e uma matriz de granulometria menor composta por essas mesmas fases minerais.

lâmina DG 3529

A lâmina apresenta estrutura maciça e textura holocristalina, inequigranular e hipidiomórfica, com cristais predominantemente subédricos a anédricos. A granulometria dos cristais maiores varia entre 1,0 e 1,30 mm, enquanto a matriz é constituída principalmente por quartzo, feldspato alcalino / potássico e plagioclásio, apresentando granulometria menor. A rocha apresenta índice de cor (M) de aproximadamente 10%, sendo classificada como hololeucocrática. A composição mineralógica é constituída principalmente por feldspato alcalino / potássico (50%), quartzo (30%) e plagioclásio (20%). O feldspato representa aproximadamente 50% da composição mineralógica e ocorre principalmente como cristais de maiores dimensões, formando localmente glomérulos. Apresenta textura pertítica, caracterizada pelo intercrescimento de feldspato alcalino com germinação de feldspato potássico. Também são observadas relações de intercrescimento entre feldspato e quartzo, formando textura gráfica e granofírica. Essas feições são particularmente evidentes na matriz quartzo-feldspática da rocha. O quartzo corresponde a aproximadamente 30% da composição mineralógica e ocorre associado aos feldspatos, constituindo parte importante da matriz. Apresenta-se em intercrescimento com o feldspato alcalino, formando texturas granofíricas e gráficas. Também são observados cristais de quartzo β, associados à assembleia quartzo-feldspática. O plagioclásio constitui a principal fase mineral da rocha, correspondendo a aproximadamente 20% da composição modal. Ocorre em cristais de dimensões variadas, predominantemente subédricos, associados aos cristais de feldspato e quartzo. Parte dos cristais ocorre na matriz de menor granulometria, juntamente com o quartzo e o feldspato. A rocha apresenta intensa oxidação,

evidenciada pela ocorrência de produtos de alteração de coloração avermelhada, associados à presença de hidróxidos de ferro. Esses produtos conferem à lâmina e à rocha uma coloração avermelhada e estão relacionados à alteração dos minerais e à circulação de fluidos durante os processos posteriores à cristalização.

De modo geral, a rocha apresenta textura inequigranular e hipidiomórfica, com uma matriz quartzo-feldspática de granulometria menor e cristais maiores de feldspato concentrados em glomérulos. A ocorrência de intercrescimentos granofíricos e gráficos entre quartzo e feldspato, juntamente com a presença de feldspato alcalino com textura pertítica e quartzo β, constitui uma importante característica microtextural da amostra. Essas feições, associadas à granulometria relativamente fina e à presença de uma matriz quartzo-feldspática, são compatíveis com a cristalização em um corpo de pequena profundidade, interpretado como um dique raso. Considerando a composição mineralógica, marcada pela predominância de plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo, juntamente com o caráter hololeucocrático da amostra e as texturas gráficas e granofíricas observadas, a rocha apresenta composição quartzo-feldspática e está associada a um dique raso. A presença de intercrescimentos entre quartzo e feldspato e de feldspato alcalino pertítico registra condições de cristalização e exsolução durante a evolução da rocha, enquanto a intensa oxidação e a formação de hidróxidos de ferro evidenciam processos de alteração posteriores à cristalização. Com base nas proporções modais de quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, a amostra foi projetada no diagrama KAPF, no qual apresenta composição correspondente ao campo dos riolitos, corroborando a classificação petrográfica da amostra.

CLASSIFICAÇÃO COM O DIAGRAMA QAPF

A classificação mineralógica das rochas estudadas foi realizada com base na composição modal, utilizando o diagrama QAPF, sistema de classificação recomendado pela Subcomissão de Sistemática de Rochas Ígneas da International Union of Geological Sciences (IUGS). O diagrama utiliza as proporções relativas de quartzo (Q), feldspato alcalino (A), plagioclásio (P) e feldspatoides (F) para a classificação de rochas ígneas, permitindo estabelecer sua nomenclatura a partir da composição mineralógica modal (Le Maitre et al., 2002). Para as amostras analisadas, foram consideradas as proporções modais de quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, uma vez que não foram identificados feldspatoides na assembleia mineralógica observada. Os valores obtidos por estimativa modal foram normalizados para o sistema Q-A-P, de modo que a soma das três fases correspondesse a 100%. A posição das amostras no diagrama foi determinada a partir das proporções relativas dessas fases, permitindo sua classificação petrográfica e a comparação entre os diferentes litotipos identificados nos Diques Guaribas. A classificação obtida pelo diagrama QAPF foi posteriormente integrada às características texturais e mineralógicas observadas em lâmina delgada, considerando as relações entre os minerais, a granulometria, a textura da matriz e as feições de alteração. Essa integração é importante para a definição da nomenclatura das amostras, uma vez que a classificação modal deve ser analisada em conjunto com as características petrográficas das rochas.

Conclusão

CONCLUSÃO

A caracterização macroscópica e microscópica realizada nas amostras dos Diques Guaribas permitiu reconhecer diferenças mineralógicas e texturais entre os litotipos estudados. As amostras analisadas apresentam características compatíveis com rochas de composição intermediária a félsica, representadas pelas amostras DG-921, DG-3530 e DG-3529, classificadas, respectivamente, como andesito-dacito, andesito e riolito. Na amostra DG-921, a associação de andesina, biotita, hornblenda, quartzo, clorita e minerais opacos, juntamente com a textura inequigranular e hipidiomórfica, evidencia uma composição intermediária. A ocorrência de clorita associada à biotita e de alteração da hornblenda para minerais opacos indica a atuação de processos posteriores à cristalização magmática. A amostra DG-3530 apresenta composição predominantemente félsica, com feldspato, plagioclásio, quartzo e biotita, além de textura inequigranular, hipidiomórfica e presença de agregados de cristais. A ocorrência de textura glomerofídica constitui uma das principais características microtexturais observadas na amostra. A DG-3529 apresenta caráter hololeucocrático e associação mineralógica dominada por plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo. As texturas pertítica, gráfica e granofírica identificadas na lâmina constituem importantes evidências das relações de cristalização entre os minerais quartzo-feldspáticos. A intensa oxidação observada também indica a atuação de processos de alteração posteriores à cristalização. De forma geral, as características petrográficas observadas nas três amostras evidenciam diferentes associações minerais, relações texturais e processos de alteração, refletindo variações entre os litotipos dos Diques Guaribas. Os resultados obtidos constituem uma base para o aprofundamento da interpretação da evolução magmática e dos processos pós-magmáticos associados aos corpos estudados, especialmente a partir da integração futura com os dados geológicos, estruturais e geofísicos da área.

Referências

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. (1977). Províncias Estruturais Brasileiras. Simpósio de Geologia do Nordeste.

ARTHAUD, M. H. et al. (2008). Trabalhos sobre a evolução tectônica da Província Borborema.

BRITO NEVES, B. B.; SANTOS, E. J.; VAN SCHMUS, W. R. (2000). Tectonic history of the Borborema Province. Journal of South American Earth Sciences.

NESSE, W. D. (2013). Introduction to Optical Mineralogy.

PHILPOTTS, A. R.; AGUE, J. J. (2022). Principles of Igneous and Metamorphic Petrology.

WINTER, J. D. (2014). Principles of Igneous and Metamorphic Petrology

Anexos



Figura 1: Mapa de localização. Fonte: Autoral (2026).



Figura 2 – Mapa geológico da área de estudo, destacando a distribuição das principais unidades litológicas e a localização dos Diques Guaribas entre Palestina e Recreio (CE). Fonte: Autoral (2026)



Figura 3- Características da amostra DG-921. A) Foto da lâmina delgada utilizada na pesquisa, B) detalhe dos cristais de maior dimensão e C) Amostra de mão. Fonte: Autoral(2026).



Figura 4 – Características da amostra DG-3530. A) lâmina delgada utilizada na pesquisa; B) detalhe da amostra, evidenciando os cristais e a matriz; C) amostra de mão. Fonte: Autoral (2026).



Figura 5 – Características da amostra DG-3529. A) lâmina delgada utilizada na pesquisa; B) detalhe da amostra, evidenciando a textura e os cristais; C) amostra de mão. Fonte: Autoral (2026).



Figura 6 – Aspecto microscópico da biotita parcialmente alterada, com ocorrência de material esverdeado associado às bordas e aos planos de clivagem, interpretado como possível produto de cloritização. A) Nicóis paralelos (N//); B) Nicóis cruzados (NX).



Figura 7 - Aspecto microscópico da lâmina DG-921, evidenciando cristais de hornblenda (Hbl) sendo alterado para opacos, biotita (Bt), clorita (Chl) e quartzo (Qtz). A) Nicóis paralelos (N//); B) Nicóis cruzados (NX). Objetiva 10× Fonte: Autoral (2026).



Figura 8 – Aspecto microscópico da lâmina DG-3530, evidenciando textura glomerofídica, com agregados de cristais de plagioclásio (Plg) associados a quartzo (Qtz) e feldspato potássico (Kfp). A) Nicóis paralelos (N//); B) Nicóis cruzados (NX). Objetiva 10×



Figura 9 – Aspecto microscópico da lâmina DG-3529, evidenciando a associação entre plagioclásio (Plg), feldspato alcalino (Kfp) e ortoclásio (Or). A) Nicóis paralelos (N//); B) Nicóis cruzados (NX).. Fonte: Autoral (2026).



Figura 10 – Diagrama QAPF utilizado para a classificação das amostras estudadas.

CÓDIGO: ET1290

AUTOR: EMANUELE VICENTE SILVA

ORIENTADOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

TÍTULO: Estudo das propriedades físico-químicas e aplicação para a reação de evolução de oxigênio de nanopartículas sal-gema de CoO e suas dopagens com Ni e Zn.

Resumo

A produção de hidrogênio verde via eletrólise da água é fortemente limitada pela cinética lenta da Reação de Evolução de Oxigênio (OER). Visando o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes, abundantes e de baixo custo, este trabalho investigou a síntese, as propriedades físico-químicas e o desempenho eletrocatalítico de nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) com estrutura sal-gema dopadas com Zinco (5%) e Níquel (2,5%). Os materiais foram sintetizados pelo método poliol e caracterizados por DRX, MEV e VSM. Ensaios eletroquímicos (LSV, EIS e CV) foram realizados para avaliar a atividade frente à OER. A caracterização estrutural confirmou a formação da fase cúbica sal-gema com cristalitos nanométricos. A amostra CoO-Zn(5%) exibiu um sobrepotencial de 397 mV a 10 mA cm^{-2} e resistência à transferência de carga (Rct) de 139,40 Ω. Em contrapartida, a dopagem com Ni induziu a formação in situ de uma fase metálica secundária ferromagnética, confirmada por VSM. Esta fase atuou sinergicamente como uma ponte condutora, reduzindo drasticamente a barreira resistiva do óxido (Rct de 63,71 Ω) e diminuindo o sobrepotencial para 357 mV. Os resultados evidenciam que a engenharia de híbridos óxido/metal via dopagem com Ni é uma estratégia altamente eficaz para contornar a baixa condutividade intrínseca do CoO, otimizando o seu desempenho na conversão de energia.

Palavras-chave: Nanopartículas, CoO, OER, Dopagem, Eletrocatalisadores.

TITLE: Study of the physicochemical properties and application for the oxygen evolution reaction of rock-salt CoO nanoparticles and their doping with Ni and Zn

Abstract

The production of green hydrogen via water electrolysis is strongly limited by the sluggish kinetics of the Oxygen Evolution Reaction (OER). Aiming at the development of efficient, abundant, and low-cost electrocatalysts, this work investigated the synthesis, physicochemical properties, and electrocatalytic performance of rock-salt

cobalt oxide (CoO) nanoparticles doped with Zinc (5%) and Nickel (2.5%). The materials were synthesized by the polyol method and characterized by XRD, SEM, and VSM. Electrochemical assays (LSV, EIS, and CV) were performed to evaluate the activity towards OER. Structural characterization confirmed the formation of the cubic rock-salt phase with nanometric crystallites. The CoO-Zn(5%) sample exhibited an overpotential of 397 mV at 10 mA cm^{-2} and a charge transfer resistance (Rct) of 139.40 Ω. In contrast, Ni doping induced the in situ formation of a secondary ferromagnetic metallic phase, confirmed by VSM. This phase acted synergistically as a conductive bridge, drastically reducing the resistive barrier of the oxide (Rct of 63.71 Ω) and decreasing the overpotential to 357 mV. The results evidence that the engineering of oxide/metal hybrids via Ni doping is a highly effective strategy to overcome the intrinsic low conductivity of CoO, optimizing its performance in energy conversion.

Keywords: Nanoparticles, CoO, OER, Doping, Electrocatalysts.

Introdução

1 Introdução

A crescente demanda global por energia, aliada às severas consequências ambientais decorrentes do uso excessivo de combustíveis fósseis, tem impulsionado a busca por matrizes energéticas limpas e renováveis [1]. Nesse cenário, o hidrogênio verde (H_2) destaca-se como um vetor energético altamente promissor devido à sua alta densidade de energia e subproduto de combustão não poluente (água) [1]. A separação eletroquímica da água (eletrólise) é uma das vias mais sustentáveis para a produção de H_2 em larga escala [1]. Contudo, a eficiência global desse processo é severamente limitada pela Reação de Evolução de Oxigênio (OER) que ocorre no ânodo [2].

A OER é um processo complexo que envolve a transferência de quatro elétrons, caracterizando-se por uma cinética intrinsecamente lenta e pela exigência de uma alta sobretensão (sobrepotencial) para superar a barreira de energia de ativação [3]. Atualmente, os eletrocatalisadores mais eficientes para a OER são baseados em metais nobres. No entanto, a escassez na crosta terrestre e o alto custo desses materiais inviabilizam sua aplicação comercial em larga escala [3]. Consequentemente, o desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em metais de transição abundantes (como Cu, Co e Ni), de baixo custo e alta eficiência, tornou-se um dos maiores desafios na área de materiais para conversão de energia [3].

Entre os candidatos emergentes, os óxidos à base de cobalto têm recebido atenção significativa. Em particular, o óxido de cobalto (II) (CoO) com estrutura cristalina sal-gema apresenta uma configuração eletrônica favorável e boa estabilidade térmica [4]. Contudo, o CoO prístino em bulk frequentemente exibe baixa condutividade elétrica e uma densidade limitada de sítios ativos, o que restringe o seu desempenho eletrocatalítico final [4].

Para contornar essas limitações, duas estratégias sinérgicas são amplamente adotadas: a redução da dimensionalidade (nanotecnologia) e a engenharia de defeitos/estrutura eletrônica (dopagem) [4]. A síntese de nanopartículas de CoO maximiza a razão área de

superfície/volume, expondo um número substancialmente maior de sítios ativos na interface eletrodo-eletrólito e reduzindo a distância de difusão de massa e carga [4].

Simultaneamente, a dopagem iônica apresenta-se como uma ferramenta poderosa para modular as propriedades físico-químicas do material. A incorporação de Níquel (Ni) na rede do CoO é conhecida por melhorar significativamente a condutividade elétrica e otimizar as energias de adsorção dos intermediários oxigenados (como *O, *OH e *OOH) devido ao efeito sinérgico entre os íons Co e Ni [5]. Por outro lado, a dopagem com Zinco (Zn), um íon que geralmente apresenta estado de oxidação fixo e orbitais d preenchidos, induz distorções estruturais na rede cristalina sal-gema [6]. Essas distorções facilitam a formação de vacâncias de oxigênio, que atuam como centros ativos altamente eficientes e ajustam a posição do centro da banda d, promovendo uma cinética de transferência de elétrons mais rápida.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo investigar a síntese, as propriedades físico-químicas e o desempenho eletrocatalítico de nanopartículas de CoO com estrutura sal-gema [4], bem como o impacto sistemático de suas dopagens com Ni e Zn. O estudo busca correlacionar as alterações estruturais e eletrônicas induzidas pelos dopantes com a eficiência da Reação de Evolução de Oxigênio (OER), visando o design de eletrocatalisadores altamente eficientes e economicamente viáveis.

Metodologia

2 Materiais e Métodos

2.1 Síntese das Nanopartículas Dopadas

Para a produção das nossas nanopartículas de CoO dopadas, utilizamos o método poliol [4]. O nosso foco nesta etapa foi preparar duas amostras específicas, variando o dopante e ajustando os parâmetros termodinâmicos para cada caso:

Síntese da amostra dopada com Zinco (Zn): Inicialmente, montamos um sistema utilizando um balão de vidro de três bocas, acoplado a uma manta aquecedora e a um condensador. No balão, adicionamos os precursores (nitrato de cobalto juntamente com 5% de nitrato de zinco) dissolvidos em dietilenoglicol. Como essas nanopartículas são sensíveis à oxidação, tivemos um controle rigoroso da atmosfera: submetemos o sistema a vácuo e o preenchemos com gás argônio por três vezes. Mantendo a solução sob agitação magnética em temperatura ambiente, borbulhamos argônio continuamente para assegurar a completa remoção do oxigênio (Figura 1). Em seguida, elevamos a temperatura da solução para 240 °C, mantendo o aquecimento por 2 horas. O material obtido foi lavado e centrifugado diversas vezes com água destilada, sendo depois seco em estufa a 90 °C por 2 horas. A etapa final consistiu em um tratamento térmico (calcinação) a 250 °C sob vácuo.

Síntese da amostra dopada com Níquel (Ni): Para a incorporação do Níquel, realizamos algumas modificações essenciais no método. Adicionamos 2,5% de nitrato de níquel

junto ao nitrato de cobalto e substituímos o solvente por trietilenoglicol. O preparo do sistema e o cuidado com a atmosfera inerte foram exatamente os mesmos da amostra anterior. Apesar da troca do solvente, a temperatura da solução durante as 2 horas de reação foi mantida em 240 °C. Após as etapas de lavagem e secagem, o tratamento térmico final desta amostra, ou seja, a calcinação no vácuo, foi realizado a uma temperatura de 240 °C.

Por fim, para garantir a preservação das estruturas e evitar qualquer oxidação, guardamos todas as amostras sintetizadas cuidadosamente em recipientes sob atmosfera de gás argônio.

2.2 Caracterização Físico-Química

As nanopartículas obtidas foram caracterizadas estruturalmente por Difração de Raios X (DRX) para identificação das fases cristalinas (FCC e metálicas).

2.3 Caracterização Morfológica

A morfologia das nanopartículas foi estudada por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET/TEM), permitindo a avaliação do tamanho de partícula e da distribuição morfológica.

2.4 Ensaios Eletroquímicos

Para avaliar as propriedades eletroquímicas visando aplicações de evolução de oxigênio (OER) para a quebra da molécula de água, os materiais foram submetidos a testes de voltametria cíclica (CV) e voltametria de varredura linear (LSV) em uma célula eletroquímica padrão.

Resultados e Discussões

3 Resultados e Discussão

3.1 CoO dopada com Zn

Caracterização Estrutural e Morfológica

Para confirmar a formação da fase cristalina desejada e investigar a pureza do material sintetizado, realizamos a caracterização por Difração de Raios X (DRX). Como observado no difratograma (Figura 2), o perfil da amostra exibe picos de difração bem definidos e perfeitamente alinhados com o padrão esperado para a estrutura cúbica de sal-gema (FCC) do óxido de cobalto (CoO, grupo espacial Fm3m, ICSD 53058). A ausência de reflexões adicionais sugere que os íons de Zn2+ foram incorporados com sucesso na rede cristalina do CoO, sem a formação evidente de fases secundárias segregadas (como óxido de zinco puro, ZnO).

Além disso, destaca-se o alargamento significativo das reflexões de difração. Através da equação de Scherrer aplicada ao pico principal (200), estimou-se um tamanho médio de cristalito de aproximadamente 5,85 nm. Este caráter ultrananocristalino é de extrema relevância para a aplicação eletrocatalítica, pois garante uma elevada densidade de defeitos de rede e contornos de grão, maximizando a área de superfície ativa exposta ao eletrólito.

A morfologia da amostra CoO-Zn(5%) foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 3.

Avaliação Eletroquímica: Desempenho da amostra CoO-Zn (5%)

Para avaliar o desempenho catalítico da amostra dopada com zinco (CoO-Zn5%) frente à Reação de Evolução de Oxigênio (OER), realizamos uma série de ensaios eletroquímicos.

Primeiramente, analisamos a curva de Voltametria de Varredura Linear (LSV), apresentada na Figura 4. Observamos que o material necessitou de um sobrepotencial de 397 mV para atingir a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}(conforme detalhado no gráfico de barras da Figura 5), um parâmetro fundamental para aplicações práticas em eletrólise. Além disso, ao avaliarmos a cinética da reação por meio do gráfico de Tafel (Figura 6), obtivemos uma inclinação de 106.47 mV dec^{-1} (com um ajuste linear excelente, R^2=0.99993).

Para compreender a dinâmica de transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito, realizamos a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). O diagrama de Nyquist (Figura 7) foi ajustado utilizando um circuito equivalente padrão, revelando uma resistência de transferência de carga (Rct) de 139.4 Ω. Esse valor quantifica a barreira interfacial que os elétrons precisam superar durante o processo catalítico.

Por fim, realizamos medidas de Voltametria Cíclica (CV) em diferentes velocidades de varredura (de 5 a 200 mVs^{-1}) na região não-faradaica, conforme ilustrado na Figura 8. O perfil capacitivo bem definido e simétrico dessas curvas demonstra a estabilidade do material, permitindo o cálculo da capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) para estimar a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA).

3.2 CoO dopado com Ni

Caracterização Estrutural, Magnética e Morfológica

A caracterização estrutural por DRX da amostra CoO-Ni(2,5%) (Figura 9) confirma a retenção da fase principal cúbica sal-gema do CoO (ICSD 53058). No entanto, o padrão apresenta picos acentuadamente largos e com reduzida intensidade cristalina, o que inviabilizou a convergência do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 6,41 nm, corroborando o caráter ultrafino dos domínios cristalinos.

Notavelmente, observa-se uma assimetria pronunciada na encosta direita do pico principal de difração (2θ ≈ 42,5°, plano 200), caracterizada por um ombro em

aproximadamente 2θ ≈ 44,5°. Este ombro coincide com a reflexão do plano (111) da fase metálica Ni0 (ou liga Co-Ni fcc). O forte alargamento provocado pela dimensão nanométrica dos cristalitos faz com que esse sinal metálico se funda parcialmente com a reflexão da matriz de óxido.

Para comprovar a natureza dessa fase secundária, realizamos a Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). A curva de magnetização apresentada na Figura 10 exibe uma clara histerese com comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Como o CoO puro possui comportamento antiferromagnético, o magnetismo observado é a assinatura física incontestável da formação de uma fase metálica (possivelmente uma liga ou clusters de Ni/Co em estado zero-valente) dispersa na matriz de óxido.

Em relação à morfologia, as micrografias de MEV (Figura 11) da amostra sintetizada a 240 °C mostram um padrão similar ao do CoO-Zn. Há a presença de blocos micrométricos densos (Figura 11A), cuja superfície é composta por uma profusão de subpartículas nanométricas (Figura 11B), mantendo a rugosidade necessária para otimizar o contato sólido/líquido.

Avaliação Eletroquímica: O Efeito da Fase Metálica no CoO-Ni (2,5%)

Após estabelecermos a linha de base com a amostra dopada com zinco, voltamos nossa atenção para o desempenho da amostra CoO-Ni2,5%, cuja formação dessa fase metálica híbrida tem potencial para modificar drasticamente a condutividade do material.

A curva LSV para esta amostra (Figura 12) revelou uma melhora expressiva na atividade catalítica. Como detalhado na Figura 13, o sobrepotencial necessário para atingir 10 mA cm^{-2} foi de apenas 357 mV, o que representa uma redução de 40 mV em comparação à amostra com zinco. Esse ganho energético comprova a superioridade da matriz contendo a fase metálica para viabilizar a eletrólise da água.

A investigação da cinética através do gráfico de Tafel (Figura 14) apresentou uma inclinação de 277.15 mV dec^{-1}. Embora o sobrepotencial global tenha diminuído, o aumento substancial na inclinação de Tafel sugere uma alteração na etapa determinante (rate-determining step) da Reação de Evolução de Oxigênio (OER). Esse comportamento cinético em altos potenciais pode estar associado à oxidação superficial in situ da fase metálica ou a diferentes energias de adsorção dos intermediários oxigenados nos sítios catalíticos contendo níquel.

O resultado mais impactante do nosso estudo, no entanto, foi observado na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). A Figura 15 mostra o diagrama de Nyquist ajustado, no qual obtivemos uma resistência de transferência de carga (Rct) de surpreendentes 63.71 Ω. Este valor é menos da metade da resistência observada na amostra com zinco (139.4 Ω). Isso valida fortemente a nossa hipótese: a inserção e formação da fase metálica (Ni/Co) serviu como ponte condutora, contornando a natureza semicondutora do óxido e facilitando massivamente o trânsito dos elétrons gerados na catálise.

As curvas de Voltametria Cíclica na região não-faradaica (Figura 16) mantiveram um excelente perfil capacitivo, indicando que a amostra híbrida mantém sua integridade

estrutural em regime dinâmico, garantindo a extração da capacitância da dupla camada para análises subsequentes de ECSA.

3.3 Comparativo Final de Desempenho (OER)

Para consolidar as análises, a Tabela 1 resume os principais parâmetros eletroquímicos extraídos no nosso trabalho para as duas matrizes estudadas.

A comparação direta evidencia um trade-off interessante na cinética e termodinâmica das reações. A dopagem com zinco favoreceu um mecanismo catalítico mais rápido após o início da reação (menor Tafel). Contudo, a dopagem com níquel (promovendo a fase metálica secundária) superou drasticamente a barreira de condutividade inerente aos óxidos (Rct caiu de 139.40 Ω para 63.71 Ω). Esse fator refletiu de forma dominante no ganho global de eficiência energética do eletrodo, permitindo que a amostra com Ni entregasse os 10 mA cm^{-2} exigindo significativamente menos voltagem (357 mV). O desenvolvimento de híbridos óxido/metal de transição se mostra, portanto, uma estratégia altamente eficaz para eletrocatalisadores em eletrólise aquosa.

Conclusão

4 Conclusões

Neste trabalho, investigou-se com sucesso a síntese e caracterização de nanopartículas de CoO dopadas com Zn e Ni para aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio (OER). A dopagem com Ni destacou-se ao promover a formação de uma fase metálica condutora, reduzindo a resistência de transferência de carga e diminuindo o sobrepotencial necessário para a catálise.

Referências

Referências

[1] BEZERRA, Francisco Diniz. HIDROGÊNIO VERDE: NASCE UM GIGANTE NO SETOR DE ENERGIA: v. 6 n. 212 (2021). Caderno Setorial ETENE, v. 6, 2021.

[2] CORRÊA, Linara Tarusa Damascena. A química computacional aplicada na otimização de catalisadores para a produção de hidrogênio verde.

[3] LIMA, Andrey José Moraes de. Cobaltitas de cálcio dopadas com Fe como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio. 2021.

[4] VICENTE, E. et al. Synthesis and characterization of fcc CoO nanocrystals and their application as OER catalyst. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 208, 113061, 2026.

[5] SANG, Yan et al. Engineering of metal Co/Ni-CoO nanoparticles embedded in N-doped unclosed hollow carbon nanoboxes as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. Surfaces and Interfaces, v. 44, p. 103729, 2024.

[6] WANG, Jinsong et al. Stabilizing the oxygen vacancies and promoting water-oxidation kinetics in cobalt oxides by lower valence-state doping. Nano energy, v. 53, p. 144-151, 2018.

Anexos



Figura 1: Aparato experimental utilizado para a síntese pelo método poliol.



Figura 2: Difratograma de Raios X (DRX) da amostra CoO-Zn(5%), exibindo o perfil característico da fase cúbica sal-gema.



Figura 3: Micrografias de MEV da amostra CoO-Zn (5%) em diferentes magnificações: (A) visão geral em menor magnificação (1,00 kx, escala de 10 µm);e (B) ampliação da superfície (5,00 kx, escala de 2 µm).



Figura 4: Curva de Voltametria de Varredura Linear (LSV) para a amostra CoO-Zn5%.



Figura 5: Valores de sobrepotencial em diferentes densidades de corrente para o CoO-Zn5%.



Figura 6: Gráfico e inclinação de Tafel extraídos da curva LSV.



Figura 7: Diagrama de Nyquist (EIS) e o circuito equivalente ajustado para a amostra CoO-Zn5%.



Figura 8: Curvas de Voltametria Cíclica (CV) em diferentes velocidades de varredura na região não-faradaica.



Figura 9: Difratograma de Raios X (DRX) da amostra CoO-Ni2,5%, evidenciando os picos da fase óxido e as variações geradas pela incorporação do níquel.



Figura 10: Curva de magnetização (M vs. H) obtida por VSM à temperatura ambiente para a amostra CoO-Ni (2,5%), evidenciando o comportamento ferromagnético atribuído à fase metálica.



Figura 11: Micrografias de MEV da amostra CoO-Ni (2,5%) sintetizada a 240°C em diferentes magnificações, evidenciando (A) a aglomeração em blocos micrométricos e (B) a rugosidade superficial formada por subpartículas nanométricas.



Figura 12: Curva de Voltametria de Varredura Linear (LSV) para a amostra CoO-Ni2,5%.



Figura 13: Valores de sobrepotencial em diferentes densidades de corrente para o CoO-Ni2,5%.



Figura 14: Gráfico e inclinação de Tafel extraídos da curva LSV para a amostra CoO-Ni2,5%.



Figura 15: Diagrama de Nyquist (EIS) e o circuito equivalente ajustado para a amostra CoO-Ni2,5%.



Figura 16: Curvas de Voltametria Cíclica (CV) em diferentes velocidades de varredura para a amostra CoO-Ni2,5%.



Tabela 1: Comparativo dos parâmetros eletroquímicos para a OER entre as amostras dopadas.

CÓDIGO: ET1292

AUTOR: GIOVANNI LEAL ZANCHET

ORIENTADOR: ESTEBAN PEREIRA DA SILVA

TÍTULO: Transformada de Fourier e Aplicações às Equações do Calor e da Onda

Resumo

A transformada de Fourier é um tipo de transformação linear entre espaços de funções. Ela recebe uma função como entrada, que pode ser interpretada como um sinal ao longo do tempo, e retorna uma outra função que descreve quão presente cada frequência está no sinal. O estudo dessa transformada é fundamental para a resolução de Equações Diferenciais Parciais, bem como diversas aplicações em áreas como processamento de sinais e física matemática. Este trabalho inicia com alguns conceitos preliminares relevantes para uma melhor compreensão do tema, posteriormente apresentando a definição e as propriedades notáveis da Transformada de Fourier. Como aplicação, exibimos a resolução das equações do calor e da onda em uma dimensão espacial e a interpretação física de cada solução. O intuito é providenciar uma visão geral do tema, incentivando estudos mais profundos na área da Análise de Fourier.

Palavras-chave: Transformada de Fourier. Convolução. Equação do Calor. Equação da Onda

TITLE: Fourier Transform and Applications to the Heat and Wave Equations

Abstract

The Fourier transform is a linear map between function spaces. It receives a function as input, which may be seen as a signal across time, and returns another function that describes the extent to which each frequency is present in the signal. The study of this transform is fundamental to the resolution of Partial Differential Equations, as well as diverse applications in areas such as signal processing and mathematical physics. This work begins with some relevant preliminary concepts for a better comprehension of the topic, and afterwards presents the definition and notable properties of the Fourier transform. As an aplication, we exhibit the resolution of the heat and wave equation in one dimension and the physical interpretation of each solution. The intention is to provide a general overview of the topic, encouraging more profound studies in Fourier analysis.

Keywords: Fourier Transform. Convolution. Heat Equation. Wave Equation.

Introdução

A Transformada de Fourier se origina no trabalho de Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) em sua obra \textit{Théorie Analytique de la Chaleur}. Nesse tratado, Fourier introduziu as séries que hoje levam seu nome como ferramenta para resolver a equação do calor em placas metálicas, demonstrando que funções periódicas poderiam ser representadas como somas infinitas de senos e cossenos. Fourier também vislumbrou uma extensão da ideia para funções não periódicas por meio de representações integrais, antecipando o que posteriormente seria formalizado como a Transformada de Fourier.

Embora fosse revolucionária, a formulação de Fourier carecia de rigor matemático, que somente foi atingido com o trabalho de outros matemáticos como Dirichlet e Riemann. Além disso, enquanto a ideia original de Fourier para sua transformada envolvia senos e cossenos, autores posteriores adotaram a função exponencial complexa, simplificando as integrais e desenvolvendo a teoria tal como conhecemos hoje. Desde então, a Transformada de Fourier tornou-se uma ferramenta central na Matemática, Física e Engenharia, permitindo a decomposição de funções em suas frequências constituintes.

Metodologia

A principal referência utilizada para o aprendizado sobre a Análise de Fourier e desenvolvimento deste trabalho foi a obra \textit{Fourier Analysis and its Applications} de Gerald Folland (1947-). O estudo do material ocorreu de maneira contínua ao longo de vários meses e contou com apresentações semanais sobre o tema. Além disso, uma introdução à Transformada de Fourier também foi apresentada no formato de seminário como parte das atividades do Programa de Educação Tutorial em Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PET-Matemática/UFRN).

O desenvolvimento da teoria sobre a Transformada de Fourier e suas aplicações é feito a partir dos fundamentos da Análise Real e Complexa, partindo de definições precisas e estabelecendo propriedades por meio de provas matemáticas formais. Alguns resultados são demonstrados ao longo do texto, enquanto outros são apenas enunciados e suas demonstrações podem ser vistas em \cite{folland}.

Resultados e Discussões

Conceito preliminar: Convolução

Sejam f e g funções reais integráveis à Lebesgue. Definimos a \textbf{convolução} entre tais funções como:
$$ (f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y) \, dy. $$

Note que a definição envolve uma integral imprópria, então impomos a condição que a integral do módulo de ambas as funções na reta inteira seja finita, garantindo que a convolução esteja bem definida:

$$ f, g \in L^1 = \Bigg\{ f : \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)| \; dx < \infty \Bigg\}. $$

Para apresentar uma intuição sobre esta operação matemática entre funções, recordamos que, dado um intervalo $[a,b]$, a média ponderada de uma função f nesse intervalo de acordo com a função peso ω (não-negativa) é escrita como:

$$ \frac{\int_a^b f(y)\omega(y)\,dy}{\int_a^b \omega(y)\,dy}. $$

Supondo então que g é não-negativa e que sua integral na reta inteira é igual a 1, temos que para cada x fixo, $(f * g)(x)$ nada mais é que a média ponderada de f em $\mathbb{R}$ em relação à função peso $\omega(y) = g(x-y)$. Portanto, podemos ver a convolução como um tipo de média ponderada móvel. Em particular, se g se anula fora do intervalo limitado $|x| > a$, então $(f * g)(x)$ é a média ponderada de f no intervalo $[x-a, x+a]$.

Uma outra interpretação se faz utilizando conceitos da Probabilidade. Se X e Y são variáveis aleatórias independentes, para obter a probabilidade de um certo valor ocorrer na soma $X+Y$, somamos as probabilidades de todas as combinações de X e Y que correspondem a esse valor fixo:
$$
(P_X * P_Y)(s) = \sum_{t=1}^{N} P_X(t)P_Y(s-t).
$$

Quando passamos de variáveis aleatórias discretas para contínuas, se f e g são funções de densidade de probabilidade para X e Y respectivamente, então a convolução entre as funções é a densidade de probabilidade para a variável aleatória $X+Y$:

$$
(f * g)(s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)g(s-t)\,dt.
$$

Apresentamos agora algumas propriedades essenciais da convolução entre funções:

\begin{enumerate}[label=(\roman*)]
\item \textbf{Linearidade:} Para quaisquer $a,b \in \mathbb{R}$,
\[
f * (ag + bh) = a(f * g) + b(f * h).
\]
\item \textbf{Comutatividade:} Usando a mudança de variável $z = x-y$,
\[
(f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)\,dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(z)g(x-z)\,dz = (g * f)(x).
\]
\item \textbf{Diferenciabilidade:} Se f é derivável e $f * g$ e $f' * g$ estão ambas bem-definidas, então

\[
(f * g)'(x) = \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)\,dy = \int_{-\infty}^{\infty} f'(x-y)g(y)\,dy = (f' * g)(x).
\]
Analogamente, pela comutatividade, obtemos $(f * g)' = f * g'$ também. Em particular, $f * g$ é pelo menos tão suave quanto f ou g, mesmo se a outra função não for suave.
\end{enumerate}

A convolução se assemelha à multiplicação em muitos aspectos, mas falha na existência de um elemento neutro. Mesmo assim, dada uma função f, existem sequências de convoluções que convergem para ela. Dada g integrável, definimos a família de identidades aproximadas:
\[
g_\varepsilon(x) = \frac{1}{\varepsilon} g\left(\frac{x}{\varepsilon}\right), \quad \forall \varepsilon > 0.
\]

Visualmente, para $\varepsilon < 1$, comprimimos horizontalmente o gráfico pelo fator ε, e o esticamos verticalmente pelo fator $1/\varepsilon$, de modo que a área sob a curva não seja alterada:

\[
\int_{-\infty}^{\infty} g_\varepsilon(x)\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} g\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) d\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y)\,dy.
\]

A seguinte proposição formaliza essa intuição:
Sejam f contínua em $\mathbb{R}$, e $g \in L^1 $ tal que $\int_{-\infty}^{\infty} g(y)\,dy = 1$. Se $f * g$ está bem-definida, então
\[
\lim_{\varepsilon \to 0} (f * g_\varepsilon)(x) = f(x).
\]

Como $g_\varepsilon(y)$ possui um pico cada vez mais alto em torno de 0 quando $\varepsilon \to 0$, o mesmo ocorre para a função peso $\omega(y) = g_\varepsilon(x-y)$ em torno de cada x. Assim, podemos ver a família de identidades aproximadas como uma sequência de pesos cada vez mais concentrados em torno do ponto x, aproximando então o valor $f(x)$.

Transformada de Fourier

Dada $f \in L^1 $, definimos sua \textbf{transformada de Fourier} $\hat{f}$ por
\[
\hat{f}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f(x)\,dx.
\]
Por vezes também é usada a notação $\mathscr{F}[f(x)] = \hat{f}(\xi)$.

Como $|e^{-i\xi x}| = 1$, a integral converge absolutamente para todo ξ e define uma função limitada de ξ:
\[
|\hat{f}(\xi)| \leq \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|\,dx < \infty.
\]

Além disso, dado que $|e^{-i\eta x}f(x) - e^{-i\xi x}f(x)| \leq 2|f(x)| $, segue do Teorema da Convergência Dominada de Lebesgue que $\hat{f}(\eta) - \hat{f}(\xi) \to 0$ quando $\eta \to \xi$, garantindo assim a continuidade da nova função $\hat{f}$.

Vendo $f(x)$ como um sinal que varia ao longo do tempo x, a ideia da transformada $\hat{f}(\xi)$ é mostrar quais frequências ξ estão mais presentes. De fato, considere uma onda e^{iax}, $a \in \mathbb{R}$, e a seguinte integral:
\[
\hat{f}(\xi) = \int e^{-i\xi x} e^{iax}\,dx = \int e^{-i(\xi-a)x}\,dx.
\]

Quando $\xi \neq a$, obtemos uma nova onda senoidal, cuja integral oscila ao considerarmos intervalos simétricos em $\mathbb{R}$, com valor médio nulo. Por outro lado, a integral não se anula se $\xi = a$, e assim podemos identificar uma onda com uma frequência específica. Na prática, a grande maioria das funções f não corresponde perfeitamente a nenhuma frequência. Porém, para cada ξ fixo, a transformada pode ser vista como um teste de quão presente essa frequência poderia estar, em meio das inúmeras que compõem o sinal $f(x)$.

Teoremas fundamentais

A seguir enunciamos os principais resultados necessários para desenvolver a teoria da Transformada de Fourier. O primeiro deles expõe propriedades operatórias interessantes que revelam uma simetria entre f e $\hat{f}$. Por exemplo, um deslocamento no domínio temporal corresponde a uma modulação de fase linear no domínio da frequência, já uma modulação exponencial no domínio temporal translada o espectro de frequências.

\begin{Teorema}[Propriedades operatórias]
Sejam $f,g \in L^1$.
\begin{enumerate}[label=(\alph*)]
\item Para todo $a \in \mathbb{R}$, $\mathscr{F}[f(x-a)] = e^{-ia\xi}\hat{f}(\xi)$.
\item Para todo $a \in \mathbb{R}$, $\mathscr{F}[e^{iax}f(x)] = \hat{f}(\xi-a)$.
\item Para todo $\varepsilon > 0$, $\widehat{[f_\varepsilon]}(\xi) =
\hat{f}(\varepsilon\xi)$.
\item Para todo $\varepsilon > 0$, $\mathscr{F}[f(\varepsilon x)] =
[\hat{f}]_\varepsilon(\xi)$.
\item Se f é suave por partes e $f' \in L^1$, então $\widehat{[f']}(\xi) =
i\xi\hat{f}(\xi)$.
\item Se $xf(x)$ é integrável, então $\mathscr{F}[xf(x)] = i[\hat{f}]'(\xi)$.
\item $\mathscr{F}[f * g] = \hat{f}\hat{g}$.
\end{enumerate}
\end{Teorema}

```
\begin{proof}

\begin{enumerate}[label=(\alph*)]
\item
\[
\mathscr{F}[f(x-a)] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f(x-a)\,dx = \int_{-
\infty}^{\infty} e^{-i\xi(x+a)} f(x)\,dx = e^{-ia\xi}\hat{f}(\xi).
\]

\item
\[
\mathscr{F}[e^{iax}f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} e^{iax} f(x)\,dx = \int_{-
\infty}^{\infty} e^{-i(\xi-a)x} f(x)\,dx = \hat{f}(\xi-a).
\]

\item
\[
\widehat{[f_\varepsilon]}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f_\varepsilon(x)\,dx
= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi \varepsilon y} f_\varepsilon(\varepsilon
y)\,\varepsilon\,dy
= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon\xi y} f(y)\,dy = \hat{f}(\varepsilon\xi).
\]

\item
\[
\mathscr{F}[f(\varepsilon x)] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f(\varepsilon x)\,dx
= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi y/\varepsilon} f(y)\,\frac{dy}{\varepsilon}
= [\hat{f}]_\varepsilon(\xi).
\]

\item Integramos por partes, notando que $\lim_{x \to \infty} f(x) = 0$ quando $f$ e
$f'$ são ambas funções $L^1$:
\[
\widehat{[f']}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f'(x)\,dx
= f(x)e^{-i\xi x}\bigg|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} (-i\xi)e^{-i\xi x}
f(x)\,dx
= i\xi\hat{f}(\xi).
\]

\item
\[
\mathscr{F}[xf(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} x f(x)\,dx
= i\frac{d}{d\xi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f(x)\,dx = i[\hat{f}]'(\xi).
\]

\item Usamos o Teorema de Fubini e mudança de variável:
\[
\mathscr{F}[f*g](\xi) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x} f(x-
y)g(y)\,dy\,dx
\]
```

\[
= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{
\infty} e^{-i\xi(x-y)} f(x-y) e^{-i\xi y} g(y)\,dx\,dy
\]
\[
= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi z} f(z) e^{-i\xi y} g(y)\,dz\,dy
= \hat{f}(\xi)\hat{g}(\xi).
\]
\end{enumerate}
\end{proof}

O próximo resultado aprimora o que já foi mencionado antes sobre a transformada de Fourier de $f(x) \in L^1 $ ser uma função limitada de ξ. De fato, uma propriedade mais forte ocorre: a função transformada se anula no infinito.

\begin{Teorema}[Riemann-Lebesgue]
Se $f \in L^1$, então $\hat{f}(\xi) \to 0$ quando $\xi \to \pm\infty$.
\end{Teorema}

Em seguida obtemos o principal resultado dessa seção, que permite estabelecer o conceito de Transformada Inversa de Fourier. Intuitivamente, se conhecemos todas as informações sobre as frequências e fases de um sinal, então podemos reconstruí-lo precisamente.

\begin{Teorema}[Inversão de Fourier]
Seja $f \in L^1$ contínua por partes, redefinida como
\[
f(x) = \frac{1}{2}[f(x-) + f(x+)]
\]
nos pontos de descontinuidade. Então,
\[
f(x) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x} e^{-
\varepsilon^2\xi^2/2} \hat{f}(\xi)\,d\xi, \quad \forall x \in \mathbb{R}.
\]
Em particular, se f é contínua e $\hat{f} \in L^1$, então
\[
f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x} \hat{f}(\xi)\,d\xi.
\]
\end{Teorema}

\begin{Corolario}
Se $\hat{f} = \hat{g}$, então $f = g$.

De fato, $\mathscr{F}[f] = \mathscr{F}[g] \implies \mathscr{F}[f-g] = 0 \implies f-g = 0$. Este corolário torna bem-definida a operação de transformada inversa, a qual denotamos $f = \mathscr{F}^{-1}\phi \iff \phi = \hat{f}. $
\end{Corolario}

Por fim, o seguinte resultado estabelece a possibilidade de estender a Transformada de Fourier ao espaço de funções quadrado-integráveis à Lebesgue, que é um espaço vetorial com produto interno.

\begin{Teorema}[Teorema de Plancherel]
A transformada de Fourier, originalmente definida em L^1, pode ser estendida a L^2 com as mesmas propriedades de antes, e também:
\[
\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle = 2\pi\langle f, g \rangle, \qquad \|\hat{f}\|^2 = 2\pi\|f\|^2, \quad \forall f,g \in L^2.
\]
\end{Teorema}

Exemplos

\begin{Exemplo}[Pulso unitário]
Calcule a transformada do pulso unitário
\[
\chi_a(x) =
\begin{cases}
1, & |x| < a, \\
0, & \text{caso contrário}.
\end{cases}
\]
Temos então
\[
\hat{\chi_a}(\xi) = \int_{-a}^{a} e^{-i\xi x}\,dx
= \frac{e^{-i\xi a} - e^{i\xi a}}{-i\xi}
= \frac{2}{\xi} \frac{e^{i\xi a} - e^{-i\xi a}}{2i}
= \frac{2}{\xi} \sen(a\xi).
\]
\end{Exemplo}

\begin{Exemplo}[Gaussiana]
Seja $f(x) = e^{-ax^2/2}$, com $a > 0$, uma função Gaussiana. Note que tal função satisfaz a seguinte equação diferencial ordinária (EDO):
\[
f'(x) + ax f(x) = 0.
\]
Aplicamos a transformada de Fourier nessa equação, obtendo:
\[
i\xi\hat{f}(\xi) + ia[\hat{f}]'(\xi) = 0 \implies \frac{[\hat{f}]'(\xi)}{\hat{f}(\xi)} = -\frac{\xi}{a},
\]
e então integramos ambos os lados da igualdade:
\[
\log \hat{f}(\xi) + \log C = -\frac{\xi^2}{2a} \implies \hat{f}(\xi) = C e^{-\xi^2/2a}.
\]
A constante é dada por
\[

C = \hat{f}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2}\,dx = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}.
\]
Portanto,
\[
\mathscr{F}[e^{-ax^2/2}] = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{-\xi^2/2a},
\]
ou seja, a transformada de uma Gaussiana é outra Gaussiana.
\end{Exemplo}

Aplicações: Equação do calor e da onda

A \textbf{equação do calor} é uma equação diferencial parcial (EDP) que descreve a difusão de energia térmica em um material homogêneo e é definida por
\[
u_t = k\nabla^2 u,
\]
onde $\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \cdots + \frac{\partial^2 u}{\partial x_n^2}$ é o operador Laplaciano. As variáveis x_j são as coordenadas de um ponto x no material, t é o tempo, k é uma constante chamada de difusividade térmica do material, e a função $u(x,t)$ representa a temperatura.

Considere uma barra metálica de comprimento infinito com temperatura inicial $f(x)$. Matematicamente representamos a situação por:
\[
u_t = k u_{xx}, \qquad u(x,0) = f(x), \qquad x \in \mathbb{R}, \quad t > 0.
\]
Não há condições de fronteira, pois não há fronteira, porém precisamos que $u(x,0)$ e $f(x)$ decresçam rapidamente no infinito para podermos aplicar a transformada na variável x:
\[
\frac{\partial\hat{u}}{\partial t}(\xi,t) = -k\xi^2\hat{u}(\xi,t), \qquad \hat{u}(\xi,0) = \hat{f}(\xi).
\]

Para cada ξ fixo, temos uma EDO na variável t, cuja solução é:
\[
\hat{u}(\xi,t) = \hat{f}(\xi) e^{-k\xi^2 t}.
\]

Para usar o Teorema 3.2(g) e obter u como uma convolução, precisamos da transformada inversa de $e^{-k\xi^2 t}$, que é um tipo de Gaussiana, portanto usamos o resultado obtido no Exemplo 3.2:

\[
\mathscr{F}[e^{-ax^2/2}] = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{-\xi^2/2a}.
\]

Tomando $a = \dfrac{1}{2kt}$ na igualdade acima, obtemos:
\[

$$\mathscr{F}[e^{-x^2/4kt}] = \sqrt{4kt\pi} e^{-k\xi^2 t}
\implies \mathscr{F}\left[\frac{1}{\sqrt{4kt\pi}} e^{-x^2/4kt}\right] = e^{-k\xi^2 t}.$$

Portanto, denotando $K_t(x) = \frac{1}{\sqrt{4kt\pi}} e^{-x^2/4kt}$, obtemos a função desejada:

$$u(x,t) = (f * K_t)(x) = \frac{1}{\sqrt{4kt\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{-(x-y)^2/4kt}\,dy.$$

Verificamos que $K_t(x)$ é de fato solução da equação do calor:

$$\frac{\partial}{\partial t} K_t(x) = \frac{(x^2 - 2kt)e^{-x^2/4kt}}{8k^2t^2\sqrt{kt\pi}} = k\frac{\partial^2}{\partial x^2} K_t(x).$$

Isso implica, pelas propriedades da derivada de uma convolução, que $u(x,t)$ também é solução. Temos ainda que $u(x,t) \to f(x)$ quando $t \to 0$, desde que f seja contínua, já que as funções $K_t(x)$ formam uma família de identidades aproximadas.

Por fim, podemos interpretar a solução fisicamente. Em $t = 0$, uma quantidade $f(y)\,dy$ de calor é injetada, por exemplo, no ponto y. Com o passar do tempo, o calor se espalha pela barra e a distribuição de temperatura resultante é $K_t(x-y)\,dy$. Pelo princípio da superposição, essas temperaturas podem ser somadas para formar $u(x,t)$.

Vejamos agora a \textbf{equação do onda}, uma EDP que descreve uma onda se propagando em um meio n-dimensional. Aqui c é a velocidade de propagação da onda e $u(x,t)$ representa a amplitude da onda:

$$u_{tt} = c^2\nabla^2 u.$$

Por causa da segunda derivada em t, são necessárias duas condições iniciais: formato inicial $u(x,0) = f(x)$ e velocidade inicial $u_t(x,0) = g(x)$. Esta velocidade é a variação da amplitude em cada ponto, sendo diferente de c, que é uma característica do meio.

Considere uma onda se propagando através de uma corda de comprimento infinito:

$$u_{tt} = c^2 u_{xx}, \qquad u(x,0) = f(x), \qquad u_t(x,0) = g(x), \qquad x \in \mathbb{R}, \quad t > 0.$$

Supondo que $u(x,t)$, $f(x)$ e $g(x)$ decrescem rapidamente no infinito, aplicamos a transformada na variável x:

$$\hat{u}_{tt}(\xi,t) = -c^2\xi^2\hat{u}(\xi,t), \qquad \hat{u}(\xi,0) = \hat{f}(\xi), \qquad$$

$$
\hat{u}_t(\xi,0) = \hat{g}(\xi).
$$

Para cada ξ fixo, temos uma EDO na variável t, cuja solução é:

$$
\hat{u}(\xi,t) = C_1(\xi)\cos(ct\xi) + C_2(\xi)\sen(ct\xi).
$$

Pelos condições iniciais, encontramos C_1 e C_2:

$$
C_1(\xi) = \hat{f}(\xi), \qquad C_2(\xi) = \frac{\hat{g}(\xi)}{c\xi}.
$$

Assim,

$$
\hat{u}(\xi,t) = \hat{f}(\xi)\cos(ct\xi) + \hat{g}(\xi)\frac{\sen(ct\xi)}{c\xi}.
$$

Equivalentemente,

$$
\hat{u}(\xi,t) = \frac{1}{2}\left[e^{ict\xi}\hat{f}(\xi) + e^{-ict\xi}\hat{f}(\xi)\right] + \frac{1}{2c}\hat{g}(\xi)\frac{2\sen(ct\xi)}{\xi}.
$$

Agora tomamos a transformada inversa, usando o Teorema 2.2(a) e o Exemplo 3.1:

$$
u(x,t) = \frac{1}{2}[f(x+ct) + f(x-ct)] + \frac{1}{2c}\int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ct}(y)g(x-y)\,dy,
$$

onde χ_{ct} é o pulso unitário. Portanto,

$$
u(x,t) = \frac{1}{2}[f(x+ct) + f(x-ct)] + \frac{1}{2c}\int_{-ct}^{ct} g(x-y)\,dy.
$$

Por fim, pela mudança de variável $z = x-y$, obtemos a conhecida Fórmula de D'Alembert para a equação da onda:

$$
u(x,t) = \frac{1}{2}[f(x+ct) + f(x-ct)] + \frac{1}{2c}\int_{x-ct}^{x+ct} g(z)\,dz.
$$

Fisicamente, vemos que o formato inicial f da onda propaga-se em ambas as direções: $\frac{1}{2}f(x-ct)$ para a direita e $\frac{1}{2}f(x+ct)$ para a esquerda, cada cópia tendo metade da amplitude original. Enquanto isso, em cada ponto x, a velocidade inicial g cria uma perturbação que se espalha gradativamente, e no tempo t afeta toda a região $|x-z| \leq ct$.

Conclusão

A Transformada de Fourier é um instrumento poderoso que transcende o estudo das funções periódicas, estabelecendo conexões entre a Análise de Fourier e outras áreas da

Matemática. Ao longo deste trabalho, apresentamos uma introdução à teoria, iniciando pelos conceitos de convoluções e identidades aproximadas, para depois definir a Transformada de Fourier, apresentar a intuição por trás dela e suas principais propriedades, e então concluir a discussão com duas elegantes aplicações.

Por fim, acentuamos que esta introdução à Transformada de Fourier é uma porta de entrada para os campos da Análise Harmônica e do Processamento de Sinais, bem como suas inúmeras aplicações em áreas como matemática, física, engenharia e muito mais.

Referências

\bibitem{folland} {\sc FOLLAND, Gerald B.} -
{\it Fourier Analysis and its Applications}. Pacific Grove, Califórnia: Brooks/Cole, 1992. ISBN 0-534-17094-3.

\bibitem{fourier} {\sc FOURIER, Jean-Baptiste Joseph.} -
{\it Théorie analytique de la chaleur}. Paris: Firmin Didot, 1822.

CÓDIGO: ET1331

AUTOR: GEOMACY JUNIO DE LIMA ALVES

ORIENTADOR: MATHEUS GAMINO GOMES

TÍTULO: Estudo da Anisotropia Magnética em Filmes Finos Ferromagnéticos por Torquimetria

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estudar a anisotropia magnética em filmes finos ferromagnéticos, inicialmente por meio do desenvolvimento de um magnetômetro de torque baseado em um sistema de pêndulo de torção. A proposta previa a produção de filmes finos de Co_2FeAl/W por magnetron sputtering, seguida de caracterizações estrutural e magnética por difração de raios X (DRX) e torquimetria. Entretanto, devido a dificuldades relacionadas à instrumentação, não foi possível concluir a implementação do torquímetro. Como alternativa, a investigação foi redirecionada para técnicas de magnetização e termomagnetização, permitindo avaliar a influência das condições de deposição nas propriedades das heteroestruturas. Os resultados mostraram diferenças estruturais e magnéticas associadas à temperatura de deposição, evidenciando sua importância no controle das propriedades dos filmes. A amostra produzida a 500ºC apresentou propriedades magnéticas mais favoráveis, com menor coercividade e maior resposta termomagnética. Dessa forma, mesmo sem a conclusão do torquímetro, o trabalho permitiu avançar na caracterização das amostras e estabelecer uma base experimental para a continuidade do estudo da anisotropia magnética e para uma futura implementação da técnica de torquimetria.

Palavras-chave: Anisotropia magnética, Spintrônica, Ligas de Heusler, Filme Fino

TITLE: Study of Magnetic Anisotropy in Ferromagnetic Thin Films by Torque Magnetometry

Abstract

The present work aimed to study magnetic anisotropy in ferromagnetic thin films, initially through the development of a torque magnetometer based on a torsion pendulum system. The proposed methodology involved the production of Co_2FeAl/W thin films by magnetron sputtering, followed by structural and magnetic characterization using X-ray diffraction (XRD) and torque magnetometry. However, due to instrumentation-related difficulties, it was not possible to complete the implementation of the torque magnetometer. As an alternative, the investigation was redirected toward magnetization and thermomagnetic measurements, allowing the influence of deposition conditions on the properties of the heterostructures to be evaluated. The results revealed structural and magnetic differences associated with the deposition temperature, highlighting its importance in controlling the properties of the films. The sample deposited at 500ºC exhibited more favorable magnetic properties, with lower coercivity and a stronger thermomagnetic response. Thus, despite the incomplete development of the torque magnetometer, the work advanced the characterization of the samples and established an experimental basis for further studies of magnetic anisotropy and the future implementation of torque magnetometry.

Keywords: Magnetic anisotropy; Spintronics; Heusler alloys; Thin Film

Introdução

O plano de trabalho originalmente proposto teve como objetivo o desenvolvimento de um torquímetro magnético destinado à investigação da anisotropia magnética em filmes finos.

A proposta previa a implementação de um sistema experimental tendo a anisotropia magnética como propriedade fundamental do aparato. Para a investigação desse comportamento seria utilizado a técnica de magnetometria de torque. Quando o momento magnético tende a se alinhar com o campo, vai haver um torque resultado dado pela figura 1 .

Quando decomposto, o produto vetorial se torna a figura 2, onde μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo, m o momento magnético da amostra, H o campo magnético aplicado e φ o ângulo entre o momento magnético e o campo.

Como o torque também pode ser relacionado à derivada da energia magnética em relação ao ângulo, como é possível ver na figura 3, a

medida da dependência angular do torque permite acessar diretamente informações sobre a anisotropia magnética.

Durante o desenvolvimento das atividades, entretanto, foram encontradas dificuldades de natureza instrumental e experimental que comprometeram a implementação e integração dos diferentes subsistemas necessários ao funcionamento adequado do torquímetro. Em particular, as dificuldades relacionadas à instrumentação e à obtenção de condições experimentais estáveis e reprodutíveis impediram que o equipamento fosse concluído e utilizado para a realização sistemática das medidas de torque inicialmente previstas.

Diante desse cenário, e com o objetivo de assegurar a continuidade das atividades de pesquisa, optou-se pela readequação da estratégia experimental. A investigação foi direcionada para o estudo de propriedades magnéticas e termoelétricas de filmes finos e heteroestruturas baseadas na liga de Heusler Co_2FeAl (CFA), utilizando técnicas experimentais disponíveis no laboratório.

Essa mudança permitiu manter o foco em questões relacionadas às propriedades magnéticas de filmes finos e à influência das condições de preparação sobre suas propriedades físicas, ao mesmo tempo em que possibilitou a investigação de fenômenos de transporte de spin. A nova abordagem concentrou-se na fabricação e caracterização de heteroestruturas de Co_2FeAl/W, buscando estabelecer relações entre as condições de deposição, a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e a resposta termoelétrica das amostras.

Assim, embora o desenvolvimento do torquímetro magnético não tenha sido concluído no período de execução, a readequação metodológica possibilitou a continuidade das atividades experimentais e a obtenção de resultados científicos relacionados às propriedades magnéticas e de transporte de filmes finos, incluindo a investigação do Efeito Seebeck de Spin (SSE).

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

- Investigar as propriedades magnéticas e termoelétricas de heteroestruturas de Co_2FeAl/W, avaliando a influência das condições de deposição sobre a estrutura e as propriedades físicas dos filmes.

3.2 Objetivos específicos

- Produzir heteroestruturas de Co_2FeAl/W utilizando a técnica de magnetron sputtering;
- Investigar a influência da temperatura de deposição nas propriedades estruturais das heteroestruturas;
- Caracterizar as propriedades magnéticas das amostras por meio de medidas de magnetização;
- Investigar a resposta termoelétrica das heteroestruturas submetidas a gradientes de temperatura;
- Investigar a ocorrência do Efeito Seebeck de Spin (SSE), em particular sua configuração longitudinal (LSSE);
- Estabelecer relações entre as condições de deposição, a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas e termoelétricas das heteroestruturas.

Metodologia

4.1 Preparação das amostras

As heteroestruturas foram produzidas pela técnica de magnetron sputtering, consistindo em bicamadas de Co_2FeAl/W depositadas sobre substratos de Si(111). Foram investigadas diferentes condições de deposição, particularmente diferentes temperaturas do substrato, com o objetivo de avaliar sua influência sobre as propriedades estruturais, magnéticas e termoelétricas das amostras.

Os estudos apresentados nos trabalhos desenvolvidos durante o período consideraram amostras preparadas sob diferentes temperaturas de deposição, permitindo uma comparação sistemática entre as condições de crescimento.

4.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), buscando confirmar a formação das heteroestruturas e avaliar as características estruturais dos filmes depositados.

A análise por DRX permitiu comparar as amostras produzidas sob diferentes condições de deposição e investigar possíveis modificações na organização estrutural associadas à temperatura de crescimento.

4.3 Caracterização magnética

As propriedades magnéticas das amostras foram investigadas utilizando Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). Foram obtidas curvas de magnetização em função do campo magnético, permitindo avaliar parâmetros magnéticos relevantes e comparar o comportamento das amostras produzidas sob diferentes condições de deposição.

A caracterização magnética foi utilizada, em particular, para investigar a influência da temperatura de deposição sobre o comportamento magnético das heteroestruturas de Co_2FeAl/W.

4.4 Caracterização termoelétrica

A resposta termoelétrica das heteroestruturas foi investigada por meio de medidas do Efeito Seebeck de Spin (SSE). Para essas medidas, as amostras foram submetidas a um gradiente de temperatura aplicado perpendicularmente ao plano da amostra, simultaneamente à aplicação de um campo magnético.

Nesse processo, o gradiente térmico pode gerar uma corrente de spin no sistema magnético, cuja conversão em corrente de carga na camada de tungstênio é detectada como uma diferença de potencial elétrico. A configuração experimental utilizada foi baseada em um sistema termoelétrico desenvolvido para essa finalidade.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos demonstraram que as condições de deposição exercem influência significativa sobre as propriedades das heteroestruturas de Co_2FeAl/W.

A caracterização estrutural por DRX (figura 4) indicou diferenças entre as amostras produzidas sob diferentes temperaturas de deposição, evidenciando a influência das condições de crescimento sobre a organização estrutural dos filmes.

As medidas de magnetização realizadas por VSM também revelaram modificações no comportamento magnético das amostras em função da temperatura de deposição. De acordo com os resultados apresentados, a amostra produzida à temperatura mais elevada apresentou propriedades magnéticas mais favoráveis, incluindo menor coercividade, da ordem de aproximadamente 200 Oe como mostra a figura 5.

A caracterização termoelétrica revelou, adicionalmente, uma dependência significativa da resposta do SSE com as condições de preparação das amostras. A amostra depositada à temperatura mais elevada apresentou uma resposta termoelétrica aproximadamente 50% superior à observada para a amostra preparada à temperatura inferior, atingindo valores da ordem de ±1,0 μV (Figura 6).

Esses resultados indicam que o controle da temperatura de deposição constitui um parâmetro importante para a otimização das propriedades das heteroestruturas de Co_2FeAl/W. A comparação entre as propriedades estruturais, magnéticas e termoelétricas evidencia uma correlação entre as condições de crescimento e o desempenho das estruturas investigadas.

Conclusão

Embora a construção do torquímetro magnético inicialmente prevista não tenha sido concluída devido a dificuldades de instrumentação, as atividades foram readequadas para garantir a continuidade da investigação sobre as propriedades magnéticas de filmes finos.

A nova abordagem permitiu produzir e caracterizar heteroestruturas de Co_2FeAl/W, investigando a influência da temperatura de deposição sobre suas propriedades estruturais, magnéticas e termoelétricas. Os resultados evidenciaram forte dependência dessas propriedades em relação às condições de deposição, com destaque para a amostra produzida a 500 °C, que apresentou melhores propriedades magnéticas e maior resposta termoelétrica.

A readequação metodológica ampliou o escopo do trabalho, incorporando, além do estudo das propriedades magnéticas, a investigação de fenômenos de transporte de spin e conversão termoelétrica. Os resultados foram ainda sistematizados em trabalhos científicos sobre os efeitos termoelétricos em bicamadas de Co_2FeAl/W.

Como perspectiva, pretende-se aprofundar o estudo dessas heteroestruturas, avaliando de forma sistemática a influência das condições de deposição e da engenharia das interfaces sobre suas propriedades magnéticas e de transporte de spin. A experiência adquirida também poderá subsidiar uma futura retomada do desenvolvimento do torquímetro magnético.

Referências

AHARONI, A. Introduction to the theory of ferromagnetism. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 2000.

AYDOGDU, Y. et al. The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys. Journal of Alloys and Compounds, v. 683, p. 339–345, 2016.

BARTHEL, T.; WALTHER, D.; BEHLER, K.; WASKE, A. Tailoring the magnetocaloric effect in Heusler alloys: a review. Journal of Alloys and Compounds, v. 792, p. 937–949, 2019.

BOERO, G. et al. Fully integrated probe for scanning probe microscopy and magnetic resonance imaging. Review of Scientific Instruments, v. 74, n. 11, p. 4794–4798, 2003. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1614857.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2. ed. Hoboken: Wiley-IEEE Press, 2009.

GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in Solid State Chemistry, v. 39, n. 1, p. 1–50, 2011.

HAN, Z. D. et al. Large magnetic entropy changes in the Ni45.4Mn41.5In13.1 ferromagnetic shape memory alloy. Applied Physics Letters, v. 89, n. 18, p. 182507, 2006.

HUSAIN, S. et al. Spin pumping in the Heusler alloy Co_2FeAl/MoS_2 heterostructure: ferromagnetic resonance experiment and theory. Physical Review B, v. 98, n. 8, p. 180404, 2018.

KLEIN, L. et al. Torque magnetometry studies of magnetic anisotropy in thin films. Journal of Applied Physics, v. 88, n. 11, p. 6608–6614, 2000. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1319354.

LEIVA, L. et al. Giant spin Hall angle in the Heusler alloy Weyl ferromagnet Co_2MnGa. Physical Review B, v. 103, n. 4, p. L041114, 2021.

LOPES, M. V. et al. Modulating the spin Seebeck effect in Co_2FeAl Heusler alloy for sensor applications. Sensors, v. 20, n. 5, p. 1387, 2020.

MOSER, A. et al. Magnetic recording: advancing into the future. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 35, n. 19, p. R157–R167, 2002. DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/19/202.

RIGUE, J.; CARARA, M. Magnetic anisotropies in Co thin films: an analysis by torque magnetometry. 2010.

VAZ, C. A. F.; HOFFMANN, A.; BHATIA, C. S. Magnetic anisotropy in thin films and multilayers. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 20, n. 28, 2008. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/28/285207.

WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, K. R. A.; TOWN, S. L.; PEAK, M. S. Magnetic order and phase transformation in NiMnGa Heusler alloys. Philosophical Magazine B, v. 49, n. 3, p. 295–310, 1984.

ZHANG, Y.-Q. et al. Spin Hall magnetoresistance in an ultrathin Co_2FeAl system. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 411, p. 103–107, 2016.

Anexos



Figura 1: Equação 1



Figura 2: Equação 2



Figura 3: Equação 3



Figura 4: Medida de Difratômetro de Raios-X de 10º até 90º das amostras de CFAW de 400ºC e 500ºC.



Figura 5: Medidas de Magnetômetro de Amostra Vibrante nas amostras de CFAW de 400ºC e 500ºC.



Figura 6: Medidas Termomagnéticas das amostras de 400ºC e 500ºC.

CÓDIGO: ET1332

AUTOR: KALLYNE FERREIRA DAMASCENA

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Conversão Termocatalítica da Amêndoa da Semente de Manga em Bio-óleo utilizando Ni/Al-MCM-41

Resumo

Este trabalho avaliou o potencial da amêndoa da semente de manga (Mangifera indica L.) como matéria-prima para produção de bio-óleo por pirólise, com aplicação de catalisadores à base de Al-MCM-41 modificados com diferentes teores de níquel. Inicialmente, a biomassa foi caracterizada por análise imediata, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA/DTG) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados indicaram 30% de umidade e 5% de cinzas, além da presença de diferentes grupos funcionais e elementos minerais. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), confirmando a formação da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41 e a presença de NiO após a incorporação do metal. Na pirólise, a biomassa sem catalisador apresentou rendimentos de 25,93% de bio-óleo, 24,71% de biocarvão e 49,36% de gases. O HMCM-41 proporcionou o maior rendimento de bio-óleo, com 30,39%. Entre os catalisadores contendo níquel, o 10Ni-Al-MCM-41 apresentou o melhor desempenho, com 26,76% de bio-óleo, enquanto o catalisador com 5% de Ni promoveu maior formação de gases (72,59%). A análise TGA/DTG dos bio-óleos evidenciou alterações no comportamento térmico associadas à utilização dos catalisadores. Os resultados demonstram o potencial da amêndoa da semente de manga para valorização por pirólise e indicam que a carga de níquel influencia significativamente a distribuição dos produtos.

Palavras-chave: Pirólise; amêndoa da manga; bio-óleo; Al-MCM-41; níquel

TITLE: Sustainable Aviation Fuel Production by Thermocatalytic Processes

Abstract

This study evaluated the potential of mango seed kernel (Mangifera indica L.) as a feedstock for bio-oil production through pyrolysis using Al-MCM-41-based catalysts modified with different nickel loadings. Initially, the biomass was characterized by proximate analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA/DTG), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results indicated 30% moisture and 5% ash, as well as the presence of different functional groups and mineral elements. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), confirming the formation of the Al-MCM-41 mesoporous structure and the presence of NiO after metal incorporation. In the pyrolysis process, the non-catalyzed biomass produced 25.93% bio-oil, 24.71% biochar, and 49.36% gases. HMCM-41 provided the highest bio-oil yield, reaching 30.39%. Among the nickel-containing catalysts, 10Ni-Al-MCM-41 showed the best performance, with a bio-oil yield of 26.76%, while the 5% Ni catalyst promoted greater gas formation (72.59%). TGA/DTG analysis of the bio-oils showed changes in their thermal behavior associated with catalyst application. The results demonstrate the potential of mango seed kernel for valorization through pyrolysis and indicate that nickel loading significantly influences product distribution.

Keywords: Pyrolysis; Mango seed; Bio-oil; Al-MCM-41; Nickel

Introdução

A partir da Revolução Industrial, houve uma intensificação da produção industrial e da urbanização, acompanhada pelo aumento da demanda energética e pela consolidação do uso de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. Esses recursos são finitos e sua utilização está associada à emissão de gases de efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global e as mudanças climáticas [1–3]. Entre as alternativas às fontes fósseis, destacam-se as energias renováveis, incluindo a biomassa [4,5].

A biomassa é um recurso renovável de origem animal ou vegetal que pode ser utilizado para produção de energia e biocombustíveis [6]. Entre seus diferentes tipos, destaca-se a biomassa lignocelulósica, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, presente em diversos resíduos agrícolas e florestais. Sua composição varia conforme a matéria-prima, incluindo diferentes teores de extrativos e cinzas [7,8]. Nesse contexto, resíduos do processamento da manga, especialmente o caroço e sua amêndoa, apresentam potencial como matéria-prima para processos de conversão energética.

A manga (Mangifera indica L.) é amplamente cultivada, sendo o Brasil um dos principais produtores e exportadores mundiais, com destaque para a região Nordeste [9,10]. O fruto possui casca, polpa e caroço, cujo endocarpo rígido envolve a amêndoa. O processamento industrial gera quantidades significativas desses resíduos, e o caroço pode representar cerca de 30 a 45% da massa do fruto [11]. Seu aproveitamento energético pode reduzir impactos associados ao descarte e agregar valor ao material. A biomassa pode ser convertida em calor, eletricidade ou biocombustíveis por diferentes rotas termoquímicas e bioquímicas [12–14].

Entre as rotas termoquímicas, a pirólise destaca-se pela capacidade de converter a biomassa em produtos de maior valor agregado. O processo consiste na decomposição térmica da matéria orgânica em ausência ou baixa concentração de oxigênio, produzindo frações sólida, líquida e gasosa [15,16]. A fração líquida, denominada bio-

óleo, depende de parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência [17]. Apesar de seu potencial energético, o bio-óleo apresenta limitações para uso direto, como elevada viscosidade, instabilidade, imiscibilidade com combustíveis fósseis e tendência à formação de coque [18]. Assim, processos de aprimoramento, especialmente por meio do uso de catalisadores, são necessários para melhorar suas propriedades e direcionar a formação de compostos de maior interesse.

Catalisadores de Ni-Mo e Co-Mo suportados em γ-Al_2O_3 apresentam elevada atividade na remoção de oxigênio, mas podem sofrer desativação por deposição de carbono e perda de enxofre [19]. Como alternativa, metais de transição não nobres, como Ni, Fe, Co e Cu, têm sido estudados em suportes óxidos e materiais mesoporosos. O Ni apresenta potencial para promover reações de descarbonilação de compostos oxigenados [17].

O MCM-41 apresenta elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica e canais mesoporosos que favorecem a difusão de moléculas volumosas, características relevantes para aplicações catalíticas [20]. Entretanto, sua baixa acidez pode limitar a atividade catalítica, sendo possível modificar suas propriedades pela incorporação de metais e alumínio [21]. Nesse sentido, catalisadores de Ni suportados em Al-MCM-41 podem combinar as propriedades estruturais do suporte com a atividade do níquel, favorecendo a conversão e o aprimoramento dos compostos presentes no bio-óleo. A variação da carga metálica permite avaliar sua influência sobre o desempenho catalítico e a distribuição dos produtos [22].

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação de catalisadores de Ni suportados em Al-MCM-41, contendo diferentes teores de níquel (5, 10 e 15% em massa), na pirólise da amêndoa da semente da manga (Mangifera indica L.), investigando a influência da carga metálica sobre a conversão da biomassa.

Metodologia

Os frutos de manga (Mangifera indica L.) foram coletados de árvores localizadas em vias públicas do município de Natal/RN. Após a coleta, os frutos foram lavados em água corrente e a polpa foi removida manualmente. Os caroços foram abertos para obtenção da amêndoa, que foi triturada em liquidificador industrial e armazenada sob congelamento até sua utilização. A biomassa foi submetida à secagem em estufa por 6 horas, seguindo a metodologia de Adepoju et al. (2017), com adaptação do tempo de secagem.

A caracterização imediata foi realizada pela determinação dos teores de umidade e cinzas. Para a umidade, 2 g da amostra triturada foram colocados em cadinhos de porcelana previamente pesados e mantidos em estufa a 105 °C por 24 horas. Após o resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas, sendo a análise realizada em duplicata. Para a determinação de cinzas, 2 g da amostra foram colocados em cadinhos previamente tarados e submetidos a mufla a 900 °C por 2 horas. Após o resfriamento em dessecador, os cadinhos foram pesados para determinação do teor de cinzas.

A biomassa também foi caracterizada por FTIR, utilizando espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet Summit, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada em equipamento Shimadzu DTG-60H, utilizando aproximadamente 9 mg de amostra, aquecida de 25 a 900 °C, a 10

°C min^{-1}, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1}. A composição elementar foi determinada por ICP-OES, conforme procedimento PLIE01R00, baseado no método USEPA 6010.

O Al-MCM-41 foi sintetizado com base em Araújo et al. (2017), utilizando sílica gel, NaOH, CTMA-Br, Al_2O_3, água destilada e ácido acético, com razão molar Si/Al igual a 50. Para 400 g de gel, foram utilizados 34,26 g de CTMA-Br, 22,6 g de SiO_2, 7,52 g de NaOH, 336,4 g de H_2O e 0,28 g de Al_2O_3. As soluções foram mantidas sob agitação por 30 minutos e, após a mistura, o sistema permaneceu sob agitação por mais 1 hora. O gel foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclaves de teflon a 135 °C por 24 horas. Após a síntese, o pH foi ajustado para 9–10 com ácido acético 30%. O material foi filtrado, lavado com água destilada e etanol e seco a 110 °C por 18 horas.

O material foi calcinado em mufla a 500 °C por 5 horas, com taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1}. Para obtenção do HMCM-41, realizou-se troca iônica utilizando 6 g de MCM-41 dispersos em 600 mL de NH_4Cl 1 mol L^{-1}, sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. O material foi filtrado, lavado com água Milli-Q e calcinado a 550 °C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

A impregnação de níquel foi realizada pelo método de umidade incipiente, utilizando $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como precursor. Foram preparados catalisadores com 5, 10 e 15% de Ni em massa. Para cada preparação foram utilizados 1,30 g de suporte e, respectivamente, 0,322, 0,644 e 0,966 g do precursor metálico. O precursor foi dissolvido em água destilada e adicionado gradualmente ao suporte até a formação de uma pasta homogênea.

A caracterização estrutural dos catalisadores foi realizada por DRX em difratômetro Bruker D2 Phaser, equipado com detector LynxEye, utilizando radiação CuKα (λ = 1,5406 Å). As análises em alto ângulo foram realizadas entre 1° e 80° (2θ), com passo de 0,01° e tempo de aquisição de 0,4 s por passo. Para baixo ângulo, utilizou-se a faixa de 1° a 10°, mantendo o mesmo passo e tempo de aquisição.

A pirólise foi realizada em reator de leito fixo acoplado a forno elétrico Flyever Tecnologia Eletrônica, modelo FE60RP. Foram utilizados aproximadamente 10,5 g de biomassa e, nos ensaios catalíticos, 10% de catalisador em relação à massa da biomassa. O processo ocorreu em três etapas: aquecimento a 30 °C min^{-1} até 250 °C, com permanência de 3 minutos; aquecimento até 375 °C, mantendo-se por 7 minutos; e aquecimento até 500 °C, permanecendo por 2 minutos. Foram avaliadas as condições com biomassa, HMCM-41 e catalisadores contendo 5, 10 e 15% de Ni.

Os rendimentos das frações pirolíticas foram determinados a partir das massas inicial e final do processo. Para o bio-óleo, considerou-se a massa total de líquido recuperada nos diferentes pontos do sistema de coleta, incluindo os conectores e o balão de condensação.

Os produtos líquidos foram caracterizados por TGA/DTG em equipamento Shimadzu DTG-60H, utilizando aproximadamente 9 mg de amostra, faixa de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 30 °C min^{-1} e fluxo de N_2 de 70 mL min^{-1}. Também foi realizada análise por FTIR em espectrômetro Thermo Scientific Nicolet Summit, na faixa de 4000 a 600/400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}.

Resultados e Discussões

3.1 Caracterização da biomassa

3.1.1 Análise imediata

A caracterização imediata da amêndoa da semente de manga (Mangifera indica L.) foi realizada com o objetivo de determinar os teores de umidade e cinzas, parâmetros importantes para avaliar as características da biomassa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1. O teor de umidade determinado foi de 30%, enquanto o teor de cinzas foi de 5%.

O teor de umidade de 30% é característico de uma biomassa in natura e está relacionado à água naturalmente presente no material vegetal. O valor obtido foi inferior ao intervalo de 42,1–67,6% relatado por Muchiri et al. (2012) para diferentes variedades de Mangifera indica L. Essa diferença pode estar associada à variedade do fruto, às condições climáticas da região de coleta e ao período de armazenamento da matéria-prima.

O teor de cinzas de 5% indica baixa concentração de material inorgânico na biomassa, característica favorável para processos termoquímicos, uma vez que a fração mineral pode influenciar o comportamento da matéria-prima durante a degradação térmica. Assim, os resultados da análise imediata indicam que a amêndoa apresenta características adequadas para ser empregada como matéria-prima no processo de pirólise.

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 1 apresenta o espectro de FTIR da amêndoa da semente de manga. A análise permitiu identificar diferentes grupos funcionais presentes na biomassa. Foi observada uma banda larga entre 3200 e 3600 cm^{-1}, atribuída ao estiramento das ligações O–H, característica de grupos hidroxila presentes em compostos fenólicos, carboidratos e água adsorvida. Essa absorção evidencia a presença de grupos oxigenados e a natureza hidrofílica do material.

Na região de 2920–2850 cm^{-1}, foram observadas bandas associadas ao estiramento das ligações C–H de grupos alifáticos, como CH_2 e CH_3, indicando a presença de cadeias hidrocarbonadas relacionadas a lipídios e outros compostos orgânicos presentes na amêndoa. Próximo a 1650 cm^{-1}, foi identificada uma banda associada às vibrações de grupos carbonila (C=O) e/ou à deformação angular da água adsorvida. Já na região entre 1250 e 1000 cm^{-1}, foram observadas bandas atribuídas ao estiramento das ligações C–O e C–O–C, características de álcoois, éteres e polissacarídeos.

O perfil obtido apresenta comportamento semelhante ao relatado por Elizalde-González e Hernández-Montoya (2007) [27], que também realizaram a caracterização espectroscópica da amêndoa da semente de manga. Os autores identificaram bandas

próximas de 3414, 2926, 1714, 1617, 1545, 1453, 1344, 1207 e 1035 cm^{-1} na amostra não carbonizada. Apesar das diferenças nas posições e intensidades das bandas, a ocorrência de absorções em regiões semelhantes indica a presença de grupos funcionais comparáveis nas biomassas analisadas.

3.1.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar o comportamento térmico da amêndoa da semente de manga, identificar as principais etapas de degradação e auxiliar na determinação das faixas de temperatura utilizadas na pirólise. A análise permitiu observar diferentes regiões de perda de massa, associadas à presença de componentes com diferentes estabilidades térmicas, como observado na Figura 2.

A primeira etapa de perda de massa está relacionada principalmente à eliminação da umidade e de compostos voláteis presentes na biomassa. Em temperaturas intermediárias ocorre a degradação dos componentes orgânicos mais termicamente instáveis, enquanto em temperaturas mais elevadas ocorre a decomposição de estruturas de maior estabilidade térmica. O comportamento observado na TGA/DTG foi utilizado como referência para estabelecer as condições experimentais da pirólise.

A análise térmica é particularmente importante para a definição das condições do processo, pois permite identificar as regiões em que ocorre maior velocidade de degradação da biomassa. Dessa forma, os resultados obtidos contribuíram para a seleção das temperaturas empregadas nos ensaios de pirólise.

3.1.4 Análise da composição inorgânica (ICP-OES)

A análise de ICP-OES permitiu determinar quantitativamente os principais elementos minerais presentes na biomassa. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. Foram identificadas concentrações de 540,686 mg kg^{-1} de Ca, 6,845 mg kg^{-1} de Cu, 0,0028 mg kg^{-1} de S, 11,762 mg kg^{-1} de Fe, 816,332 mg kg^{-1} de P, 644,524 mg kg^{-1} de Mg, 6,170 mg kg^{-1} de Mn, 3188,392 mg kg^{-1} de Ni, 2202,083 mg kg^{-1} de K e 26,224 mg kg^{-1} de Zn.

Observa-se uma distribuição heterogênea dos elementos analisados, com predominância de Ni, K, P, Mg e Ca. Os demais elementos apresentaram concentrações consideravelmente menores, destacando-se Zn, Fe, Cu e Mn, enquanto o enxofre apresentou a menor concentração.

A composição obtida apresentou diferenças em relação aos resultados reportados por Mandha et al. (2021) [28], que determinaram a composição mineral da amêndoa da manga. Os autores encontraram concentrações de 1630 ± 190 mg kg^{-1} de K, 3950 ± 240 mg kg^{-1} de Ca e 765 ± 28 mg kg^{-1} de Mg, além de menores concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn. Comparativamente, a amostra deste estudo apresentou concentração de K superior à relatada pelos autores, enquanto Mg e Zn apresentaram valores relativamente próximos. Por outro lado, Ca, Cu, Fe e Mn apresentaram concentrações inferiores. Essas diferenças podem estar relacionadas à variedade do fruto, às condições de cultivo e à origem geográfica das amostras.

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para avaliar as modificações estruturais decorrentes das etapas de preparação dos catalisadores. Inicialmente, foram analisadas amostras de Al-MCM-41 antes e após a calcinação. Conforme apresentado na Figura 3, a amostra calcinada apresentou reflexões próximas de 2,2°, 3,9°, 4,5° e 5,8° em 2θ, atribuídas aos planos cristalográficos (100), (110), (200) e (210), respectivamente. A reflexão correspondente ao plano (100), por apresentar maior intensidade, constitui a principal evidência da formação da estrutura mesoporosa ordenada característica do MCM-41. Esse resultado está de acordo com Cazula et al. (2021) [29], que associaram essas reflexões à formação de uma estrutura mesoporosa com ordenamento hexagonal. estrutura mesoporosa de ordenamento hexagonal descrita por Cazula et al. (2021).

Após a formação do MCM-41, foi realizada a troca iônica para obtenção do material em sua forma protonada, HMCM-41. A análise correspondente é apresentada na Figura 4. A comparação dos difratogramas antes e após a calcinação mostrou a manutenção da reflexão em baixo ângulo atribuída ao plano (100), indicando preservação da estrutura mesoporosa característica do MCM-41. Entretanto, após a calcinação, ocorreu redução da intensidade e da definição das reflexões de baixo ângulo, principalmente aquelas de maior ordem.

Esse comportamento pode estar associado às modificações estruturais provocadas pela calcinação, incluindo a condensação de grupos silanol (Si–OH) presentes nas paredes da sílica, o que pode ocasionar alterações no ordenamento e possível contração da estrutura mesoporosa. Assim, a calcinação modificou o grau de organização estrutural, mas não provocou perda completa da estrutura característica do MCM-41. Resultado semelhante foi relatado por Chakraborty, Pulikottil e Viswanathan (1996) [30].

Após a obtenção do HMCM-41, o material foi utilizado como suporte para a incorporação de níquel por impregnação. Foram preparados materiais contendo 5, 10 e 15% de Ni, cujos difratogramas são apresentados na Figura 5, nas regiões de alto e baixo ângulo.

Na região de alto ângulo da Figura 5a, observaram-se reflexões próximas de 37°, 43°, 63° e 75°, associadas aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) do NiO, respectivamente. A presença dessas reflexões evidencia a formação de uma fase cristalina de óxido de níquel. As reflexões atribuídas ao NiO tornaram-se mais evidentes com o aumento da carga metálica: o material com 5% de Ni apresentou menor intensidade, enquanto os catalisadores com 10 e 15% apresentaram sinais progressivamente mais definidos. Esse comportamento está relacionado ao aumento da quantidade de espécie metálica incorporada ao suporte e à formação de domínios cristalinos de NiO.

Na região de baixo ângulo da Figura 5b, os catalisadores Ni/Al-MCM-41 mantiveram uma reflexão característica da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41. Entretanto, após a incorporação do níquel, ocorreu redução na definição dessa reflexão. Esse efeito foi mais evidente com o aumento do teor de Ni, principalmente nos materiais contendo 10 e 15%. A diminuição da intensidade e o alargamento da reflexão podem estar associados à interação das espécies de níquel com as paredes dos canais mesoporosos, ocasionando redução da regularidade do arranjo hexagonal.

Esse comportamento está de acordo com a literatura para catalisadores de NiO suportados em Al-MCM-41, nos quais o aumento da carga de NiO provoca deterioração progressiva da reflexão em baixo ângulo. Assim, embora a estrutura mesoporosa não tenha sido completamente destruída, o aumento da carga de níquel pode ter reduzido o grau de ordenamento dos canais.

3.3 Processo de pirólise

3.3.1 Rendimento das frações pirolíticas

A distribuição dos produtos obtidos na pirólise da amêndoa da semente de manga foi avaliada considerando as frações sólida, líquida e gasosa, conforme apresentado na Tabela 3. O rendimento de bio-óleo foi determinado considerando a massa total de produto líquido recuperada nos diferentes pontos do sistema de coleta, incluindo o conector do gás, o conector do balão e o balão de condensação, evitando a subestimativa da fração líquida.

Para a biomassa sem catalisador, foram obtidos 25,93% de bio-óleo, 24,71% de biocarvão e 49,36% de produtos gasosos. A predominância da fração gasosa indica que parcela significativa da matéria orgânica foi convertida em compostos voláteis não condensáveis nas condições empregadas. Esse comportamento pode estar relacionado às características da matéria-prima e à temperatura utilizada no processo.

O resultado de bio-óleo foi próximo ao obtido por Lazzari et al. (2016) [32], que encontraram rendimento máximo de 28,1% para a amêndoa da semente de manga, utilizando reator de leito fixo e temperatura final de 450 °C. A proximidade entre os valores reforça o potencial da matéria-prima para produção de produtos líquidos por pirólise.

A presença do HMCM-41 alterou a distribuição dos produtos, elevando o rendimento de bio-óleo de 25,93 para 30,39%, correspondente a aumento de 4,46 pontos percentuais. Ao mesmo tempo, o rendimento de biocarvão aumentou de 24,71 para 32,48%, enquanto a fração gasosa diminuiu de 49,36 para 37,13%. Essa alteração sugere que o suporte influenciou as reações de conversão dos vapores de pirólise, favorecendo a formação e/ou recuperação de compostos condensáveis e reduzindo a formação de produtos não condensáveis.

A incorporação do níquel provocou alterações mais acentuadas. Com 5% de Ni, foram obtidos 17,22% de bio-óleo, 10,19% de biocarvão e 72,59% de gases. A elevada formação gasosa indica que a presença do metal favoreceu a conversão dos vapores de pirólise, reduzindo a quantidade de material recuperado na forma líquida. Esse comportamento pode estar associado à maior participação de reações catalíticas, como desoxigenação, descarboxilação e descarbonilação, que podem favorecer a formação de espécies gasosas.

Com o aumento da carga metálica para 10% de Ni, observou-se uma mudança nesse comportamento. O 10Ni-Al-MCM-41 apresentou 26,76% de bio-óleo, 10,23% de biocarvão e 63,01% de gases. Em relação ao catalisador com 5% de Ni, houve aumento de 9,54 pontos percentuais na fração líquida e redução de 9,58 pontos percentuais na fração gasosa. Esse resultado evidencia que o efeito da carga metálica não ocorreu de

forma linear, sendo possível que a quantidade e a distribuição das espécies de Ni tenham alterado a disponibilidade dos sítios catalíticos e, consequentemente, as reações secundárias dos vapores.

Esse comportamento pode ser relacionado aos resultados de Nugraha et al. (2021) [31], que estudaram catalisadores Ni/Al-MCM-41 contendo 5, 10, 15 e 20% de NiO. Os autores observaram que a incorporação de níquel modificou as propriedades ácidas do material, principalmente pelo aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis. Essas características foram associadas à atividade dos catalisadores em reações de desoxigenação e à alteração da distribuição dos produtos.

Para o catalisador contendo 15% de Ni, o rendimento de bio-óleo foi de 25,35%, valor próximo ao obtido para a biomassa sem catalisador, 25,93%, e inferior ao observado para 10Ni-Al-MCM-41. A fração gasosa permaneceu elevada, com 64,35%, enquanto o biocarvão apresentou apenas 10,30%. Assim, o aumento da carga de Ni de 10 para 15% não trouxe ganho adicional na produção de bio-óleo, sendo acompanhado por pequena redução da fração líquida e aumento da produção gasosa.

Esse resultado reforça que uma maior quantidade de metal não necessariamente conduz a maior recuperação de bio-óleo. Acima de determinada carga, o aumento da disponibilidade de sítios ativos pode favorecer novamente as reações de conversão dos vapores em produtos gasosos. Portanto, a relação entre a carga de Ni e a distribuição dos produtos apresenta comportamento não linear.

De maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que o HMCM-41 apresentou o maior rendimento de bio-óleo, 30,39%, considerando todas as condições avaliadas. Entre os catalisadores contendo níquel, o 10Ni-Al-MCM-41 apresentou o melhor desempenho em relação à fração líquida, com 26,76%. Já o catalisador contendo 5% de Ni apresentou a maior formação de gases, com 72,59%, indicando maior conversão dos vapores.

Assim, a escolha da carga metálica é importante para direcionar as reações catalíticas e controlar a distribuição dos produtos. Entretanto, o rendimento de bio-óleo não deve ser considerado isoladamente para definir o melhor catalisador, sendo necessária a avaliação de sua composição química para determinar se as alterações promovidas pelo Ni também resultaram em melhoria da qualidade da fração líquida.

3.4 Caracterização do bio-óleo

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A Figura 6 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) dos bio-óleos obtidos nas diferentes condições de pirólise. De modo geral, as curvas TG demonstram que os bio-óleos apresentam diferentes comportamentos de estabilidade térmica, com perdas de massa distribuídas ao longo da faixa de temperatura analisada.

Na curva TG da Figura 6A, todas as amostras apresentam perda contínua de massa com o aumento da temperatura, porém com diferenças nos perfis de decomposição. O bio-óleo obtido sem catalisador apresenta perda de massa mais gradual e mantém a maior

quantidade de massa residual ao final da análise. Esse comportamento pode ser associado à complexidade da composição do bio-óleo, formado por compostos com diferentes massas moleculares e diferentes temperaturas de volatilização e decomposição.

Esse resultado é coerente com o estudo de Andrade et al., que investigaram a produção de bio-óleo a partir do resíduo de semente de manga e identificaram composição diversificada, com predominância de cetonas, ácidos e hidrocarbonetos no bio-óleo proveniente da amêndoa. Os autores também observaram potencial da amêndoa para produção de bio-óleo, obtendo rendimento de 28,1% a 450 °C.

Para os bio-óleos obtidos na presença dos catalisadores, observa-se uma perda de massa mais acentuada principalmente entre aproximadamente 100 e 320 °C. Essa alteração em relação ao bio-óleo sem catalisador indica que o HMCM-41 e os materiais contendo Ni modificaram a distribuição dos compostos presentes no produto líquido, favorecendo a presença de espécies que volatilizam ou se decompõem em temperaturas mais baixas. Esse comportamento evidencia que a natureza e a quantidade da fase ativa podem influenciar a composição e o comportamento térmico do bio-óleo.

A análise da DTG na Figura 6B permite visualizar com maior clareza essas diferenças. O bio-óleo sem catalisador apresenta um evento principal de perda de massa próximo de 300 °C, além de eventos menos intensos em outras regiões de temperatura. A presença de diferentes eventos indica que a fração líquida é constituída por diferentes grupos de compostos com comportamentos térmicos distintos, reforçando a heterogeneidade do bio-óleo.

Entre as amostras catalíticas, o 5Ni/Al-MCM-41 apresenta um evento bastante intenso próximo de 120 °C, indicando maior contribuição de uma fração mais volátil nessa região. Também é observado um segundo evento próximo de 300 °C, associado à decomposição ou volatilização de compostos de maior estabilidade térmica. Dessa forma, a presença do catalisador modificou não apenas o rendimento das frações, mas também o perfil térmico do produto líquido obtido.

As diferenças observadas nas curvas TG/DTG reforçam os resultados obtidos para a distribuição dos produtos. A variação da carga de Ni modificou o rendimento de bio-óleo e também influenciou o comportamento térmico da fração líquida. Portanto, o efeito catalítico não está restrito à quantidade de produto recuperado, podendo também alterar a natureza dos compostos presentes no bio-óleo.

De maneira geral, a caracterização por TGA/DTG evidencia que os bio-óleos apresentam comportamentos térmicos distintos em função da condição de pirólise. O bio-óleo sem catalisador apresentou perda de massa mais gradual e maior massa residual, enquanto os bio-óleos obtidos com catalisadores apresentaram perdas mais acentuadas na faixa de aproximadamente 100–320 °C. A presença de eventos distintos na DTG demonstra a heterogeneidade da fração líquida e indica que a utilização do HMCM-41 e dos materiais Ni/Al-MCM-41 modificou a distribuição dos compostos presentes no bio-óleo.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a amêndoa da semente de manga (Mangifera indica L.) apresenta potencial para utilização como matéria-prima na produção de bio-óleo por meio da pirólise catalítica. A caracterização inicial demonstrou características compatíveis com o aproveitamento termoquímico da biomassa, com teor de umidade de 30% e teor de cinzas de 5%. A análise por FTIR confirmou a presença de diferentes grupos funcionais associados à estrutura orgânica da biomassa, enquanto a análise de ICP-OES evidenciou a presença de elementos minerais, com destaque para Ni, K, P, Mg e Ca.

A caracterização estrutural dos materiais confirmou a formação da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41 e sua manutenção após as etapas de calcinação e troca iônica. A incorporação de níquel promoveu alterações no material, sendo identificadas reflexões características da fase NiO nos catalisadores contendo 5, 10 e 15% de Ni. Também foi observado que o aumento da carga metálica influenciou o ordenamento da estrutura mesoporosa, indicando interação entre as espécies de níquel e o suporte.

Os ensaios de pirólise demonstraram que a utilização dos catalisadores modificou significativamente a distribuição dos produtos. Para a biomassa sem catalisador, foram obtidos 25,93% de bio-óleo, 24,71% de biocarvão e 49,36% de gases. A utilização do HMCM-41 proporcionou o maior rendimento de bio-óleo entre as condições estudadas, atingindo 30,39%. Entre os catalisadores contendo níquel, o 10Ni-Al-MCM-41 apresentou o melhor rendimento de bio-óleo, com 26,76%, enquanto o material com 5% de Ni apresentou elevada formação de gases, alcançando 72,59%.

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de níquel não promoveu uma relação diretamente proporcional ao rendimento de bio-óleo. O catalisador com 5% de Ni apresentou menor produção da fração líquida, enquanto o aumento para 10% favoreceu sua recuperação. Entretanto, a elevação para 15% resultou em pequena redução do rendimento de bio-óleo para 25,35%, acompanhada pelo aumento da fração gasosa. Dessa forma, os resultados evidenciam a existência de uma condição mais favorável de carga metálica, sendo o 10Ni-Al-MCM-41 a condição mais promissora entre os catalisadores de níquel avaliados.

A análise TGA/DTG dos bio-óleos também demonstrou que a utilização dos catalisadores modificou o comportamento térmico dos produtos líquidos, indicando alterações na distribuição dos compostos presentes. As diferenças observadas entre as curvas reforçam que o efeito catalítico não se limita ao rendimento das frações, podendo também modificar as características do bio-óleo obtido.

Portanto, o estudo demonstra a viabilidade do aproveitamento da amêndoa da semente de manga para produção de produtos de maior valor agregado por pirólise, contribuindo para a valorização de um resíduo de origem agroindustrial. O emprego do Al-MCM-41 e dos catalisadores modificados com níquel mostrou-se capaz de alterar a distribuição dos produtos.

Referências

[1] GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. São Paulo: Edusp, 2008.

[2] ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 39, p. 748–764, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.113.

[3] RIAL, R. C. Biofuels versus climate change: Exploring potentials and challenges in the energy transition. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 196, 114369, 2024. DOI: 10.1016/j.rser.2024.114369.

[4] IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

[5] KSHIRSAGAR, P.; BALAKRISHNAN, N.; YADAV, A. D. Modelling of optimised neural network for classification and prediction of benchmark datasets. Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering: Imaging & Visualization, v. 8, n. 4, p. 426–435, 2020. DOI: 10.1080/21681163.2019.1711457.

[6] ALMEIDA, C. M. T. Craqueamento do óleo de pinhão-manso e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2015.

[7] GOKUL, T. A.; et al. Unlocking lignocellulosic biomass: Biocatalyst-driven strategies for sustainable biofuel generation. Carbon Resources Conversion, 2026, 100417. DOI: 10.1016/j.crcon.2026.100417.

[8] LU, H.; et al. Bioengineered microbial platforms for biomass-derived biofuel production – A review. Chemosphere, v. 288, 132528, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132528.

[9] PEREA-MORENO, A. J.; et al. Mango stone properties as biofuel and its potential for reducing CO_2 emissions. Journal of Cleaner Production, v. 190, p. 53–62, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.147.

[10] EMBRAPA. Brasil em 50 alimentos. Brasília, DF: Embrapa, 2023.

[11] CLAUSER, N. M.; et al. Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels. Sustainability, v. 13, 794, 2021. DOI: 10.3390/su13020794.

[12] MELIKOGLU, M. Catalytic conversion of biomass to biofuels: A global review of current status and future perspectives. Next Research, v. 7, 101499, 2026. DOI: 10.1016/j.nexres.2026.101499.

[13] HARKOU, E.; et al. Recent developments and progress on thermal pyrolysis of biomass towards high quality bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 197, 107794, 2026. DOI: 10.1016/j.jaap.2026.107794.

[14] VELMURUGAN, V. Review of research and development on pyrolysis process. Materials Today: Proceedings, v. 49, n. 8, p. 3679–3686, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.542.

[15] KUMAR, K. P.; REMYA, N. Technoeconomic analysis of biofuel production from agricultural residues through pyrolysis. In: Chapter 34.

[16] SIDDIQUI, M. T. H.; et al. Fabrication of advance magnetic carbon nano-materials and their potential applications: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, 102812, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2018.102812.

[17] PEREIRA, L. G. G.; et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oils using Ni-Cu/Al-MCM-41 catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 181, 106593, 2024. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106593.

[18] ARDIYANTI, A. R.; et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni–Cu catalysts on various supports. Applied Catalysis A: General, v. 449, p. 121–130, 2012. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.09.016.

[19] LAOSIRIPOJANA, W.; et al. Catalytic hydrotreatment of pyrolysis-oil with bimetallic Ni-Cu catalysts supported by several mono-oxide and mixed-oxide materials. Renewable Energy, v. 135, p. 1048–1055, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2018.12.069.

[20] AMBURSA, M. M.; et al. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels. Fuel Processing Technology, v. 162, p. 87–97, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.03.008.

[21] PAN, H.; et al. Selective production of monocyclic aromatic hydrocarbon from agricultural waste wheat straw for aviation fuel using Ni/ZSM-5 catalyst. Biomass and Bioenergy, v. 165, 106592, 2022. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.106592.

[22] ADEPOJU, L. A.; OSUNDE, Z. D. Effect of pretreatments and drying methods on some qualities of dried mango fruit. Agricultural Engineering International: CIGR Journal, v. 19, n. 1, p. 187–194, 2017.

[23] ARAÚJO, A. M. M.; et al. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. Renewable Energy, v. 101, p. 900–906, 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2016.09.058.

[24] SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO_2–Al_2O_3: comparison with thermal cracking. Applied Catalysis B: Environmental, v. 25, p. 181–189, 2000. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00130-7.

[25] MUCHIRI, D. R.; MAHUNGU, S. M.; GITUANJA, S. N. Studies on Mango (Mangifera indica L.) Kernel Fat of Some Kenyan Varieties in Meru. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 89, p. 1567–1575, 2012. DOI: 10.1007/s11746-012-2054-6.

[26] ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. Biochemical Engineering Journal, v. 36, p. 230–238, 2007. DOI: 10.1016/j.bej.2007.02.025.

[27] MANDHA, J.; et al. Valorization of Mango By-Products to Enhance the Nutritional Content of Maize Complementary Porridges. Foods, v. 10, 1635, 2021. DOI: 10.3390/foods10071635.

[28] CAZULA, B. B.; et al. Desempenho de catalisadores Ni/Si-MCM-41 na reforma a seco do metano para geração de H_2. Matéria, v. 26, e12992, 2021. DOI: 10.1590/S1517-707620210002.1292.

[29] CHAKRABORTY, B.; PULIKOTTIL, A. C.; VISWANATHAN, B. Alkylation of naphthalene with alcohols over mesoporous MCM-41. Catalysis Letters, v. 39, p. 63–66, 1996. DOI: 10.1007/BF00813731.

[30] NUGRAHA, R. E.; et al. Lewis acid Ni/Al-MCM-41 catalysts for H_2-free deoxygenation of Reutealis trisperma oil to biofuels. RSC Advances, v. 11, p. 21885–21896, 2021. DOI: 10.1039/D1RA03145G.

[31] LAZZARI, E.; et al. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. Industrial Crops and Products, v. 83, p. 529–536, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.073.

[32] ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. Industrial Crops and Products, v. 85, p. 174–180, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.03.004.

[33] SHI, Y.; LIU, C.; ZHUO, J.; YAO, Q. Investigation of a Ni-Modified MCM-41 Catalyst for the Reduction of Oxygenates and Carbon Deposits during the Co-Pyrolysis of Cellulose and Polypropylene. ACS Omega, v. 5, p. 20299–20310, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c02205.

Anexos



Tabela 1: Resultados obtidos dos teores de cinza e umidade.



Figura 1: Espectros FTIR da amêndoa da manga.



Figura 2: Curva termogravimétrica da amêndoa da manga.



Tabela 2: Composição elementar da amêndoa da manga.



Figura 3: Difratograma de raios-X das amostras de Al-MCM-41 antes e após calcinação.



Figura 4: Difratograma de raios-X das amostras de Al-MCM-41 após troca iônica.



Figura 5: Difratogramas de raios X dos catalisadores Ni/Al-MCM-41 com diferentes teores de níquel: (a) região de alto ângulo e (b) região de baixo ângulo.



Tabela 3: Rendimento das frações obtidas na pirólise da amêndoa da semente de manga na presença de diferentes catalisadores



Figura 6: Curvas termogravimétricas (TG) (A) e termogravimétrica diferencial (DTG) (B) dos bio-óleos obtidos na pirólise da amêndoa de manga.

CÓDIGO: ET1343

AUTOR: JONAS MARTINS DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: FRANCISCO PINHEIRO LIMA FILHO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE FACIOLÓGICA E AMBIENTAL DE DEPÓSITOS DE TUFAS DA BACIA DO PANTANAL, MG

Resumo

Este trabalho apresenta a caracterização petrográfica de depósitos de tufas que ocorrem na região da Serra das Araras, Bacia do Pantanal, Mato Grosso. Essas rochas carbonáticas continentais são caracterizadas, de modo geral, por elevada porosidade, presença de componentes microbianos, restos de vegetação aquática e invertebrados. Sua formação está relacionada à interação entre fatores tectônicos, topográficos e climáticos, que condicionam a circulação das águas, a dissolução de rochas carbonáticas preexistentes e a subsequente precipitação de carbonato de cálcio. O estudo tem como objetivo caracterizar os principais constituintes, texturas e tipos de porosidade das tufas, bem como reconhecer os processos e estágios diagenéticos que afetaram esses depósitos ao longo de sua evolução geológica. A metodologia compreende revisão bibliográfica sobre a geologia regional e os carbonatos continentais, associada à descrição e análise petrográfica de lâminas delgadas representativas dos depósitos estudados.

Palavras-chave: Tufas, Bacia do Pantanal, Petrografia

TITLE: Petrographic analysis of tufas from Serra das Araras, Pantanal Basin (MT)

Abstract

This study presents a petrographic investigation of continental carbonate rocks exposed in the Serra das Araras region, Pantanal Basin, Mato Grosso State, Brazil, with emphasis on tufa deposits. These deposits are typically characterized by high primary porosity, abundant microbial components, and preserved remains of aquatic vegetation and invertebrates. Their formation was controlled by the interaction of tectonic, topographic, and climatic factors, which promoted the dissolution of pre-existing carbonate rocks and the subsequent precipitation of calcium carbonate. The main objective of this study is to characterize the petrographic features of the tufas and to

identify the principal diagenetic processes and stages that affected these deposits during their geological evolution. The methodology comprises a review of the regional geological framework and the main characteristics of continental carbonate systems, combined with detailed petrographic analysis of the tufa samples.

Keywords: Tufas, Pantanal Basin, Petrography

Introdução

As rochas carbonáticas continentais resultam da interação entre processos físico-químicos e biológicos, sendo sua formação condicionada, entre outros fatores, pela composição química das águas, pelas variações na concentração de dióxido de carbono e pelos processos de precipitação de minerais carbonáticos.

As tufas constituem rochas carbonáticas continentais formadas predominantemente pela precipitação de carbonato de cálcio a partir de águas meteóricas supersaturadas, geralmente em condições superficiais e próximas à temperatura ambiente.

O estudo das tufas fornece informações relevantes sobre as condições deposicionais, hidrogeoquímicas e paleoclimáticas associadas à sua formação. Além disso, rochas carbonáticas continentais têm sido utilizadas em estudos comparativos com depósitos de interesse para a caracterização de reservatórios, incluindo aqueles relacionados ao Pré-Sal brasileiro. Neste contexto, os estudos dessas rochas, tem um papel fundamental na compreensão da mineralogia, texturas, tipos de porosidade e processos diagenéticos, que a tufas foram submetidas ao longo dos processos geológicos.

Metodologia

Inicialmente, foi realizada uma revisão bibliográfica abordando: (i) o contexto geológico regional; (ii) a origem, os processos deposicionais e as características das tufas e de outras rochas carbonáticas continentais; e (iii) os principais critérios empregados na caracterização petrográfica, classificação e interpretação diagenética de rochas carbonáticas. A análise petrográfica foi realizada em lâminas delgadas, por meio de microscopia óptica, permitindo a identificação dos principais constituintes, texturas, variações mineralógicas, conteúdo fossilífero, tipos de porosidade e feições diagenéticas. A classificação petrográfica e a interpretação dos processos deposicionais e diagenéticos foram conduzidas com base nos critérios propostos por Dunham (1962), Flügel (2010) e Alonso-Zarza & Tanner (2009), considerando as particularidades dos depósitos de tufas estudados.

Resultados e Discussões

A etapa de coleta de amostras dos depósitos de tufas da Serra das Araras (MT) foi concluída, assim como a preparação das lâminas delgadas destinadas à análise petrográfica, atualmente em andamento. Em razão do estágio atual da pesquisa, ainda não é possível apresentar resultados petrográficos detalhados ou uma caracterização mineralógica sistemática.

A análise das lâminas permitirá identificar os principais constituintes minerais e biogênicos, texturas, tipos de porosidade, feições de cimentação e demais processos diagenéticos, fornecendo subsídios para a classificação petrográfica e a interpretação da evolução desses depósitos. A integração dessas informações possibilitará, ainda, a comparação com outras ocorrências de tufas e rochas carbonáticas continentais, contribuindo para a compreensão de suas características deposicionais, diagenéticas e petrofísicas e de sua aplicabilidade como análogos de reservatórios de hidrocarbonetos e aquíferos em rochas carbonáticas.

Conclusão

O estudo dos depósitos de tufas da Serra das Araras constitui uma etapa importante para a caracterização petrográfica e diagenética dessas rochas carbonáticas continentais. Até o presente momento, foram concluídas as etapas de amostragem e preparação das lâminas delgadas, estando a análise petrográfica em desenvolvimento.

A continuidade das análises permitirá caracterizar os principais constituintes minerais e biogênicos, texturas, tipos de porosidade e feições diagenéticas, possibilitando reconhecer os processos responsáveis pela modificação dessas rochas após a deposição e estabelecer uma sequência relativa de eventos diagenéticos.

A integração dos dados petrográficos com o contexto geológico regional deverá contribuir para uma melhor compreensão da evolução deposicional e diagenética das tufas da Serra das Araras. Esses resultados também poderão subsidiar comparações com outras ocorrências de rochas carbonáticas continentais e auxiliar na avaliação de sua utilização como análogos para estudos de reservatórios de hidrocarbonetos e aquíferos em rochas carbonáticas.

Referências

Alonso-Zarza, A. M., & Tanner, L. H. (2009). Carbonates in continental settings: facies, environments, and processes (Vol. 61). Elsevier.

Alonso-Zarza, A. M.; Tanner, L. H. (2009). Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes. Amsterdam: Elsevier, v.61, 378p.

Capezzuoli, E., Gandin, A., & Pedley, M. (2014). Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. Sedimentology, 61(1), 1-21.

Carminatti, M., Wolff, B., Gamboa, L., (2008). New exploratory frontiers in Brazil, in 19th World Petroleum Congress: World Petroleum Council.

Dunham, R. J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Classification of Carbonate Rocks: American Association of Petroleum Geologists, Memoir, v.1, p.108-121.

Flügel, E., & Munnecke, A. (2010). Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application (Vol. 976, p. 2004). Berlin: springer.

Marques Erthal, M. (2018). Travertine shrub structures: origin, diagenetic modifications and petrophysical characteristics-Tivoli case (Central Italy).

Oliveira, E. C. D. (2013). Rochas carbonáticas continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e adjacências (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

CÓDIGO: ET1387

AUTOR: MARIA LAURA MARQUES DE ARAUJO

COAUTOR: WILLAME GOMES DA SILVA BATISTA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: ESTUDO DA CARBONATAÇÃO EM SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS APLICADOS A POÇOS DE PETRÓLEO CCUS

Resumo

Materiais cimentícios alternativos de baixa emissão de carbono, como os geopolímeros, têm sido investigados como substitutos ao cimento Portland (OPC) em poços de armazenamento geológico de CO_2 (CCUS), nos quais a bainha convencional pode sofrer carbonatação, lixiviação e perda de vedação. Este trabalho avaliou o comportamento e a estabilidade físico-química de matrizes geopoliméricas à base de metacaulim submetidas ao ataque de CO_2 em autoclave, analisando a influência das razões molares SiO_2/K_2O na evolução mineralógica. Foram preparadas formulações com razões molares de 1,77, 1,81 e 1,88, avaliadas aos 14 dias sem ataque (SA) e após 14 e 28 dias de carbonatação acelerada (CA), utilizando Difração de Raios X (DRX). Os resultados mostraram que a composição inicial influenciou as fases formadas após o ataque. Na razão 1,77, observou-se a desestabilização da Microlina e o surgimento de Dickita, sem identificação de carbonatos cristalinos. Na razão 1,81, foi identificada Calcita após 28 dias, enquanto na razão 1,88 ocorreu a formação de Aragonita. Os resultados evidenciam a influência da razão molar nas transformações mineralógicas do sistema e reforçam o potencial dos geopolímeros para aplicações em isolamento zonal de poços de CCUS, alinhando-se aos ODS 9 e 13.

Palavras-chave: Geopolímeros; Metacaulim; Carbonatação; Poços de petróleo; CCUS; DRX.

TITLE: STUDY OF CARBONATION IN GEOPOLYMER SYSTEMS USED IN CCUS OIL WELLS

Abstract

Alternative low-carbon cementitious materials, such as geopolymers, have been investigated as substitutes for Portland cement (OPC) in geological CO_2 storage wells (CCUS), where conventional cement sheaths may undergo carbonation, leaching, and loss of sealing. This study evaluated the behavior and physicochemical stability of

metakaolin-based geopolymeric matrices subjected to CO_2 attack in an autoclave, analyzing the influence of SiO_2/K_2O molar ratios on mineralogical evolution. Formulations with molar ratios of 1.77, 1.81, and 1.88 were prepared and evaluated after 14 days without attack (SA) and after 14 and 28 days of accelerated carbonation (CA), using X-ray Diffraction (XRD). The results showed that the initial composition influenced the phases formed after CO_2 exposure. At a molar ratio of 1.77, destabilization of Microlite and the formation of Dickite were observed, with no crystalline carbonates identified. At 1.81, Calcite was identified after 28 days, while at 1.88, Aragonite formation was observed. These results demonstrate the influence of the molar ratio on the mineralogical transformations of the system and reinforce the potential of geopolymers for zonal isolation applications in CCUS wells, in line with SDGs 9 and 13.

Keywords: Geopolymers; Metakaolin; Carbonation; Oil wells; CCUS; XRD.

Introdução

A operação de cimentação é uma etapa crítica na construção de poços de petróleo, pois é responsável por promover o isolamento hidráulico entre as formações geológicas e o poço, contribuindo para a segurança operacional e a integridade da estrutura ao longo de sua vida útil (NELSON; GUILLOT, 2006). Tradicionalmente, o cimento Portland convencional (OPC) é o material mais utilizado nessas operações. Entretanto, sua fabricação apresenta um impacto ambiental significativo, sendo responsável por cerca de 5% a 8% das emissões globais de dióxido de carbono (CO_2), com uma estimativa de emissão de 0,8 toneladas de CO_2 para cada tonelada de cimento produzida (RASHAD, 2013). Nesse contexto, a busca por aglomerantes alternativos com menor emissão de carbono tem ganhado importância no setor energético, especialmente diante da necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa (EPA, 2024).

Além do impacto ambiental, o OPC apresenta limitações quando submetido a condições severas de reservatório. Em operações de Captura e Armazenamento Geológico de Carbono (CCUS) ou em poços submetidos à recuperação avançada por injeção de gás, a bainha de cimento pode sofrer degradação devido à carbonatação ácida. O CO_2 dissolvido na água presente nos poros forma ácido carbônico, que reage com as fases hidratadas do cimento. Como consequência, podem ocorrer lixiviação, aumento da porosidade e da permeabilidade, além da redução da resistência mecânica e da capacidade de vedação (HAJIABADI et al., 2023). Essas alterações podem comprometer o isolamento zonal e favorecer o escape do CO_2 armazenado, além de contribuir para a corrosão do revestimento metálico do poço (LIU et al., 2024; UDEBUULU et al., 2024). Dessa forma, o desenvolvimento de materiais capazes de manter o isolamento do poço por longos períodos, especialmente em operações de abandono definitivo de poços (P&A), continua sendo um desafio (KHALIFEH; SAASEN, 2014).

Os geopolímeros são materiais produzidos a partir da ativação alcalina de precursores ricos em aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1991). Durante a geopolimerização, ocorrem etapas de dissolução, policondensação e solidificação, resultando na formação de uma matriz inorgânica tridimensional com ligações Si-O-Al. Em comparação com o OPC, esses materiais podem reduzir entre 70% e 80% as emissões de CO_2 associadas à sua fabricação. Além disso, apresentam propriedades de interesse para aplicações em

ambientes severos, como elevada estabilidade térmica, resistência a ataques ácidos, baixa retração e baixa permeabilidade (ELGARAHY et al., 2023; ZHANG et al., 2024; ADJEI et al., 2022). Entre os possíveis precursores, o metacaulim se destaca pela sua elevada reatividade química e pela menor concentração de cálcio em sua estrutura. Essa característica pode contribuir para reduzir a formação de determinadas fases instáveis durante a exposição ao CO_2, indicando um potencial de maior estabilidade química frente à carbonatação.

Este trabalho de Iniciação Científica (PIBIC/UFRN) tem como objetivo avaliar o comportamento e a estabilidade mineralógica de pastas geopoliméricas à base de metacaulim submetidas à carbonatação ácida em autoclave. Para isso, serão avaliadas diferentes razões molares iniciais (1,77, 1,81 e 1,88) nas idades de 14 e 28 dias. As alterações mineralógicas serão acompanhadas por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX), buscando identificar a formação e a evolução de fases como Dickita, Calcita e Aragonita. Os resultados poderão contribuir para o desenvolvimento de materiais alternativos para aplicações em poços de petróleo e armazenamento geológico de CO_2, em consonância com os ODS 9 e 13.

Metodologia

A metodologia experimental foi estruturada em quatro etapas principais: preparação das pastas geopoliméricas, cura das amostras, ensaio de carbonatação acelerada em autoclave e caracterização por Difração de Raios X (DRX).

1. Materiais Utilizados

Para a síntese das pastas geopoliméricas, utilizou-se metacaulim (MK) como precursor aluminossilicato. Como ativadores alcalinos, foram empregados silicato de potássio líquido (SP) e hidróxido de potássio (KOH). Água industrial foi utilizada como solvente para a preparação das soluções e ajuste da relação líquido/sólido. No ensaio de carbonatação acelerada, empregou-se dióxido de carbono (CO2) comercial de grau industrial. A especificação e a respectiva função de cada material de partida estão detalhadas na Tabela 1 (Anexo 1).

ANEXO 1 - TABELA1

2. Formulação e Preparação das Pastas

Foram preparadas três pastas geopoliméricas com razões molares iniciais de 1,77, 1,81 e 1,88. Inicialmente, o KOH foi dissolvido em água, permanecendo em repouso até atingir aproximadamente 25 °C para dissipação do calor de dissolução. Em seguida, o silicato de potássio líquido foi incorporado ao ativador.

Posteriormente, o metacaulim foi adicionado à solução ativadora sob agitação mecânica de 4.000 rpm por 15 segundos. Logo após, para garantir a completa homogeneização e a dispersão dos sólidos, a rotação da mistura foi elevada para 12.000 rpm durante 35 segundos, visando obter uma pasta uniforme e livre de grumos. Na sequência, as pastas

foram transferidas para seringas descartáveis de 10 mL, adaptadas como moldes cilíndricos, e mantidas em banho termostático a 60 °C por um período de 24 horas para a cura da matriz geopolimérica. Finalizado o tempo de cura, as amostras foram desmoldadas e seccionadas em duas partes com dimensões nominais de 15x30 mm.

3. Ensaio de Carbonatação Acelerada

Após a cura inicial, as amostras foram submetidas ao envelhecimento químico acelerado em autoclave de alta pressão da marca TOP INDUSTRIE (número de série 2648, com capacidade interna de 6 L), com o objetivo de avaliar o comportamento das pastas expostas ao CO2 em condições severas de reservatório. As amostras foram expostas a uma atmosfera saturada com CO2 sob temperatura controlada de 60 °C e pressão de 2.000 psi.

Para cada razão molar estudada, as amostras foram divididas em dois grupos de controle: Sem Ataque (SA), mantidas em ambiente inerte por 14 dias para determinação da mineralogia de referência; e Com Ataque (CA), submetidas à exposição contínua ao CO2 pelas idades experimentais de 14 e 28 dias, conforme apresentado na Tabela 2 (Anexo 2). Ao final de cada período, as reações químicas foram interrompidas por meio da técnica de troca de solvente com álcool isopropílico e acetona. Subsequentemente, as amostras foram secas em estufa a 40 °C e encaminhadas para análise cristaloquímica.

ANEXO 2 - TABELA 2

4. Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

As alterações nas fases cristalinas das matrizes geopoliméricas decorrentes da carbonatação ácida foram monitoradas sistematicamente por Difração de Raios X (DRX). As análises foram conduzidas em um difratômetro Bruker D6 Advance, equipado com tubo de cobre e radiação Cu Kα (comprimento de onda de 1,5418 Å), operando sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de 7° a 80° em 2θ, utilizando passo angular de 0,025° e tempo de aquisição de 0,5 segundo por passo. A identificação das fases cristalinas foi realizada pela comparação dos picos experimentais com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus e do banco de dados internacional ICDD. O monitoramento cristaloquímico concentrou-se na quantificação das fases estáveis remanescentes do precursor (quartzo, anatase e sauconita) e na detecção dos produtos pós-exposição (dickita, calcita e aragonita.

Resultados e Discussões

1. Caracterização Mineralógica de Referência (Regime Sem Ataque - SA)

A caracterização mineralógica inicial das pastas geopoliméricas à base de metacaulim, mantidas sob regime de controle sem exposição ao dióxido de carbono (SA) por 14 dias,

revelou a presença de fases cristalinas estáveis e remanescentes do precursor mineral de partida. Conforme observado nos espectros de Difração de Raios X (DRX) das três formulações, identificou-se a ocorrência sistemática dos minerais Quartzo (Ω), Anatase (α) e Sauconita (σ).

ANEXO 3 - FIGURA 1

A persistência do Quartzo e da Anatase após o processo de ativação alcalina é amplamente documentada na literatura de geopolímeros à base de metacaulim, sendo estas classificadas como fases cristalinas inertes que não participam diretamente das reações de geopolimerização (RASHAD, 2013). Esses minerais permanecem dispersos como partículas de preenchimento (fillers) na matriz amorfa aluminossilicática consolidada (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Adicionalmente, na formulação de menor razão molar (1,77), o difratograma da amostra 77SA14 revelou de forma singular a presença de picos associados ao feldspato Microlina (μ). Esse mineral alcalino atua como uma fase remanescente do processo de moagem e beneficiamento do precursor, servindo como marcador para o monitoramento das reações subsequentes de alteração química ácida induzidas pela carbonatação.

2. Efeito da Carbonatação na Razão Molar 1,77: Mecanismo de Alteração Ácida

A exposição da pasta geopolimérica de razão 1,77 à atmosfera saturada de CO2 em autoclave (amostras 77CA14 e 77CA28) desencadeou uma transformação mineralógica distinta das demais formulações. Observou-se a desestabilização química progressiva da Microlina e o surgimento nítido de picos de difração correspondentes ao argilomineral Dickita (δ).

ANEXO 4 - FIGURA 2

Sob o ponto de vista físico-químico, a introdução de CO2 supercrítico em meio aquoso sob condições hidrotérmicas severas (60°C e 2.000psi) promove a formação de ácido carbônico (H2CO3), reduzindo severamente o pH da solução dos poros da matriz. Em sistemas com baixa razão molar inicial, esse decréscimo de pH induz à hidrólise ácida dos aluminossilicatos e feldspatos alcalinos remanescentes (como a Microlina).

Esse processo de intemperismo ácido hidrotérmico mimetiza reações geoquímicas naturais de alteração feldspática, direcionando a síntese e a cristalização de fases de caulinita de alta cristalinidade, representadas no sistema pelo polimorfo Dickita (BELTRAME et al., 2023). Crucialmente, a análise dos difratogramas 77CA14 e 77CA28 comprovou a ausência total de fases carbonatadas cristalinas (como a calcita) nesta razão molar. Isso indica que a acidez local dos poros ou a indisponibilidade de cátions de cálcio livre na estrutura impediram a precipitação de carbonatos estáveis, prevalecendo o mecanismo de alteração argilomineralógica ácida.

3. Efeito da Carbonatação nas Razões Molares 1,81 e 1,88: Seletividade de Polimorfos de CaCO3

Nas formulações de razões molares mais elevadas (1,81 e 1,88), a interação da matriz geopolimérica com o dióxido de carbono direcionou o sistema para a precipitação de

carbonatos de cálcio cristalinos aos 28 dias de exposição contínua (CA28), exibindo uma marcante seletividade de polimorfos controlada pela composição química inicial das pastas.

Na razão molar 1,81, o difratograma da amostra 81CA28 revelou a precipitação bem-sucedida do polimorfo estável de Calcita (χ). A cristalização da Calcita representa a rota termodinâmica preferencial de carbonatação, na qual os íons de cálcio solúveis presentes na matriz reagem com os íons carbonato (CO23) gerados pela dissociação do gás sob pH moderadamente alcalino (HAJIABADI et al., 2023).

Por outro lado, na formulação de maior razão molar (1,88), a análise da amostra 88CA28 detectou a formação exclusiva do polimorfo metaestável Aragonita (ψ) como produto da carbonatação.

ANEXO 5 - FIGURA 3

A cristalização preferencial de Aragonita em detrimento da Calcita na razão 1,88 está diretamente relacionada à influência da química da solução dos poros e do pH interno da matriz geopolimérica (BELTRAME et al., 2023). Razões molares mais elevadas alteram a força iônica e a supersaturação da solução interna dos poros durante o ataque de CO2. A elevada alcalinidade residual do sistema e a restrição de espaço microestrutural nos poros densificados pelo gel geopolimérico atuam como barreiras cinéticas que inibem a nucleação da Calcita, favorecendo a precipitação da Aragonita, que possui maior densidade e hábito cristalino acicular estável sob condições específicas de alta ionicidade (BELTRAME et al., 2023; ZHANG et al., 2024).

Esse controle mineralógico seletivo demonstra que o ajuste químico das razões molares iniciais permite programar o comportamento de degradação da barreira, viabilizando o desenvolvimento de tampões geopoliméricos de altíssima durabilidade e estabilidade química para o isolamento de poços submetidos a cenários severos de CCUS.

Conclusão

Os resultados de DRX mostraram que a razão molar inicial influenciou as transformações mineralógicas das matrizes geopoliméricas após a exposição ao CO_2. Aos 28 dias, a razão 1,77 apresentou formação de Dickita, enquanto as razões 1,81 e 1,88 apresentaram, respectivamente, Calcita e Aragonita. Esse comportamento mostra que a composição inicial das pastas influencia a formação das fases durante a carbonatação.

A identificação de fases carbonatadas também é observada em estudos com geopolímeros à base de metacaulim submetidos à carbonatação (BELTRAME et al., 2023). Dessa forma, os resultados obtidos reforçam o potencial dos geopolímeros à base de metacaulim como materiais alternativos para aplicações em ambientes com elevada concentração de CO_2, especialmente em sistemas relacionados ao CCUS.

Referências

ADJEI, S. et al. Durability and microstructural characteristics of alkali-activated materials in aggressive environments. Construction and Building Materials, v. 315, p. 125712, 2022.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API RP 10B-2: Recommended Practice for Testing Well Cements – Part 2: Recommended Practice for Testing Oil-Well Cements and Cement Additives. Washington, DC: API, 2013.

BELTRAME, A. et al. Carbonation of metakaolin-based geopolymers: mineralogical and microstructural analysis. Construction and Building Materials, v. 370, p. 130612, 2023.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

ELGARAHY, A. M. et al. Geopolymers as sustainable eco-friendly materials: classification, synthesis routes, and applications in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, v. 324, p. 124631, 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Overview of greenhouse gases. Washington, DC: EPA, 2024. Disponível em: https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases. Acesso em: 31 ago. 2026.

HAJIABADI, S. H. et al. Review on geopolymers as wellbore sealants: state of the art optimization for CO_2 exposure and perspectives. Reviews in Chemical Engineering, v. 39, n. 4, p. 581–602, 2023.

KHALIFEH, M.; SAASEN, A. SPE-169231-MS: Potential utilization of geopolymers in plug and abandonment operations. Society of Petroleum Engineers, 2014.

LIU, X. et al. Performance of oil well cement under high-temperature and high-pressure carbon dioxide environments. Cement and Concrete Composites, v. 145, p. 105342, 2024.

NELSON, E. B.; GUILLOT, D. Well cementing. 2. ed. Sugar Land: Schlumberger, 2006.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (ed.). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview. Construction and Building Materials, v. 41, p. 303–318, 2013.

UDEBUULU, E. et al. CO_2-induced degradation of oil well cement systems in deep reservoirs. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, v. 14, p. 112–125, 2024.

ZHANG, Y. et al. Alkali-activated metakaolin-based geopolymers for aggressive chemical environments in oil wells. Polymer Testing, v. 131, p. 108342, 2024.

Anexos



ANEXOS 1



ANEXOS 2



ANEXOS 3



ANEXOS 4



ANEXOS 5

CÓDIGO: ET1388

AUTOR: YVES FERREIRA VICENTE

ORIENTADOR: JOSE RENAN DE MEDEIROS

TÍTULO: O mundo mágico da Exoplanetologia: Interação Planeta-Estrela e as Condições de Habitabilidade.

Resumo

Este trabalho apresenta uma caracterização estatística da população de exoplanetas confirmados, visando fundamentar investigações sobre a dinâmica de interação planeta-estrela em função do tipo espectral estelar. A amostra inicial de 6.456 exoplanetas extraída do Catalogue of Exoplanets (Extrasolar Planets Encyclopaedia) foi cruzada com o catálogo da missão espacial Gaia DR3 por meio da ferramenta TOPCAT, resultando em 6.218 alvos com parâmetros estelares associados. A partir desse conjunto, selecionaram-se 3.443 exoplanetas orbitando estrelas hospedeiras dos tipos espectrais A (n = 32), F (n = 526), G (n = 1.471), K (n = 867) e M (n = 547). Para a análise geral e por subgrupo espectral, construíram-se histogramas em escala logarítmica das distribuições de raio (R_Jup), período orbital (dias) e massa (M_Jup). Os resultados evidenciam que a arquitetura dos sistemas planetários é fortemente moldada pelas características da estrela hospedeira: estrelas quentes do tipo A apresentam nítida predominância de gigantes gasosos; estrelas do tipo G exibem a bimodalidade populacional mais pronunciada entre planetas rochosos/sub-Netunos e gigantes gasosos; e anãs vermelhas do tipo M abrigam predominantemente sistemas compactos de pequenos planetas de baixa massa, com escassez acentuada de massas intermediárias. O mapeamento estatístico realizado cumpre seu papel, provendo uma base sólida de parâmetros físicos e orbitais para futuros estudos sobre o impacto do ambiente estelar.

Palavras-chave: Exoplanetas; interação planeta-estrela; Missão Espacial Gaia.

TITLE: The Magical World of Exoplanetology: Planet-Star Interaction and Habitability Conditions.

Abstract

This work presents a statistical characterization of the confirmed exoplanet population, aiming to support investigations into star-planet interaction dynamics as a function of stellar spectral type. The initial sample of 6,456 exoplanets extracted from the Catalogue of Exoplanets (Extrasolar Planets Encyclopaedia) was cross-matched with the Gaia DR3 space mission catalog using the TOPCAT tool, resulting in 6,218 targets

with associated stellar parameters. From this dataset, 3,443 exoplanets orbiting host stars of spectral types A (n = 32), F (n = 526), G (n = 1,471), K (n = 867), and M (n = 547) were selected. For the overall analysis and by spectral subgroup, logarithmic-scale histograms were constructed for the distributions of radius (R_Jup), orbital period (days), and mass (M_Jup). The results demonstrate that planetary system architecture is strongly shaped by host star characteristics: hot A-type stars present a clear predominance of gas giants; G-type stars exhibit the most pronounced population bimodality between rocky planets/sub-Neptunes and gas giants; and M-type red dwarfs predominantly harbor compact systems of small, low-mass planets, with a marked scarcity of intermediate masses. The statistical mapping performed fulfills its purpose, providing a solid foundation of physical and orbital parameters for future studies on the impact of the stellar environment.

Keywords: Exoplanets; planet-star interaction; Gaia Space Mission.

Introdução

A dinâmica conjunta dos campos gravitacional e magnético atuando sobre estrelas hospedeiras e seus respectivos exoplanetas são fundamentais para a nossa compreensão dos mecanismos que controlam a formação e a evolução dos sistemas planetários, bem como os efeitos do meio ambiente estrelar sobre potenciais condições de habitabilidade (Canto Martins et al. 2023; Messias et al. 2022; Leconte, 2018). Desde a descoberta do primeiro planeta orbitando uma estrela do tipo solar, 51-Pegasus b, por Michel Mayor e Didier Queloz em 1995, uma revolução teve início na Astronomia, com a confirmação de milhares de mundos além do nosso Sistema Solar, revelando uma diversidade surpreendente de sistemas planetários. Segundo dados obtidos no dia 16 de julho de 2026 no Catalogue of Exoplanets a literatura registra um total de 6456 exoplanetas confirmados. Embora conheçamos inúmeras características físicas desses sistemas planetátios, detectar assinaturas claras de como a atividade estrelar afeta o ambiente planetário continua sendo um grande desafio. Dessa forma, um desafio fundamental permanece: encontrar sistemas análogos ao nosso Sistema Solar, particularmente com um planeta similar à Terra orbitando na chamada "zona habitável". Atualmente, um único sistema conhecido, o TRAPPIST-1, possui múltiplos planetas- 8 mas suas configurações são extremamente compactas, onde os planetas estão localizados dentro distâncias orbitais menores do que a órbita de Marte.

O objetivo principal do nosso programa de iniciação científica é centrado no estudo das relações Planeta-Estrela e as Condições de Habitabilidade, em função do Tipo Espectral estelar. Como a intensidade da interação depende fortemente do tipo espectral da estrela hospedeira — que determina massa, temperatura efetiva, atividade magnética e estágio evolutivo —, este trabalho parte de uma caracterização estatística da população de exoplanetas já confirmados, agrupada por tipo espectral estelar. Trata-se de uma etapa exploratória inicial, que mapeia como raio, período orbital e massa planetários se distribuem entre estrelas dos tipos A, F, G, K e M, servindo de base para estudos futuros sobre interação planeta-estrela e habitabilidade.

Metodologia

Para este trabalho, a amostra inicial foi definida a partir dos dados extraídos do Extrasolar Planets Encyclopaedia (exoplanet.eu), que reúne parâmetros físicos e orbitais de todos os exoplanetas confirmados na literatura. A amostra utilizada tem como base o dia 16 de julho de 2026, contendo 6.456 planetas exoplanetas confirmados. Visando uma caracterização física precisa e a padronização dos parâmetros astrométricos, essa base foi cruzada com o catálogo da Missão Espacial Gaia DR3 (época de referência J2016.0), associando a cada planeta analisado os parâmetros estelares medidos pela missão Gaia para sua estrela hospedeira, utilizando a ferramenta de manipulação de tabelas TOPCAT. Desse cruzamento, 238 planetas não obtiveram contrapartida no Gaia DR3 e foram excluídos, restando uma amostra de trabalho de 6.218 planetas confirmados com parâmetros estelares associados.

Para focar nos alvos de maior interesse para análises, a amostra principal foi filtrada para conter apenas os planetas que orbitam estrelas de tipos espectrais A, F, G, K ou M, resultando em um total de 3443 planetas. A distribuição quantitativa dos exoplanetas por tipo espectral da estrela hospedeira tem a seguinte configuração: 32 planetas em estrelas do tipo espectral A, 526 no tipo F, 1471 no tipo G, 867 no tipo K e 547 no tipo M. Para cada amostra geral e subgrupo espectral, foram construídos histogramas do raio (RJup), do período orbital (dias) e da massa (MJup) dos planetas, adotando-se escala logarítmica no eixo das abscissas. Essa escolha se deve ao fato de essas três grandezas se distribuírem por várias ordens de grandeza: em escala linear, a grande maioria dos planetas fica concentrada em um único intervalo de valores, mascarando estruturas relevantes da distribuição — como a bimodalidade observada tanto no raio quanto na massa planetária —, comportamento amplamente conhecido em estudos de demografia de exoplanetas.

Resultados e Discussões

O principal resultado do nosso estudo oferece, assim, um panorama da distribuição das propriedades físicas e orbitais dos exoplanetas confirmados no Catalogue of Exoplanets. A Figura 1 apresenta o panorama para a amostra geral (da esquerda para a direita), consolidando as distribuições de raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup), em escala logarítmica, associadas às estrelas dos tipos A, F, G, K e M. Analisando a distribuição do raio (número n = 2.443) é nitidamente bimodal, com um pico inicial entre 0,1 e 0,3 RJup e um segundo entre 1 e 1,5 RJup, separados por um vale pronunciado próximo a 0,5 RJup — um reflexo direto da divisão populacional conhecida entre planetas rochosos/sub-Netunos e gigantes gasosos. O período orbital (n = 3.343) concentra a maior parte dos alvos entre 1 e 100 dias (pico em 5 dias), exibindo uma extensa cauda de longa duração que supera 10^6 dias. A massa planetária (n = 1.492) reproduz a bimodalidade do raio, agrupando-se entre 0,01 e 0,05 MJup e entre 0,5 e 2 MJup, atestando a presença de duas populações planetárias distintas.

A Figura 2 detalha o referido panorama para estrelas do tipo A. Sendo a menor subamostra, n = 32, os histogramas apresentam maior ruído estatístico. Ainda assim, o raio com n = 25, concentra-se quase inteiramente entre 1 e 2 RJup. O período orbital

com n = 26, é mais frequente entre 1 e 10 dias, e a massa, n = 28, varia de 0,5 a 12 MJup, indicando uma predominância de gigantes gasosos ao redor dessas estrelas quentes e luminosas.

A Figura 3 ilustra o panorama para as estrelas do tipo F, onde temos número n = 526. O raio (n = 425) preserva a configuração bimodal com modos próximos a 0,2 e 1,2 RJup. O período orbital (n = 517) adensa-se entre 3 e 6 dias, com cauda até 2×10^4 dias. A massa (n = 295) é dominada por um modo principal próximo a 1 MJup, acompanhado de um modo secundário discreto na faixa de 0,02 a 0,03 MJup.

Na Figura 4 temos a subamostra de estrelas do tipo G, com número de amostra n = 1.471, exibindo a configuração bimodal mais demarcada do estudo. Logo, o raio, n = 1.071, mostra modos isolados em 0,25 e 1,3 RJup, intercalados por um vale profundo entre 0,5 e 0,7 RJup. O período orbital com n = 1.460, concentra-se entre 3 e 20 dias, enquanto a massa (n = 563) apresenta modos em 0,02 MJup e entre 0,5 e 1 MJup.

A Figura 5 para as estrelas do tipo K, com 867 objetos analisados, mantêm a bimodalidade do raio — com 531 ocorrências concentradas em 0,2 e 1 RJup. Com 839 períodos orbitais revela uma dinâmica atípica com dois modos distintos: o dominante entre 5 e 10 dias e um secundário entre 500 e 1.000 dias. Quanto á massa, com 333 medidas, apresenta a maior dispersão do estudo, distribuindo-se uniformemente por quase quatro ordens de grandeza (0,001 a 10 MJup).

Por fim, a Figura 6 evidencia o padrão assimétrico de 547 anãs do tipo M. Nos raios, 391 medidas exibem um modo de pequenos planetas (0,1 a 0,25 RJup) bem superior à população de gigantes gasosos. Os períodos orbitais (n = 501) agrupam-se de forma compacta entre 3 e 15 dias, decaindo de forma abrupta logo em seguida. Já a massa, com 273 valores, revela uma bimodalidade extrema: um modo acentuado entre 0,01 e 0,02 MJup e um vasto vale vazio até 1 MJup, sugerindo que planetas de massa intermediária são ocorrências raras em torno dessas estrelas frias.

Conclusão

O presente estágio do nosso programa de Iniciação Científica traz uma análise estatística das propriedades físicas de exoplanetas, raio, período orbital e massa. Os resultados evidenciam que a arquitetura dos sistemas planetários é fortemente moldada pelas características da sua estrela hospedeira. Constatamos, de forma clara, o predomínio de gigantes gasosos em estrelas quentes e massivas do tipo A, a nítida bimodalidade populacional nas estrelas do tipo G e a abundância de sistemas compactos com pequenos planetas de baixa massa ao redor das anãs vermelhas do tipo M. Adicionalmente, essa caracterização demográfica poderá ser usada como etapa exploratória para o estudo das relações Planeta-Estrela e as Condições de Habitabilidade, em função do Tipo Espectral estelar.

Referências

Canto Martins et al. 2023, Nature Astronomy, 108C;
Jorissen et al. 2001, Astronomy & Astrophysics, 379, 992;
Swain et al. 2024, Space Science Reviews, 220, 61;
Ananyeva et al. 2020, Icarus, 346, 113773.
Brucalassi et al. 2016, Astronomy and Astrophysics, 592;
Canto Martins et al. 2011, Astronomy and Astrophysics, 530, 73;
Bayo et ak. 2008, Astronomy and Astrophysics, 492, 277;
Horne et al. 1996, ApJ, 302, 757.

Anexos



Figura 1. Representação da distribuição das propriedades físicas e orbitais. Da esquerda para a direita: raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup), em escala logarítmica. Dos 3.443 exoplanetas confirmados.



Figura 2. Distribuição do raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup) dos planetas associados a estrelas do tipo espectral A (n = 32).



Figura 3. Distribuição do raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup) dos planetas associados a estrelas do tipo espectral F (n = 526).



Figura 4. Distribuição do raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup) dos planetas associados a estrelas do tipo espectral G (n = 1.471).



Figura 5. Distribuição do raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup) dos planetas associados a estrelas do tipo espectral K (n = 867).



Figura 6. Distribuição do raio (RJup), período orbital (dias) e massa (MJup) dos planetas associados a estrelas do tipo espectral M (n = 547).



Amostra dos parâmetros físicos e orbitais dos exoplanetas utilizados na construção dos histogramas para estrelas dos tipos espectrais A, F, G, K e M (n = 3.443).

CÓDIGO: ET1389

AUTOR: ESTER DE MOURA COSTA

ORIENTADOR: PEDRO RODRIGUES MUTTI

TÍTULO: Uso do sensoriamento remoto para determinação da fenologia da vegetação da Caatinga e sua resposta a eventos de precipitação

Resumo

Este estudo analisou a dinâmica fenológica da cobertura vegetal na Floresta Nacional de Açu, no Rio Grande do Norte, e sua relação com a distribuição temporal das chuvas. Foram utilizados dados de NDVI do produto MOD13Q1/MODIS e estimativas de chuva do CHIRPS entre 2002 e 2025. Os ciclos foram organizados de novembro a outubro, e os eventos fenológicos foram identificados por limiares correspondentes a 10% e 85% da amplitude das curvas climatológicas. Também foram ajustados modelos logísticos e comparados os períodos pré-seca, seca de 2012–2017 e pós-seca. A chuva acumulada em três meses apresentou melhor ajuste com o NDVI ($R^2 = 0,85$) do que a chuva do próprio mês ($R^2 = 0,68$), indicando influência das condições hídricas antecedentes. A relação foi não linear, com aumento mais acentuado do índice sob baixos volumes de chuva e aproximação de um patamar em condições mais úmidas. Durante a seca, ocorreram anomalias negativas, redução do pico de NDVI e antecipação da senescência, resultando no encurtamento da estação verde em aproximadamente 34 dias. Após 2017, a magnitude do índice se recuperou, mas o calendário fenológico permaneceu diferente do padrão pré-seca. Os resultados evidenciam a sensibilidade da cobertura vegetal ao déficit hídrico e a utilidade de séries temporais orbitais para acompanhar mudanças sazonais em ambientes semiáridos.

Palavras-chave: NDVI; seca; sazonalidade; Semiárido brasileiro.

TITLE: Use of Remote Sensing to Determine the Phenology of Caatinga Vegetation and Its Response to Precipitation Events

Abstract

This study analyzed the phenological dynamics of vegetation cover in the Açu National Forest, Rio Grande do Norte, Brazil, and its relationship with the temporal distribution of rainfall. NDVI data from the MOD13Q1/MODIS product and CHIRPS rainfall estimates from 2002 to 2025 were used. The cycles were organized from November to October, and phenological events were identified using thresholds corresponding to 10% and 85% of the amplitude of the climatological curves. Logistic models were also fitted, and the pre-drought, 2012–2017 drought, and post-drought periods were

compared. Precipitation accumulated over three months showed a better fit with NDVI ($R^2 = 0.85$) than precipitation in the same month ($R^2 = 0.68$), indicating the influence of antecedent water conditions. The relationship was nonlinear, with a sharper increase in the index under low rainfall amounts and an approach toward a plateau under wetter conditions. During the drought, negative anomalies, a reduction in peak NDVI, and earlier senescence occurred, resulting in a shortening of the green season by approximately 34 days. After 2017, the magnitude of the index recovered, but the phenological calendar remained different from the pre-drought pattern. The results demonstrate the sensitivity of vegetation cover to water deficit and the usefulness of satellite time series for monitoring seasonal changes in semiarid environments.

Keywords: NDVI; drought; seasonality; Brazilian Semiarid region.

Introdução

A Caatinga é a principal formação vegetal do Semiárido brasileiro e reúne espécies adaptadas à irregularidade das chuvas e à ocorrência de períodos secos. Muitas espécies perdem as folhas quando a disponibilidade hídrica diminui e retomam o crescimento após o retorno da precipitação. Assim, o volume e a distribuição das chuvas influenciam a cobertura foliar, a evapotranspiração e as trocas de carbono. Em terras secas, a precipitação também está entre os fatores associados às mudanças do NDVI, embora essa resposta possa variar conforme as características da vegetação e outros elementos do clima (MARQUES et al., 2020; MENDES et al., 2020; HE et al., 2023). A Floresta Nacional de Açu (FLONA de Açu), localizada no Rio Grande do Norte, constitui a área de estudo desta pesquisa. A presença de vegetação de Caatinga nessa unidade permite acompanhar sua dinâmica sazonal e avaliar como as variações da precipitação se relacionam com os períodos de crescimento e redução da atividade vegetal. Essas mudanças são estudadas pela fenologia, que descreve a ocorrência e a duração das fases do ciclo da vegetação. Na fenologia observada por satélite, podem ser identificados eventos como o início do esverdeamento, a entrada na fase de maior atividade, o início da senescência e o retorno aos valores mínimos. Essas fases ajudam a compreender a intensidade da resposta vegetal e possíveis mudanças em seu calendário sazonal (ZENG et al., 2020). O sensoriamento remoto possibilita esse acompanhamento por fornecer observações regulares de áreas extensas durante vários anos. O Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (NDVI) permite representar mudanças na cobertura verde e acompanhar a atividade da vegetação. Suas séries temporais podem ser suavizadas para reduzir ruídos e permitir a extração de métricas fenológicas. A relação entre precipitação e vegetação nem sempre ocorre de forma imediata. A resposta do NDVI pode refletir tanto a chuva atual quanto a água proveniente dos meses anteriores, razão pela qual diferentes intervalos de acumulação devem ser avaliados (YAN et al., 2022). Déficits de precipitação também podem reduzir a atividade vegetal e modificar as fases fenológicas. No Semiárido brasileiro, o sensoriamento remoto tem sido empregado para identificar a resposta da vegetação às secas e acompanhar sua recuperação (CUNHA et al., 2015). Entre 2011 e 2016, o Nordeste brasileiro passou por uma seca prolongada, marcada por déficits de precipitação e impactos sobre a vegetação (BRITO et al., 2018; MARENGO et al., 2018). Estudos em ecossistemas florestais também indicam que efeitos sobre o crescimento podem permanecer após o término de uma seca, embora essa resposta varie entre os ecossistemas (ANDEREGG et al., 2015). A recorrência desses eventos preocupa porque períodos sucessivos de baixa disponibilidade hídrica

podem limitar o crescimento e a manutenção da cobertura foliar. Esse tema ganha relevância diante das mudanças climáticas, pois o aumento da temperatura e as alterações no regime de precipitação podem favorecer maior aridez e ampliar o estresse hídrico no Semiárido (IPCC, 2021; MARENGO; BERNASCONI, 2015). Diante disso, este estudo buscou responder à seguinte questão: como a fenologia da vegetação da Caatinga na FLONA de Açu responde às variações no volume e na distribuição temporal da precipitação? O objetivo foi determinar a dinâmica fenológica da vegetação por meio de dados de sensoriamento remoto e analisar sua relação com eventos de precipitação. Para isso, foram caracterizados os ciclos sazonais do NDVI e da chuva, identificados os eventos fenológicos, avaliados diferentes intervalos de acumulação da precipitação e, de forma complementar, comparados os períodos anterior, durante e posterior à grande seca de 2012–2017.

Metodologia

2.1 Área de estudo O estudo foi realizado na Floresta Nacional de Açu (FLONA de Açu), unidade de conservação federal localizada no município de Assú, no estado do Rio Grande do Norte. A área está inserida no Semiárido brasileiro e apresenta vegetação de Caatinga, caracterizada por acentuada sazonalidade, com aumento da cobertura foliar durante o período chuvoso e redução da atividade vegetal nos meses mais secos. O limite geográfico da FLONA foi utilizado como recorte espacial para a extração dos dados de vegetação e precipitação. Figura 1- Mapa de localização da área de estudo 2.2 Base de dados A dinâmica da vegetação foi analisada por meio do Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (NDVI), obtido do produto MOD13Q1, coleção 6.1, do sensor MODIS a bordo do satélite Terra. Esse produto fornece composições de 16 dias com resolução espacial de 250 m. Foram utilizados dados correspondentes ao período de 2002 a 2025, extraídos para a área da FLONA de Açu. O NDVI foi empregado como indicador das variações sazonais da cobertura verde e da atividade fotossintética da vegetação (DIDAN, 2021). Foram identificados 68 pixels MODIS na área da FLONA. Para cada composição de 16 dias, foi calculada a média espacial dos pixels com NDVI válido. Uma composição foi aceita quando apresentou dados em pelo menos 25% desses pixels. Dessa forma, valores ausentes por nuvens, falhas de aquisição ou controle de qualidade não foram considerados na média espacial. Os dados de precipitação foram obtidos do Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station Data, CHIRPS, versão 2.0. O produto possui resolução espacial de 0,05° e frequência diária. Foi calculada a precipitação média espacial sobre o limite da FLONA para o período de 2002 a 2025. A partir da série diária, foram obtidos os totais mensais e anuais de precipitação (FUNK et al., 2015). A série completa foi utilizada para a climatologia fenológica e para a análise da relação mensal entre NDVI e precipitação. As anomalias e as comparações entre períodos utilizaram o intervalo de 2005 a 2024, dividido em pré-seca, de 2005 a 2011; mega seca, de 2012 a 2017; e pós-seca, de 2018 a 2024. 2.3 Processamento dos dados Inicialmente, as datas das duas bases foram padronizadas. As composições de NDVI disponíveis em cada mês foram agregadas pela média, resultando em uma série mensal. Em seguida, as séries de NDVI e precipitação foram integradas pela data, mantendo-se somente os meses correspondentes nas duas bases. As lacunas internas da série mensal de NDVI foram preenchidas por interpolação linear para permitir a aplicação do filtro de Savitzky–Golay. A suavização foi realizada com polinômio de terceira ordem e janela de cinco observações, com o objetivo de reduzir oscilações de curto prazo e preservar o comportamento sazonal da série. A partir dos

valores suavizados, foram calculadas as climatologias mensais do NDVI e da precipitação. O uso de séries suavizadas e de limiares baseados na amplitude da curva constitui uma abordagem recorrente para a identificação da fenologia da superfície por sensoriamento remoto (ZENG et al., 2020). Adicionalmente, foi aplicado o método LOESS à série temporal mensal do NDVI para representar visualmente sua tendência geral ao longo do período. Essa curva teve finalidade exclusivamente descritiva, não correspondendo a uma média móvel nem a um teste estatístico de tendência. O início e o fim climatológicos da estação chuvosa foram determinados pelo método da acumulação anômala da precipitação diária. O mínimo da curva acumulada indicou o início da estação, enquanto o máximo posterior foi utilizado para identificar seu término (LIEBMANN et al., 2007). Para a análise fenológica, foram identificados 23 ciclos entre novembro e outubro. Desse total, 20 apresentaram cobertura temporal suficiente e foram utilizados na construção da curva climatológica do NDVI, enquanto três foram excluídos devido a falhas na série. Também foram elaboradas curvas específicas para os períodos pré-seca, seca de 2012–2017 e pós-seca. Em cada curva, a amplitude foi determinada pela diferença entre os valores máximo e mínimo do NDVI. A partir dessa amplitude, foram definidos os limiares de 10% e 85%. O início do esverdeamento (SOG) foi identificado quando a curva ultrapassou, em sua fase ascendente, o limiar de 10% da amplitude. O final do esverdeamento, correspondente à entrada na fase de maior atividade vegetal (EOG), foi determinado pelo cruzamento ascendente do limiar de 85%. Na fase descendente, o início da senescência (SOSc) correspondeu ao cruzamento do limiar de 85%, enquanto o final da senescência (EOSc) foi identificado quando a curva atingiu novamente o limiar de 10%. As datas desses eventos foram estimadas por interpolação temporal entre os valores da curva. A duração da fase de maior atividade foi calculada entre EOG e SOSc, e a duração total da estação verde (LOS), entre SOG e EOSc. Os eventos de cada período foram extraídos diretamente de sua respectiva curva climatológica, não correspondendo à média das datas obtidas anualmente (ZENG et al., 2020). Para avaliar a relação entre vegetação e precipitação, foram ajustados modelos logísticos não lineares entre o NDVI mensal e diferentes intervalos de precipitação. Foram avaliadas a chuva do próprio mês e as precipitações acumuladas em janelas de um a seis meses. Os ajustes foram comparados pelo coeficiente de determinação (R^2), sendo selecionada a janela de três meses por apresentar o maior valor entre os intervalos avaliados. Assim, foram apresentados os modelos referentes à precipitação do mesmo mês e à precipitação acumulada em três meses. As anomalias anuais de NDVI e precipitação foram calculadas em relação às respectivas médias de 2005–2024. Também foram calculadas climatologias mensais para comparar o comportamento da chuva e da vegetação antes, durante e após a seca. O processamento foi realizado em R e Python, com execução complementar no Google Colab.

Resultados e Discussões

3.1 Relação entre NDVI e precipitação Figura 2 – Séries temporais e relações entre NDVI e precipitação As séries temporais apresentaram ciclos anuais definidos, com aumento do NDVI nos meses chuvosos e redução durante os meses de menor precipitação. O NDVI variou, em geral, entre aproximadamente 0,30 e 0,85, enquanto a precipitação mensal apresentou picos concentrados e vários meses próximos de zero. A curva de suavização local (LOESS) do NDVI diminuiu entre o início da década de 2010 e 2016 e voltou a crescer nos anos posteriores. Foram testadas janelas desde a precipitação do mesmo mês até o acumulado de seis meses, onde a relação logística

com a precipitação do mesmo mês apresentou (R^2=0,68), enquanto o uso da precipitação acumulada em três meses elevou o coeficiente para (R^2=0,85) representando o maior valor (Figura 2). A forma das curvas logísticas também mostrou uma resposta não linear da vegetação à disponibilidade hídrica. Sob baixos volumes de precipitação, o NDVI aumentou de maneira mais acentuada com o acréscimo das chuvas. Entretanto, à medida que a disponibilidade hídrica aumentou, os ganhos de NDVI tornaram-se progressivamente menores, aproximando-se de um patamar. Esse comportamento sugere uma resposta assimétrica: a redução das chuvas esteve associada a perdas mais expressivas de atividade vegetal, enquanto volumes elevados não produziram aumentos proporcionais do NDVI. Isso pode ocorrer porque, após a diminuição da limitação hídrica, outros fatores passam a restringir o crescimento e a cobertura foliar. Esse resultado indica que a condição da vegetação esteve mais relacionada à disponibilidade hídrica acumulada do que à chuva de um único mês, sugerindo uma resposta temporal associada ao armazenamento de água no solo e às chuvas antecedentes. Respostas defasadas da vegetação e diferenças entre intervalos de precipitação também foram observadas em outras análises de séries temporais de NDVI (YAN et al., 2022). Entretanto, como a chuva e o NDVI seguem ciclos anuais e os valores de meses próximos estão relacionados, os ajustes mostram apenas uma associação entre essas variáveis, mas não comprovam que a precipitação acumulada seja a única causa das mudanças no NDVI. 3.2 Ciclo climatológico da vegetação e da precipitação Figura 3 – Ciclo climatológico da vegetação e da chuva A climatologia dos 20 ciclos válidos mostrou que o desenvolvimento da vegetação acompanhou o ciclo anual da precipitação. O início do esverdeamento, SOG, ocorreu próximo a 2 de dezembro, enquanto o EOG, que representa a entrada na fase de maior atividade, foi identificado em torno de 5 de março. O NDVI atingiu valores próximos de 0,78 entre abril e maio; a senescência começou aproximadamente em 14 de junho e terminou em 21 de setembro. A precipitação aumentou entre dezembro e fevereiro, alcançou valores próximos de 165 mm mensais entre março e abril e diminuiu a partir de maio (Figura 3). O SOG anterior ao início climatológico da estação chuvosa não significa crescimento sem disponibilidade de água, pois chuvas isoladas em novembro e dezembro podem iniciar o brotamento antes do estabelecimento de um período chuvoso contínuo. O EOG ocorreu depois da acumulação das chuvas, enquanto o início da senescência coincidiu com a redução da precipitação. Esse padrão é compatível com a dependência da vegetação de terras secas em relação à disponibilidade hídrica e com a sazonalidade da evapotranspiração e das trocas de CO_2 observada em áreas de Caatinga (HE et al., 2023; MARQUES et al., 2020; MENDES et al., 2020). 3.3 Efeitos da seca de 2012–2017 e resposta posterior da vegetação Figura 4 – Anomalias anuais de precipitação Tabela 1 – Anomalias médias de precipitação e NDVI As anomalias anuais de precipitação evidenciaram a persistência do déficit hídrico entre 2012 e 2017. Todos os anos desse intervalo apresentaram valores abaixo da média do período 2005–2024, com déficit próximo de 400 mm em 2012 e anomalias negativas também em 2013, 2014, 2015, 2016 e 2017 (Figura 4). Na síntese por período, a anomalia média da chuva foi de 125,892 mm antes da seca, diminuiu para −232,496 mm durante 2012–2017 e alcançou 73,390 mm depois da seca. O NDVI acompanhou essa mudança, com anomalia média de 0,019 antes da seca, −0,044 durante e 0,019 no período posterior (Tabela 1). A concordância entre as anomalias negativas da chuva e do NDVI indica que o déficit pluviométrico persistente esteve associado à redução da atividade vegetal. O período posterior apresentou anomalia média positiva, mas incluiu anos novamente secos, como 2021 e 2023, mostrando que a recuperação não ocorreu de maneira uniforme.O período definido neste estudo corresponde, em grande parte, à seca regional de 2011–2016,

identificada como um dos episódios mais prolongados e severos das últimas décadas, com déficits de precipitação e impactos sobre a condição da vegetação (BRITO et al., 2018; MARENGO et al., 2018). No Semiárido brasileiro, um índice de seca baseado no NDVI e na temperatura da superfície também apresentou relação com a precipitação e o conteúdo de água no solo, reforçando o uso do sensoriamento remoto no acompanhamento da seca vegetativa (CUNHA et al., 2015). Figura 5 – Climatologias mensais do NDVI e da precipitação por período A comparação entre os períodos mostrou que o NDVI durante 2012–2017 permaneceu abaixo das curvas pré e pós-seca durante quase todo o ciclo. O pico médio ocorreu em abril e alcançou aproximadamente 0,72 durante a seca, diante de valores próximos de 0,80 na pré-seca e 0,83 na pós-seca. Na precipitação, o período de seca apresentou cerca de 107,6 mm em março, 81,6 mm em abril e 45,3 mm em maio, enquanto os períodos pré e pós-seca alcançaram valores próximos de 211–215 mm em abril (Figura 5). A redução ocorreu nos meses que normalmente sustentam o crescimento e a manutenção da vegetação, contribuindo para o menor pico e para o declínio antecipado do NDVI. As faixas interquartis indicam variação entre os anos de cada período, de modo que as curvas representam um comportamento médio e não uma condição idêntica em todos os anos. A precipitação média também foi identificada como um dos principais fatores associados à dinâmica da vegetação em terras secas (HE et al., 2023). Figura 6 – Climatologia suavizada do NDVI por período As curvas suavizadas confirmaram a menor atividade vegetal durante a seca e permitiram observar diferenças no formato do ciclo fenológico. A curva de 2012–2017 atingiu valores próximos de 0,69 e permaneceu abaixo das demais entre março e outubro. No período posterior, o NDVI começou a aumentar mais cedo e alcançou aproximadamente 0,84 em maio, superando o pico pré-seca, próximo de 0,80 (Figura 6). Esse comportamento indica recuperação da magnitude do NDVI, mas não o retorno completo ao calendário anterior, pois o crescimento pós-seca começou mais cedo e apresentou outra distribuição ao longo do ciclo. A fenologia obtida por satélite representa a dinâmica da superfície e pode registrar mudanças na intensidade e no calendário da vegetação. Assim, o aumento do pico pós-seca não deve ser interpretado isoladamente como recuperação de todos os componentes fenológicos (ZENG et al., 2020). 3.4 Alterações na dinâmica fenológica entre os períodos Figura 7 – Dinâmica fenológica por período Tabela 2 – Métricas fenológicas climatológicas A análise dos eventos fenológicos mostrou que a mudança durante a seca ocorreu principalmente na fase de senescência. Na pré-seca, SOG, EOG, SOSc e EOSc foram identificados, respectivamente, nos dias 49,6; 112,8; 238,5; e 345,4 do ciclo iniciado em 1º de novembro. Durante a seca, esses eventos ocorreram nos dias 50,8; 110,8; 221,9; e 312,6 (Figura 7 ; Tabela 2). O início do esverdeamento e a entrada na fase de maior atividade permaneceram próximos dos valores pré-seca, mas o início da senescência ocorreu 16,6 dias antes e seu término foi antecipado em 32,8 dias. Como consequência, a estação verde total diminuiu de 295,8 para 261,8 dias, uma redução de aproximadamente 34 dias, enquanto a fase de maior atividade passou de 125,7 para 111,1 dias. Esses resultados indicam que as chuvas iniciais ainda foram suficientes para desencadear o brotamento em período semelhante, mas os menores volumes nos meses seguintes limitaram a manutenção da atividade vegetal. No período pós-seca, o SOG ocorreu no dia 23,5, antes dos valores observados nos demais períodos, enquanto o EOG foi deslocado para o dia 131,2. O SOSc e o EOSc ocorreram nos dias 224,7 e 311,7, respectivamente, e a estação verde total alcançou 288,2 dias. Apesar da recuperação da duração total e do pico do NDVI, o tempo de permanência na fase de maior atividade foi de 93,4 dias, o menor entre os três períodos (Figura 7; Tabela 2). Esse resultado permite levantar a hipótese de que a menor permanência da vegetação próxima ao seu

máximo representa um possível legado da seca sobre a organização do ciclo fenológico após 2017. Efeitos de memória e recuperação da vegetação após períodos secos já foram observados no Semiárido brasileiro (CUNHA et al., 2015). Contudo, essa hipótese ainda deve ser analisada com outras variáveis, como umidade do solo, temperatura e demanda evaporativa. Além disso, como o limiar de 85% foi calculado em relação à amplitude de cada curva, o pico mais elevado da pós-seca também produziu um limiar mais alto, o que pode ter contribuído para a menor duração acima desse nível. Assim, o resultado indica uma reorganização do ciclo pós-seca, mas não permite atribuí-la somente a um efeito persistente do déficit pluviométrico. As datas fenológicas estimadas por satélite também podem variar conforme o método de suavização e os limiares utilizados, devendo ser interpretadas como estimativas da fenologia da superfície (ZENG et al., 2020). Em resumo, os resultados mostram que a seca de 2012–2017 foi marcada por anomalias negativas de precipitação e NDVI, redução das chuvas nos meses centrais da estação e menor atividade vegetal. A precipitação acumulada em três meses apresentou melhor ajuste com o NDVI do que a precipitação do mesmo mês, sugerindo um possível efeito de memória hídrica, no qual a resposta da vegetação também reflete as chuvas dos meses anteriores. As alterações fenológicas foram observadas principalmente na antecipação da senescência e no encurtamento da estação verde. No período posterior, o NDVI voltou a atingir valores próximos ou superiores aos da pré-seca, mas o calendário fenológico permaneceu diferente.

Conclusão

A dinâmica da vegetação na FLONA de Açu acompanhou o ciclo anual das chuvas e também apresentou relação com a precipitação dos meses anteriores. Durante a seca, houve redução da atividade vegetal, antecipação da senescência e encurtamento da estação verde. No período posterior, o NDVI recuperou sua magnitude, mas o calendário fenológico permaneceu diferente do observado antes da seca. A análise indica que a fenologia depende tanto do volume quanto da distribuição temporal das chuvas. As primeiras precipitações favorecem o esverdeamento, enquanto a manutenção da cobertura verde está relacionada à disponibilidade hídrica acumulada. A vegetação também apresentou maior sensibilidade à falta de chuva, pois o NDVI diminuiu durante os períodos secos, mas não aumentou na mesma proporção sob volumes mais elevados de precipitação. Esses resultados mostram que os totais anuais de chuva, quando analisados isoladamente, não representam toda a relação entre a precipitação e a vegetação. A distribuição das chuvas ao longo dos meses e as condições antecedentes também devem ser consideradas. Nesse sentido, as séries temporais de NDVI podem auxiliar no acompanhamento da sazonalidade e dos efeitos das secas sobre a Caatinga. Estudos futuros podem incluir umidade do solo, temperatura, evapotranspiração e demanda evaporativa, além de observações de campo. Também seria útil testar outros índices de vegetação e diferentes métodos de suavização e de identificação das fases fenológicas. Essas análises ajudariam a compreender melhor as mudanças observadas após a seca e a influência de outros fatores ambientais.

Referências

ANDEREGG, W. R. L. et al. Pervasive drought legacies in forest ecosystems and their implications for carbon cycle models. Science, v. 349, n. 6247, p. 528–532, 2015. BRITO, S. S. B. et al. Frequency, duration and severity of drought in the Semiarid Northeast Brazil region. International Journal of Climatology, v. 38, n. 2, p. 517–529, 2018. CUNHA, A. P. M. A. et al. Monitoring vegetative drought dynamics in the Brazilian semiarid region. Agricultural and Forest Meteorology, v. 214–215, p. 494–505, 2015. DIDAN, K. MODIS/Terra Vegetation Indices 16-Day L3 Global 250m SIN Grid V061. Sioux Falls: NASA Land Processes Distributed Active Archive Center, 2021. Conjunto de dados. FUNK, C. et al. The Climate Hazards Infrared Precipitation with Stations: a new environmental record for monitoring extremes. Scientific Data, v. 2, n. 1, art. 150066, 2015. HE, L. et al. Multifaceted responses of vegetation to average and extreme climate change over global drylands. Science of the Total Environment, v. 858, art. 159942, 2023. IPCC. Climate change 2021: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2021. 2391 p. LIEBMANN, B. et al. Onset and end of the rainy season in South America in observations and the ECHAM 4.5 atmospheric general circulation model. Journal of Climate, v. 20, n. 10, p. 2037–2050, 2007. MARENGO, J. A. et al. Climatic characteristics of the 2010–2016 drought in the semiarid Northeast Brazil region. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 90, n. 2, supl. 1, p. 1973–1985, 2018. MARENGO, J. A.; BERNASCONI, M. Regional differences in aridity/drought conditions over Northeast Brazil: present state and future projections. Climatic Change, v. 129, n. 1–2, p. 103–115, 2015. MARQUES, T. V. et al. Environmental and biophysical controls of evapotranspiration from Seasonally Dry Tropical Forests (Caatinga) in the Brazilian Semiarid. Agricultural and Forest Meteorology, v. 287, art. 107957, 2020. MENDES, K. R. et al. Seasonal variation in net ecosystem CO_2 exchange of a Brazilian seasonally dry tropical forest. Scientific Reports, v. 10, n. 1, art. 9454, 2020. YAN, J. et al. Comparison of time-integrated NDVI and annual maximum NDVI for assessing grassland dynamics. Ecological Indicators, v. 136, art. 108611, 2022. ZENG, L. et al. A review of vegetation phenological metrics extraction using time-series, multispectral satellite data. Remote Sensing of Environment, v. 237, art. 111511, 2020.

Anexos



Figura 1- Mapa de localização da área de estudo



Figura 2 – Séries temporais e relações entre NDVI e precipitação



Figura 3 – Ciclo climatológico da vegetação e da chuva



Figura 4 – Anomalias anuais de precipitação



Tabela 1 – Anomalias médias de precipitação e NDVI



Figura 5 – Climatologias mensais do NDVI e da precipitação por período



Figura 6 – Climatologia suavizada do NDVI por período



Figura 7 – Dinâmica fenológica por período



Tabela 2 – Métricas fenológicas climatológicas

CÓDIGO: ET1394

AUTOR: IVO MIGUEL TARGINO BEZERRA

ORIENTADOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

TÍTULO: Estudo das propriedades físicas e aplicação de nanofolhas de óxidos e hydróxidos de metais de transição

Resumo

Este trabalho avaliou as alterações estruturais, morfológicas e eletroquímicas provocadas pela esfoliação de nanopartículas de CoO dopadas com 5% de Zn, buscando verificar a formação de nanofolhas e seu efeito na reação de evolução de oxigênio (OER). A análise por DRX indicou a manutenção da estrutura cristalina do CoO, enquanto a equação de Scherrer revelou redução do tamanho médio dos cristalitos de 3,92 para 2,57 nm. Entretanto, as imagens de MEV não apresentaram regiões lamelares suficientes para confirmar a formação de nanofolhas, sendo observadas estruturas fragmentadas e irregulares. Nas análises de OER, o material bulk apresentou menores potenciais e sobrepotenciais, enquanto a inclinação de Tafel diminuiu de 67,25 para 54,49 mV dec^{-1} após a esfoliação. A EIS mostrou aumento da resistência de transferência de carga de 54,45 para 99,82 Ω, e as curvas de CV apresentaram maior resposta para o bulk. Assim, a esfoliação promoveu redução estrutural, mas não confirmou a formação de nanofolhas nem resultou em melhoria global do desempenho eletroquímico.

Palavras-chave: Nanofolhas de CoO; Dopagem com Zn; Síntese top-down; Difração de raios

TITLE: Study of the physical properties and application of transition metal oxide and hydroxide nanosheets

Abstract

This work evaluated the structural, morphological, and electrochemical changes caused by the exfoliation of CoO nanoparticles doped with 5% Zn, investigating nanosheet formation and its effect on the oxygen evolution reaction (OER). XRD analysis indicated preservation of the CoO crystal structure, while the Scherrer equation showed a reduction in average crystallite size from 3.92 to 2.57 nm. However, SEM images did not show sufficient lamellar regions to confirm nanosheet formation, revealing mainly fragmented and irregular structures. In OER analyses, the bulk material presented lower potentials and overpotentials, while the Tafel slope decreased from 67.25 to 54.49 mV dec^{-1} after exfoliation. EIS showed an increase in charge-transfer resistance from 54.45 to 99.82 Ω, and CV curves presented a higher response for the bulk material. Therefore, exfoliation

promoted structural reduction but did not confirm nanosheet formation or provide an overall improvement in electrochemical performance.

Keywords: CoO nanosheets; Zn doping; Top-down synthesis; X-ray diffraction;

Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento da nanotecnologia tem impulsionado o interesse por materiais bidimensionais (2D), em especial por nanofolhas de óxidos de metais de transição. Esses materiais apresentam propriedades físicas e químicas distintas de seus correspondentes macroscópicos, em razão de sua elevada área superficial específica, reduzida espessura e elevada razão entre área e volume, tornando-os promissores para aplicações em armazenamento de energia, catálise, sensores, dispositivos eletrônicos e eletroquímicos.

Para chegar em estruturas onde estuda-se suas características e capacidades para aplicação, existe duas grandes categorias de métodos de produção de nanoestruturas, denominadas top-down e bottom-up, onde as top-down são sínteses no qual o material está previamente sintetizado e então é levado a processos físicos e químicos que serão os responsáveis de reduzir as dimensões e chegar em escalas nanométricas e as bottom-up são sínteses que visam a formação das nanoestruturas durante o procedimento, assim, por meio de controle experimentais é possível a formação de nanoestruturas com a morfologia e características esperadas. Dentre os óxidos de metais de transição, o óxido de cobalto (CoO) destaca-se por suas propriedades eletroquímicas, catalíticas e magnéticas, sendo investigado em aplicações como baterias de íons de lítio, baterias zinco-ar, supercapacitores e eletrocatalisadores. Quando estruturado na forma de nanofolhas, o CoO apresenta aumento da área superficial e maior disponibilidade de sítios ativos, características que podem contribuir para a melhoria de seu desempenho funcional. Uma das principais vantagens da obtenção de nanofolhas está na elevada área superficial específica e na maior exposição de sítios ativos, características que favorecem processos catalíticos e eletroquímicos. Além disso, a dopagem com metais de transição constitui uma estratégia amplamente empregada para modificar a estrutura cristalina e eletrônica desses materiais, permitindo ajustar suas propriedades físico-químicas de acordo com a aplicação desejada.

Nesse contexto, estudos recentes demonstraram que a dopagem do CoO com níquel promove uma sinergia entre os elementos, resultando em melhorias na condutividade elétrica, na atividade eletrocatalítica e na estabilidade estrutural. Esses resultados motivam a investigação de outros elementos dopantes capazes de produzir efeitos semelhantes. Entre eles, o zinco destaca-se por apresentar raio iônico compatível com o Co^{2+}, possibilitando sua incorporação à rede cristalina do CoO e, consequentemente, a modificação de suas propriedades estruturais e funcionais. Apesar dos avanços obtidos na síntese de nanofolhas de óxidos de metais de transição, estudos envolvendo nanofolhas de CoO dopadas com Zn ainda são escassos, especialmente aqueles obtidos por rotas de síntese do tipo top-down. A maior parte dos trabalhos disponíveis concentra-se em rotas bottom-up ou em outras morfologias, como nanopartículas e nanobastões, o que evidencia a necessidade de investigar métodos alternativos para a obtenção desse material e compreender a influência da dopagem por Zn sobre sua estrutura cristalina e propriedades.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo produzir nanofolhas de CoO dopadas com 5% de Zn por meio de uma rota de síntese top-down assistida por ultrassom, utilizando um sistema solvente de baixo custo. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de reação de evolução de oxigênio (OER), visando avaliar a influência do processo de síntese na estrutura cristalina, na morfologia e na atividade eletrocatalítica do material.

Metodologia

O método de esfoliação foi realizado por processos químicos e mecânicos. Inicialmente, o material em forma de nanopartícula, foi exposto a um meio solvente composto por uma solução com concentração de 50% de água e 50% de álcool etílico. Em seguida, o material permaneceu imerso nesta solução e foi submetido a um banho ultrassônico durante três horas, permanecendo posteriormente em repouso por uma hora. Após esse período, o sobrenadante foi coletado e encaminhado para centrifugação, processo no qual o pó foi separado do solvente. Por fim, o material obtido foi seco à temperatura ambiente.

Resultados e Discussões

A ideia central dessa pesquisa foi observar a estrutura morfológica de CoO-Zn5% onde seria esperado a redução de sua espessura e a mudança de morfologia de nanopartícula para nanofolha, porém, utilizando de difração de raio-x(DRX) para analisar a estrutura, a microscopia eletrônica de varredura(MEV) para compreensão morfológica e reação de evolução de oxigênio(OER) como aplicação eletroquímica será discutido os resultados dessa observação para então concluir se houve êxito em realizar essa mudança de estrutura sem a perda ou com melhoras em suas propriedades.

- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X:

Na análise de difração de raios X (DRX), foi avaliado previamente se a dopagem com Zn afetaria a manutenção da estrutura cristalina do CoO, logo, foi realizado uma análise da amostra precursora, na figura 1 o difratograma da amostra de nanopartícula de CoO dopada com 5% de Zn, onde os dados obtidos do difratograma dela foram analisados no software chamado MAUD, que é o software utilizado para análise/refinamento dos dados.

Os principais picos experimentais apresentam as posições características da estrutura cristalina do CoO, foram utilizados dados cristalográficos disponíveis no ICSD para servirem como referência de CoO, na figura 1, os dados experimentais estão com a nomenclatura Exp-CoO-Zn5% e os dados teóricos por T-CoO. O difratograma experimental apresenta concordância com as posições dos principais picos de difração do CoO, encontrados em aproximadamente 2θ = 36°, 42°, 61°, 73° e 77°, entretanto o alinhamento deles não é exato e as pequenas diferenças observadas entre as posições dos picos experimentais e teóricos podem estar associadas à incorporação do Zn na estrutura do CoO.[5]

Apesar das pequenas diferenças nas posições de certos picos, não foram observadas alterações que, dentro da análise realizada, indiquem a formação de uma nova fase cristalina. Com a manutenção da estrutura cristalina do material precursor, foi iniciado o processo de esfoliação, a fim de chegar na estrutura de uma nanofolha. Com a constatação anterior, a figura 2 apresenta a comparação dos difratogramas de DRX, no qual, a largura em meia altura e a posição dos picos, foram base para calcular o tamanho dos cristalitos pela equação de scherrer e assim para comparar os resultados foi montado a tabela 1:

Com o uso da Equação 1, foi então montada a tabela 1, na qual a redução no tamanho médio do cristalito aparenta ser compatível com as alterações provocadas pelo processo de esfoliação, assim, pode ser considerado um indicativo de que o processo de esfoliação provocou alterações nos domínios cristalinos do material. O cálculo foi baseado nos picos principais do DRX do Bulk CoO-Zn5%, assim, o tamanho médio dos cristalitos passou de 3,92 nm para 2,57 nm, representando uma redução de 1,35 nm. Um detalhe interessante é que com essa análise não foi possível constatar que as nanofolhas foram formadas, entretanto, a redução do tamanho médio dos cristalitos é notável para que entendimento sobre o que aconteceu com a amostra em uma síntese como essa. Não sendo possível confirmar a mudança por meio do DRX, leva a redução do tamanho médio dos cristalitos, onde pode ser investigado em estudos posteriores, utilizando técnicas complementares, a fim de compreender melhor as alterações provocadas pelo processo de esfoliação.

Outro ponto a ser comentado sobre o difratograma pós-esfoliação é a presença de ruído na difração feita, também foi observado o deslocamento de picos, a presença desses fatores juntamente com possíveis situações experimentais e instrumentais pode levar ao indício de uma possível alteração da estrutura do CoO-Zn que foi usado como material bulk. Isso deve ser levado em consideração para repensar e modificar o método usado em futuros estudos.

- ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra S-CoO-Zn5% apresenta sobre como ficou o CoO-Zn5% após o processo de esfoliação, utilizando das figuras 3, 4 e 5, observa-se que na imagem 1 a estrutura do material é irregular, rugosa e temos um corpo que é fragmentado possuindo áreas quebradiças, ou seja, uma superfície irregular que é possível observar diferentes níveis de superfícies, mesmo tendo a formação alongada e com aparência compactada. Assim, não apresentando áreas lamelares ou a formação de nanofolhas nítidas como em comparação com as morfologias reportadas na literatura para nanofolhas de CoO e $Co(OH)_2$, não foram identificadas nas imagens de MEV regiões que apresentassem uma morfologia claramente bidimensional, individualizada e compatível.

Na imagem 4 observa-se uma a superfície mais nítida da S-CoO-Zn5%, que leva a identificação de pequenos fragmentos que possuem formatos semelhantes a estruturas lamelares, entretanto, não é o suficiente para afirmar que sejam. Todavia, esse estado fragmentado apresenta resultados no qual os parâmetros empregados no processo de esfoliação podem ser investigados de maneira sistemática em trabalhos posteriores, especialmente o tempo de tratamento, a concentração do solvente e as condições de ultrassom, a fim de avaliar sua influência sobre a morfologia final.

Por fim, a imagem 3 reforça a interpretação apresentada nas imagens anteriores. A presença de aglomerados e regiões compactadas permanece evidente, sem que sejam identificadas áreas extensas de folhas individualizadas ou uma organização lamelar bem definida. A semelhança morfológica entre diferentes regiões analisadas sugere que a alteração promovida pelo tratamento não resultou em uma transformação morfológica suficientemente pronunciada para caracterizar a formação de nanofolhas.

Dessa maneira, os resultados de MEV são mais consistentes com uma modificação e fragmentação da estrutura do material de partida do que com uma esfoliação efetiva. Essa interpretação é compatível com a comparação com trabalhos nos quais a formação de estruturas bidimensionais de CoO e $Co(OH)_2$ é acompanhada por morfologias de folhas claramente identificáveis por técnicas de microscopia [4–7].

Além disso, estudos sobre materiais bidimensionais destacam a importância da obtenção de estruturas com espessura reduzida e características morfológicas próprias de sistemas lamelares [1–3]. No presente caso, como essas características não são claramente observadas nas imagens de MEV, não se deve utilizar as imagens isoladamente como evidência da formação de nanofolhas. Assim, os resultados indicam que o tratamento realizado na amostra S-CoO-Zn5% provavelmente promoveu uma redução, fragmentação ou desagregação parcial da estrutura, mas não apresentou evidências morfológicas suficientes para confirmar uma esfoliação bem-sucedida.

A ausência de regiões lamelares claramente definidas sugere que as condições utilizadas como tempo de tratamento, concentração do solvente e intensidade ou duração da sonicação podem não ter sido suficientes para promover a separação efetiva das estruturas. Nesse sentido, estudos posteriores poderiam avaliar condições de síntese mais intensas ou diferentes estratégias de esfoliação, buscando favorecer a obtenção de estruturas bidimensionais mais bem definidas, como aquelas reportadas para CoO e $Co(OH)_2$ na literatura [4–7].

- RESULTADOS ELETROQUÍMICOS :

Dentre as análises da reação de evolução de oxigênio (OER), a discussão será abordada por meio da comparação dos resultados obtidos antes e após o processo de esfoliação. Inicialmente, são analisadas as curvas de polarização, nas quais é apresentada a relação entre o potencial aplicado e a densidade de corrente. Observa-se que as curvas referentes aos materiais bulk e esfoliado apresentam comportamentos bastante semelhantes, porém o material bulk apresenta, em determinada faixa de densidade de corrente, um potencial ligeiramente menor em comparação ao material esfoliado, como pode ser observado pelo deslocamento das curvas apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Esse deslocamento, principalmente na região de maiores densidades de corrente, indica que o material bulk apresenta uma atividade eletrocatalítica ligeiramente superior à do material esfoliado nas condições avaliadas, uma vez que necessita de um potencial menor para atingir uma determinada densidade de corrente. Entretanto, a diferença observada entre as curvas é relativamente pequena, indicando que o processo de esfoliação não provocou uma alteração significativa no comportamento eletrocatalítico do material para a OER. Esse resultado difere parcialmente do observado em trabalhos envolvendo estruturas ultrafinas de CoO, nos quais a redução da espessura e o aumento da área

superficial resultaram em propriedades eletroquímicas superiores em relação ao material bulk, demonstrando o potencial da redução dimensional para melhorar o desempenho eletroquímico [5].

Na Figura 5, referente ao material bulk-CoO(Zn)-dop-Zn5%, observa-se que a sobrepotencial apresenta um aumento com a densidade de corrente, atingindo valores próximos de 340 mV para baixas densidades de corrente e aproximadamente 400 mV nas maiores densidades avaliadas. Para o material esfoliado, apresentado na Figura 6, observa-se um comportamento semelhante, porém com valores de sobrepotencial ligeiramente superiores aos observados para o material bulk. Nas densidades de corrente analisadas, o material esfoliado apresenta valores próximos de 355 mV nas menores densidades e aproximadamente 410 mV nas maiores densidades de corrente. Dessa forma, a comparação entre os dois gráficos indica que o processo de esfoliação provocou uma pequena elevação da sobrepotencial, sugerindo uma redução discreta do desempenho eletrocatalítico do material esfoliado em relação ao bulk. Esse resultado está de acordo com o comportamento observado nas curvas de polarização, nas quais o material bulk apresentou um potencial ligeiramente inferior ao material esfoliado para uma mesma região de densidade de corrente.

Assim, tanto as curvas de polarização quanto os valores de sobrepotencial apontam para uma diferença relativamente pequena entre os dois materiais, indicando que, nas condições avaliadas, a esfoliação não resultou em uma melhoria significativa da atividade eletrocatalítica para a OER. Dentre as análises de reação de evolução de oxigênio (OER), a discussão pode ser complementada pela análise das curvas de Tafel, obtidas a partir das curvas de polarização das amostras bulk e esfoliadas. A partir da relação entre o potencial e o logaritmo da densidade de corrente, foi possível determinar as inclinações de Tafel para os dois materiais. Para a amostra bulk, apresentada na figura 5, foi obtido um valor de 67,25 mV dec^{-1}, enquanto para a amostra esfoliada, apresentada na figura 6, o valor encontrado foi de 54,49 mV dec^{-1}. A comparação entre os valores demonstra uma redução da inclinação de Tafel após o processo de esfoliação, indicando uma resposta cinética mais favorável para a reação de evolução de oxigênio.

Essa redução significa que a amostra esfoliada necessita de uma menor variação de potencial para promover o aumento da densidade de corrente, quando comparada ao material bulk. Esse comportamento pode estar relacionado à redução dimensional do material, que pode favorecer a exposição de regiões superficiais e sítios ativos, contribuindo para uma alteração das propriedades eletroquímicas. O resultado apresenta concordância com trabalhos realizados com estruturas ultrafinas de CoO, nos quais a redução da espessura do material apresentou influência positiva sobre suas propriedades eletroquímicas, demonstrando o potencial de estruturas de menor dimensão para melhorar o desempenho em aplicações eletrocatalíticas [5].

Entretanto, quando comparado às curvas de polarização, observa-se que o material esfoliado não apresentou uma melhora em todos os parâmetros avaliados, uma vez que o bulk apresentou um potencial ligeiramente menor em determinadas regiões de densidade de corrente. Dessa forma, os resultados das curvas de Tafel indicam uma melhora no comportamento cinético da OER após a esfoliação, embora essa melhora não tenha sido acompanhada por uma redução do potencial observado nas curvas de polarização. Dentre as análises eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foram avaliados os diagramas de Nyquist das amostras bulk-CoO(Zn)-dop-Zn5% e s-CoO(Zn)-

dop-Zn5%, juntamente com os ajustes realizados utilizando o circuito equivalente Rs - [Rct || CPEdl]. Os pontos experimentais apresentam comportamento compatível com o circuito equivalente empregado, como pode ser observado pela proximidade entre os pontos experimentais e a curva de ajuste. Para a amostra bulk-CoO(Zn)-dop-Zn5%, apresentada no primeiro gráfico, o ajuste forneceu um valor de Rs = 2,125 , Rct =54,45 . O valor de Rs está relacionado à resistência ôhmica do sistema, enquanto Rct está associado à resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. O ajuste apresentou ainda Q = 0,1681 Ssn e n=0,8195, indicando um comportamento capacitivo não ideal representado pelo elemento de fase constante (CPE).

Para a amostra s-CoO(Zn)-dop-Zn5%, apresentada no segundo gráfico, foram obtidos Rs=2,046 Ω e Rct=99,82 Ω, além de Q=0,1056 Ssne n=0,8694. Comparando os dois materiais, observa-se que os valores de Rs são bastante próximos, indicando que a resistência ôhmica do sistema sofreu pouca alteração após o processo de esfoliação. Entretanto, a resistência de transferência de carga apresentou um aumento significativo, passando de 54,45 Ω para 99,82 Ω. Esse aumento de Rct indica que, nas condições utilizadas para a análise de impedância, a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito tornou-se mais resistiva para a amostra esfoliada. Assim, diferentemente do comportamento observado nas curvas de Tafel, nas quais a amostra esfoliada apresentou uma menor inclinação, a análise por EIS não indica uma melhoria na transferência de carga após a esfoliação. Esse resultado demonstra que a alteração estrutural promovida pelo processo de esfoliação influencia de maneira diferente os parâmetros eletroquímicos avaliados.

De maneira geral, os diagramas de Nyquist mostram que ambas as amostras apresentam boa correspondência entre os dados experimentais e o circuito equivalente utilizado. A amostra bulk apresenta menor resistência à transferência de carga, enquanto a amostra esfoliada apresenta maior Rct. Portanto, considerando especificamente os resultados de EIS, o processo de esfoliação não favoreceu a transferência de carga, apesar da redução observada na inclinação de Tafel. Essa diferença reforça a importância de analisar conjuntamente os diferentes parâmetros eletroquímicos para avaliar o efeito da esfoliação sobre o desempenho do material. As curvas de voltametria cíclica (CV) também foram utilizadas para comparar o comportamento eletroquímico do material antes e após o processo de esfoliação.

Nas Figuras 11 e 12, são apresentadas as curvas de CV do material bulk e do material esfoliado, respectivamente, obtidas em diferentes velocidades de varredura, entre 5 e 200 mV. Observa-se que, para as diferentes velocidades de varredura, o material bulk apresenta valores de densidade de corrente superiores aos observados para o material esfoliado, sendo essa diferença mais evidente nas maiores velocidades de varredura. Para a velocidade de 200 mV, por exemplo, o bulk apresenta correntes próximas de ±4 mA/cm², enquanto o material esfoliado apresenta valores próximos de ±3 mA/cm². Além disso, a maior área delimitada pelas curvas do bulk indica uma maior resposta eletroquímica nas condições avaliadas.

O aumento da corrente com a velocidade de varredura é esperado para materiais eletroquimicamente ativos, uma vez que maiores velocidades de varredura favorecem uma resposta de corrente mais elevada. Entretanto, a comparação entre as amostras demonstra que o processo de esfoliação realizado neste trabalho não proporcionou um aumento da resposta eletroquímica do CoO(Zn)-dop-Zn5%. Pelo contrário, o material

esfoliado apresentou menores densidades de corrente em praticamente todas as velocidades de varredura analisadas. Esse comportamento pode estar relacionado à redução da quantidade de material efetivamente em contato com o eletrólito, à alteração da conectividade entre as partículas ou à formação de estruturas que, embora apresentem redução dimensional, não necessariamente proporcionam maior área eletroquimicamente ativa. Esse resultado é particularmente relevante quando comparado aos trabalhos desenvolvidos com estruturas ultrafinas de CoO, nos quais a redução dimensional foi associada à exposição de uma maior quantidade de sítios ativos e à melhoria das propriedades eletroquímicas do material [5].

No presente caso, entretanto, a redução da resposta observada nas curvas de CV indica que a esfoliação não produziu o mesmo efeito de aumento do desempenho eletroquímico relatado na literatura. Considerando também os resultados obtidos por MEV, nos quais não foram identificadas regiões lamelares suficientemente definidas para caracterizar a formação de nanofolhas, é possível associar esse comportamento à ocorrência de uma redução ou fragmentação parcial da estrutura, em vez da formação efetiva de uma estrutura ultrafina e lamelar. Dessa forma, os resultados de CV reforçam a interpretação de que o processo de esfoliação utilizado não foi suficiente para promover uma melhoria das propriedades eletroquímicas do material, sendo necessários ajustes nas condições de síntese e esfoliação para favorecer a obtenção de estruturas ultrafinas com maior área eletroquimicamente ativa [4,5].

Conclusão

Diante dos resultados obtidos, foi possível avaliar as alterações estruturais, morfológicas e eletroquímicas provocadas pelo processo de esfoliação no CoO dopado com 5% de Zn. A análise por difração de raios X (DRX) mostrou concordância dos principais picos experimentais com as posições características do CoO, utilizando dados cristalográficos do ICSD como referência. Apesar de pequenas diferenças entre as posições experimentais e teóricas, não foram observadas alterações que indicassem a formação de uma nova fase cristalina. Após a esfoliação, entretanto, foram observados deslocamentos de picos e maior presença de ruído no difratograma.

A aplicação da equação de Scherrer aos principais picos indicou uma redução do tamanho médio dos cristalitos de 3,92 para 2,57 nm, correspondendo a uma redução de 1,35 nm. Esse resultado evidencia alterações nos domínios cristalinos do material após o tratamento. Entretanto, essa redução não pode ser considerada, isoladamente, uma comprovação da formação de nanofolhas, pois o tamanho de cristalito não corresponde necessariamente à espessura física de uma estrutura bidimensional. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) reforçou essa interpretação, uma vez que foram observadas estruturas predominantemente fragmentadas, irregulares e aglomeradas, sem regiões lamelares suficientemente definidas para confirmar a formação de nanofolhas. Dessa forma, os resultados indicam que o processo utilizado promoveu principalmente uma redução e fragmentação da estrutura, não alcançando de forma clara a morfologia bidimensional esperada. Esse comportamento difere parcialmente de estudos envolvendo estruturas ultrafinas de CoO, nos quais a redução dimensional foi associada a melhorias nas propriedades eletroquímicas [5,6].

Nas análises de OER, o material bulk apresentou, de maneira geral, menores potenciais e

sobrepotenciais em determinadas regiões de densidade de corrente, indicando uma pequena vantagem no desempenho eletrocatalítico. Entretanto, as curvas de Tafel apresentaram uma redução da inclinação de 67,25 mV dec^{-1} para o bulk para 54,49 mV dec^{-1} no material esfoliado, indicando uma possível melhora na cinética da reação após o tratamento. Por outro lado, a análise de EIS mostrou aumento da resistência de transferência de carga de 54,45 para 99,82 Ω, indicando maior dificuldade de transferência de carga no material esfoliado. As curvas de voltametria cíclica também apresentaram maior resposta de corrente para o bulk. Assim, embora o material esfoliado tenha apresentado uma melhora no parâmetro cinético obtido pela análise de Tafel, os demais resultados eletroquímicos não indicaram uma melhoria global do desempenho.

Portanto, conclui-se que a esfoliação foi capaz de provocar alterações estruturais e redução do tamanho dos cristalitos, mas não foi suficiente para confirmar a formação de nanofolhas de CoO-Zn5%. Além disso, a redução dimensional não resuresultou em uma melhoria global das propriedades.

Referências

[1] RADISAVLJEVIC, B.; WHITWICK, M. B.; KIS, A. Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS_2. ACS Nano, v. 5, n. 12, p. 9934–9938, 2011. DOI: 10.1021/nn203715c.
[2] LI, H.; YIN, Z.; HE, Q.; LI, H.; HUANG, X.; LU, G.; FAM, D. W. H.; TOK, A. I. Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, H. Fabrication of Single- and Multilayer MoS_2 Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature. Small, v. 8, n. 1, p. 63–67, 2012. DOI: 10.1002/smll.201101016.
[3] AYARI, A.; COBAS, E.; OGUNDADEGBE, O.; FUHRER, M. S. Realization and Electrical Characterization of Ultrathin Crystals of Layered Transition-Metal Dichalcogenides. Journal of Applied Physics, v. 101, n. 1, 014507, 2007. DOI: 10.1063/1.2407388.
[4] WANG, L.; LIN, C.; ZHANG, F.; JIN, J. Phase Transformation Guided Single-Layer β-$Co(OH)_2$ Nanosheets for Pseudocapacitive Electrodes. ACS Nano, v. 8, n. 4, p. 3724–3734, 2014. DOI: 10.1021/nn500386u.
[5] WANG, F.; YU, Y.; YIN, X.; TIAN, P.; WANG, X. Wafer-Scale Synthesis of Ultrathin CoO Nanosheets with Enhanced Electrochemical Catalytic Properties. Journal of Materials Chemistry A, v. 5, p. 9060–9067, 2017. DOI: 10.1039/C7TA01857F.
[6] WANG, L.-H.; TENG, X.-L.; QIN, Y.-F.; LI, Q. High Electrochemical Performance and Structural Stability of CoO Nanosheets/CoO Film as Self-Supported Anodes for Lithium-Ion Batteries. Ceramics International, v. 47, n. 4, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.160.
[7] REN, X.; REN, L.; HU, Y.; SUN, H.; HAN, X.; XU, C.; CHEN, H. Ultrasound-Assisted Synthesis of $Co(OH)_2$ Nanoflowers and Nanosheets as Battery-Type Cathode for High-Performance Supercapacitors. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 703, artigo 135395, 2024.
[8] LV, J.; SUN, H.; LI, C.; CAO, Y.; LIU, J. Synthesis-Route-Regulated Structural and Electronic Evolution of Fe-Doped Co_3O_4 toward Enhanced Oxygen Evolution Reaction. RSC Advances, v. 16, p. 11284–11293, 2026. DOI: 10.1039/D6RA00553E.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Equação 1



Tabela 1



Figura 3



Figura 4



Figura 5



Figura 6



Figura 7



Figura 8



Figura 9



Figura 10



Figura 11



Figura 12



Imagem 1



Imagem 2



Imagem 3

CÓDIGO: ET1404

AUTOR: ANDREZA RAISSA DE ALMEIDA PEREIRA

ORIENTADOR: HELENICE VITAL

TÍTULO: Mapeamento geológico e geofísico da margem equatorial brasileira, adjacente ao Platô do Rio Grande do Norte Setor Leste do RN

Resumo

A Margem Equatorial Brasileira representa uma das principais províncias geológicas da plataforma continental do Atlântico Sul, com grande relevância científica e estratégica no contexto da Amazônia Azul. Este estudo teve como objetivo o processamento e interpretação de dados geofísicos no setor adjacente ao Platô do Rio Grande do Norte. A pesquisa envolveu o uso de sísmica de alta resolução (perfilador de subfundo), para caracterizar feições sedimentares e estruturas internas presentes. O processamento foi realizado em softwares específicos, incluindo correções de navegação e aplicação de filtros, permitindo a identificação de sismofácies, padrões de empilhamento e superfícies erosivas. Os resultados preliminares apontam para padrões concordantes de empilhamento sedimentar, refletores subparalelos de alta continuidade, associados a ambientes de baixa energia, além da presença de paleocanais incisos que indicam episódios erosivos e variações no regime hidrodinâmico local. Dessa forma, a pesquisa contribui para o entendimento da evolução deposicional e da dinâmica sedimentar do Platô Potiguar, alinhando-se aos objetivos globais da Agenda 2030 (com ênfase ao ODS 14 – Vida na Água), ao promover conhecimento aplicado ao uso sustentável do ambiente marinho.

Palavras-chave: sísmica de alta resolução; platô submarino; margem equatorial;

TITLE: The geological and geophysical mapping of the Brazilian equatorial margin, adjacent to the Rio Grande do Norte Plateau.

Abstract

The Brazilian Equatorial Margin represents one of the main geological provinces of the South Atlantic continental shelf, with significant scientific and strategic relevance in the context of the “Amazônia Azul” (Blue Amazon). As part of the Amazon BlueNetwork, this study aimed to process and interpret geophysical data in the sector adjacent to the Rio Grande do Norte Plateau. The research involves the use of high-resolution seismic data (sub-bottom profiler) to characterize sedimentary features and internal structures. Data processing was carried out

with specific software,including navigation corrections and filter applications, enabling the identification of seismic facies, stacking patterns, and erosional surfaces. Preliminary results indicate concordant patterns of sedimentary stacking, subparallel high-continuity reflectors associated with low-energy environments, as well as the presence of incisedpaleochannels that suggest erosional episodes and variations in the localhydrodynamic regime. Thus, this research contributes to understanding depositional evolution and sedimentary dynamics of the Potiguar Plateau, aligning with the global objectives of the 2030 Agenda (SDG 14 – Life Below Water) by promoting knowledge applied to the sustainable use of the marine environment

Keywords: high-resolution seismic; submarine plateau; equatorial margin

Introdução

A exploração e o monitoramento dos ambientes oceânicos têm adquirido crescente relevância científica no Brasil, impulsionados pela dimensão e pelas riquezas estratégicas da Amazônia Azul. Nesse contexto, a Rede Amazônia Azul RN consolida-se como uma iniciativa multidisciplinar voltada à integração de pesquisas e ao emprego de tecnologias inovadoras no mapeamento marinho do Rio Grande do Norte. Alinhada ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 14 (ODS 14) da Agenda 2030 da ONU, às diretrizes da Década da Ciência Oceânica e aos programas do MCTI, a rede busca ampliar o conhecimento sobre a margem continental para subsidiar a gestão sustentável dos recursos marinhos. No campo das geociências, a Margem Equatorial Brasileira destaca-se como uma província complexa, cuja evolução geotectônica e sucessão sedimentar regressiva desde o Cretáceo Superior ao Holoceno controlaram a deposição em ambientes águas rasas e profundas (Cunha et al., 2021), originando feições estratégicas como o Platô do Rio Grande do Norte e o Alto de Touros. Para investigar a arquitetura sismoestratigráfica e a distribuição de sismofácies rasas desses setores de bacia profunda e áreas limítrofes, a geofísica de alta resolução por perfilador de subfundo (sub-bottom profiler) é fundamental (Fonseca et al., 2020). Contudo, a interpretação sismoestratigráfica dessa classe de dados legados impõe desafios metodológicos, como a ambiguidade na diferenciação entre estruturas erosivas (como paleocanais e feições geradas por correntes de fundo) e as restrições de cobertura espacial. Assim, este estudo apresenta uma caracterização sismoestratigráfica preliminar e de referência do setor adjacente ao Platô Potiguar, visando mapear padrões de empilhamento e superfícies erosivas sob uma perspectiva de hipóteses interpretativas alternativas, estabelecendo diagnósticos essenciais e indicando diretrizes para futuras integrações com dados de amostragem direta na margem continental.

Metodologia

As atividades desenvolvidas neste estudo foram estruturadas em cinco etapas integradas, abrangendo desde a compilação de dados legados até a

sistematização final para divulgação científica. Inicialmente, realizou-se a revisão bibliográfica focada nos processos deposicionais da Margem Equatorial Brasileira, na arquitetura estratigráfica do Platô do Rio Grande do Norte e na aplicação da sísmica de reflexão de alta resolução (sub-bottom profiler) em ambientes de talude e bacia profunda. Foram consultados artigos científicos, relatórios técnicos, teses e cartas batimétricas regionais para fundamentar o arcabouço geológico e geotectônico da área. A base de dados geofísicos empregada é proveniente de campanhas oceanográficas prévias executadas a bordo de embarcações de pesquisa, como o Navio Hidroceanográfico da Marinha do Brasil, cujo controle de navegação e aquisição original em tempo real foi realizado via software Hypack. O processamento e a análise dos dados sismográficos legados em formato nativo (SEG-Y) foram desenvolvidos no Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha (GGEMMA/UFRN). Nessa etapa, as coordenadas ao longo das linhas foram ajustadas e georreferenciadas em ambiente SIG com o auxílio do software QGIS. O tratamento do sinal acústico no software SonarWiz envolveu a aplicação de correções de ganho adaptativo (Empirical Gain Normalization – EGN e Time-Varying Gain – TVG), filtragem de ruídos de alta e baixa frequência e eliminação de interferências da coluna d'água e reflexões múltiplas, otimizando a nitidez dos refletores rasos. A interpretação sismoestratigráfica foi executada no software Paleoscan, aplicando-se os conceitos da estratigrafia de sequências adaptados à sísmica de alta resolução. As unidades acústicas foram categorizadas de acordo com a amplitude, continuidade lateral, frequência e geometria dos refletores, mapeando-se sismofácies, superfícies de truncamento erosivo e feições incisas em formato de calha. Diante do caráter preliminar dos dados e das restrições de cobertura espacial, as feições mapeadas como potenciais paleocanais ou estruturas geradas por correntes de fundo foram interpretadas sob a perspectiva de hipóteses deposicionais alternativas.

Resultados e Discussões

A seção sísmica de alta resolução obtida na margem leste do Platô do Rio Grande do Norte permitiu identificar a arquitetura estratigráfica rasa da área. Dessa forma, durante o fluxo de processamento no software SonarWiz, a aplicação de atributos acústicos específicos foi determinante para a otimização da imagem. O ajuste de Time Varying Gain (Enable Auto TVG) compensou a atenuação do sinal com o aumento da lâmina d'água e do tempo de percurso, realçando os refletores mais profundos; a técnica de stacking (Enable Stacking) promoveu o empilhamento e a média dos disparos acústicos, mitigando o ruído randômico e elevando a razão sinal-ruído; por fim, a aplicação do Static Gain Scalar homogeneizou a intensidade do sinal ao longo de toda a seção, permitindo a comparação direta da amplitude acústica entre os diferentes níveis estratigráficos e evidenciando a geometria interna do pacote sedimentar. Esse tratamento acústico viabilizou o reconhecimento do pacote raso em três unidades sismostratigráficas principais. A camada superior, situada entre 100 e 120 metros de profundidade, é caracterizada por refletores sub paralelos a concordantes, de alta continuidade lateral e elevada amplitude acústica, padrão

que sugere deposição em ambiente marinho de baixa energia e predomínio de sedimentos finos, interpretados como depósitos de plataforma externa e transição para o talude associados a tratos de sistemas de mar alto. Subjacente a esta, a camada intermediária, desenvolvida entre 120 e 140 metros, apresenta refletores inclinados com padrão progradacional e boa continuidade lateral, indicando o avanço do prisma sedimentar sobre o platô em resposta ao maior aporte clástico durante fases regressivas do nível relativo do mar. Por fim, a unidade basal, identificada abaixo dos 140 metros de profundidade, destaca-se por uma morfologia em calha preenchida por refletores acusticamente caóticos e descontínuos, denotando deposição sob regime hidrodinâmico instável de alta energia. Embora primariamente interpretada como um paleocanal inciso escavado por correntes concentradas durante rebaixamentos eustáticos, considera-se como hipótese alternativa a atuação de correntes de fundo (bottom currents) ou processos gravitacionais na gênese dessa feição erosiva. Em síntese, o perfil revela uma arquitetura deposicional composta por depósitos de mar alto, pacotes progradacionais regressivos e incisões erosivas basalmente preenchidas, estabelecendo um diagnóstico de referência (baseline) para o Platô Potiguar e definindo alvos para validação por amostragem direta.

Conclusão

A investigação geofísica realizada no Platô do Rio Grande do Norte cumpriu o objetivo de mapear a arquitetura estratigráfica rasa e estabelecer uma base de referência para o setor da Margem Equatorial Brasileira. Ao processar e interpretar os dados de perfilador de subfundo, a pesquisa atendeu à proposta metodológica de discriminar a cobertura sedimentar rasa, permitindo a reconstrução dos eventos deposicionais e erosivos que moldaram o Platô Potiguar. A integração dos dados revelou uma clara ciclicidade nas condições de deposição e energia hidrodinâmica ao longo do tempo geológico. O pacote basal, caracterizado por incisões erosivas e preenchimento caótico, registra episódios de alta energia e retrabalhamento associados a variações eustáticas do nível do mar ou ao retrabalhamento por correntes de fundo. Sobre essa estrutura, a sucessão de fácies progradacionais intermediárias e a cobertura superior de refletores subparalelos marcam a transição para regimes de mar alto e estabilidade marinha de baixa energia, refletindo a evolução deposicional típica de plataforma externa e talude da bacia.Ao associar a análise sísmica às diretrizes da Rede Amazônia Azul RN e ao ODS 14 da Agenda 2030, este estudo entrega um diagnóstico técnico indispensável para o conhecimento geofísico da margem continental. Diante do caráter preliminar dos dados legados, o objetivo de mapear feições rasas é concluído com sucesso ao definir os alvos prioritários, especificamente a calha erosiva basal, para futuras etapas de amostragem sedimentológica direta e testemunhagem, etapa fundamental para a calibração final dos modelos de fácies marinhos.

Referências

BILLUPS, K.; EICHLER, P. P. B.; RAVELO, C.; SILVA, L. L. N.; VITAL, H.; GOMES, M. P. Stable isotopic variability in individual benthic foraminifera from the continental shelf of tropical Brazil. Journal of Foraminiferal Research, v. 52, p. 212-228, 2022.

CUNHA, J. A. O.; CÓRDOBA, V. C.; SOARES, U. M.; SOUSA, D. C.; VITAL, H. Evolution of shallow and deep-water deposits included in the regressive drift succession of the Potiguar Basin (Brazilian Equatorial Margin) during the Late Cretaceous to Holocene. Journal of South American Earth Sciences, v. 110, p. 103420, 2021.

DAMASCENO, Ú. M.; CINTRA, M. M.; GOMES, M. P.; VITAL, H. Interactions between the North Brazilian Undercurrent (NBUC) and the Southwest Atlantic Margin. Implications for Brazilian shelf-edge systems. Regional Studies in Marine Science, v. 54, p. 102486, 2022.

FONSECA, J. C. L. G.; VITAL, H.; PEREZ, Y. A. R.; CASTRO, D. L.; AQUINO DA SILVA, A. G.; GOMES, M. P. Seismic stratigraphy of a deep water basin in the Brazilian equatorial margin: the eastern portion of Potiguar Basin and Touros High. Geo-Marine Letters, v. 40, p. 977-988, 2020.

FRAZÃO, E. P.; TABOSA, W. F.; SILVEIRA, I. M. A modern high-energy siliciclastic–carbonate platform: continental shelf adjacent to northern Rio Grande do Norte State, Northeastern Brazil. In: HAMPSON, J. G.; STEEL, R.; BURGESS, P. M.; DALRYMPLE, R. W. (ed.). Recent Advances in Models of Siliciclastic Shallow-Marine Stratigraphy. Tulsa: SEPM, 2008. p. 177–190. (SEPM Special Publication, 90). ISBN 978-1-56576-131-5.

GOMES, M. P.; VITAL, H.; MACEDO, J. W. P. Fluxo de processamento aplicado a dados de sísmica de alta resolução em ambiente de plataforma continental. Exemplo: Macau-RN. Revista Brasileira de Geofísica, v. 29, n. 1, p. 173-186, 2011.

JOVANE, L.; FIGUEIREDO, J. J. P.; ALVES, D. P. V.; IACOPINI, D.; GIORGIONI, M.; VANNUCCHI, P.; MOURA, D. S.; BEZERRA, F. H. R.; VITAL, H.; RIOS, I. L. A.; MOLINA, E. C. Seismostratigraphy of the Ceará Plateau: clues to decipher the Cenozoic evolution of Brazilian Equatorial Margin. Frontiers in Earth Science, v. 4, p. 90, 2016.

TAVARES, A. C.; DE CASTRO, D. L.; BEZERRA, F. H. R.; OLIVEIRA, D. C.; VANNUCCHI, P.; IACOPINI, D.; JOVANE, L.; VITAL, H. The Romanche fracture zone influences the segmentation of the equatorial margin of Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 103, p. 102738, 2020.

TAVARES, A. C.; DE CASTRO, D. L.; CLAUSEN, O. R.; BEZERRA, F. H. R.; SOUSA, M. O. L.; GOMES, M. P.; VITAL, H.; DE OLIVEIRA, D. C. Continental-scale structural heritage from rift extension to postrift inversion: implications for the central Brazilian Equatorial Margin evolution. Tectonophysics, v. 837, p. 229446, 2022.

VASCONCELOS, D. L.; BEZERRA, F. H. R.; CLAUSEN, O. R.; MEDEIROS, W. E.; DE CASTRO, D. L.; VITAL, H.; BARBOSA, J. A. Influence of Precambrian shear

zones on the formation of oceanic fracture zones along the continental margin of Brazil. Marine and Petroleum Geology, v. 101, p. 322-333, 2019.

VERONEZ JÚNIOR, P.; BASTOS, A. C.; PIZZIN, B. F.; GAVA, R. D.; QUARESMA, V. S.; SILVA, C. G. Sonar de varredura lateral e sísmica de alta resolução aplicados no estudo de ecofácies na Baía de Vitória – ES. Revista Brasileira de Geofísica, v. 27, n. 3, p. 441-455, set. 2009.

VITAL, H. The North and Northeast Brazilian Tropical Shelves. Geological Society, London, Memoirs, v. 41, p. 35-46, 2014.

VITAL, H.; GOMES, M. P.; TABOSA, W. F.; FRAZÃO, E. P.; SANTOS, C. L. A.; PLÁCIDO JUNIOR, J. S. Characterization of the Brazilian continental shelf adjacent to Rio Grande do Norte State, NE Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v. 58, sp. issue IGCP526, p. 43-54, 2010.

W.; STRASSER, A.; TUCKER, M. Sequence stratigraphy: methodology and nomenclature. Newsletters on Stratigraphy, v. 44, n. 3, p. 73-245, 2011. (Nota: Checar a autoria no original, provável CATUNEANU, O. et al.)

CÓDIGO: ET1434

AUTOR: INGRID RAYANE MORAIS DO NASCIMENTO

COAUTOR: JOEMIL OLIVEIRA DE DEUS JUNIOR

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Valorização de Resíduos Agroindustriais para o Desenvolvimento de Bioadsorventes no Tratamento de Efluentes

Resumo

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como materiais adsorventes constitui uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas e a valorização de resíduos. Nesse contexto,este estudo avaliou o potencial da casca de ovo de galinha como bioadsorvente na remoção de azul de metileno de solução aquosa. O material foi submetido à lavagem,secagem,trituração e classificação granulométrica,sendo utilizada a fração com granulometria inferior a 149 µm. Posteriormente, foi aplicado um planejamento experimental Box–Behnken,considerando temperatura de calcinação, tempo de contato e massa de bioadsorvente, sendo a temperatura a única variável com efeito significativo sobre a remoção. Entre as condições avaliadas,700 °C apresentou a maior eficiência. Posteriormente, as amostras de casca de ovo in natura (BCO) e calcinada a 700 °C (BCO700) foram avaliadas quanto ao efeito do tempo de contato e à cinética de adsorção. Após 5 minutos,o BCO apresentou remoção de 62,60%, enquanto o BCO700 apresentou 46,31%. As maiores remoções foram de 65,83% para o BCO, em 120 minutos, e de 59,66% para o BCO700, em 90 minutos.O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos para ambas as amostras.Os resultados demonstram o potencial da casca de ovo,especialmente em sua forma in natura, como bioadsorvente de baixo custo para a remoção de azul de metileno, contribuindo para o aproveitamento de resíduos agroindustriais e para estratégias de tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: Casca de ovo; Azul de metileno; Bioadsorvente; Adsorção.

TITLE: Valorization of Agro-industrial Wastes for the Development of Biosorbents for Wastewater Treatment

Abstract

The use of agro-industrial residues as adsorbent materials represents an alternative for the treatment of contaminated water and the valorization of waste. In this context, this study evaluated the potential of chicken eggshell as a bioadsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution. The material was subjected to washing, drying, crushing, and

particle-size classification, using the fraction with a particle size smaller than 149 µm. Subsequently, a Box–Behnken experimental design was applied, considering calcination temperature, contact time, and bioadsorbent mass, with temperature being the only variable that had a significant effect on removal. Among the evaluated conditions, 700 °C presented the highest removal efficiency. Subsequently, raw eggshell (BCO) and eggshell calcined at 700 °C (BCO700) were evaluated regarding the effect of contact time and adsorption kinetics. After 5 minutes, BCO showed a removal of 62.60%, while BCO700 showed 46.31%. The highest removal efficiencies were 65.83% for BCO at 120 minutes and 59.66% for BCO700 at 90 minutes. The pseudo-second-order model provided the best fit to the kinetic data for both samples. The results demonstrate the potential of eggshell, particularly in its raw form, as a low-cost bioadsorbent for methylene blue removal, contributing to the valorization of agro-industrial residues and to strategies for the treatment of contaminated water.

Keywords: Eggshell; Methylene blue; Biosorbent; Adsorption.

Introdução

A intensificação das atividades industriais tem ampliado a geração de efluentes, constituindo um desafio ambiental devido à complexidade de sua composição (Li et al., 2024). Esses efluentes podem conter compostos potencialmente nocivos ao ambiente e representar riscos toxicológicos e ambientais quando dispostos sem tratamento adequado (Hernández-Tenorio, 2023). O descarte inadequado pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos e afetar organismos aquáticos. Entre os contaminantes, destacam-se os corantes sintéticos, cuja presença pode reduzir a penetração da luz e interferir nos processos fotossintéticos, além de estar associada a efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (Lin et al., 2023; Akl; Serage, 2024). Sua elevada estabilidade dificulta a remoção por métodos convencionais, reforçando a necessidade de estratégias eficientes (Lin et al., 2023; Akl; Serage, 2024). Dentre esses contaminantes, destaca-se o azul de metileno (AM), corante catiônico da classe das tiazinas, cuja estrutura molecular apresenta um sistema heterocíclico contendo átomos de enxofre e nitrogênio (Bollinger et al., 2025). Essas características conferem elevada estabilidade química e intensa coloração ao composto, favorecendo sua aplicação, especialmente na indústria têxtil (Bollinger et al., 2025). Para reduzir sua concentração em águas e efluentes contaminados, podem ser empregados processos de oxidação-redução, coagulação química, filtração por membranas e adsorção (Akl; Serage, 2024). A adsorção destaca-se pela simplicidade operacional e versatilidade (Lin et al., 2023; Akl; Serage, 2024). Nesse contexto, o emprego de biomassas residuais permite reduzir o uso de adsorventes comerciais, como o carvão ativado, promover o aproveitamento de resíduos e reduzir os custos do tratamento (Zonato et al., 2022; Lin et al., 2023). Dentre essas biomassas, destaca-se a casca de ovo, subproduto gerado em grandes quantidades na cadeia de produção de ovos. Em 2018, a produção mundial alcançou aproximadamente 78 milhões de toneladas, associada à geração de cerca de 8,58 milhões de toneladas de cascas (Waheed et al., 2020). Sua composição predominantemente mineral e rica em carbonato de cálcio confere potencial de valorização em aplicações como agricultura, produção de biomateriais e remediação ambiental (Iftikhar et al., 2024). Além disso, estudos recentes demonstram seu potencial como adsorvente na remoção de contaminantes, incluindo corantes industriais (Fersi et al., 2026). Dessa forma, a casca de ovo apresenta-se como alternativa promissora e de baixo custo, associando o reaproveitamento de um subproduto

abundante ao tratamento de águas e efluentes, em alinhamento aos princípios da economia circular e do uso sustentável de recursos. Em estudos de adsorção, a otimização das condições experimentais é essencial para maximizar a eficiência do processo. O Box–Behnken (BBD) permite avaliar diferentes fatores e suas interações, reduzindo o número de experimentos e possibilitando identificar condições favoráveis ao processo (Bouzid et al., 2024). Sua aplicação neste trabalho permitiu avaliar o efeito das temperaturas de calcinação da casca de ovo sobre a remoção do azul de metileno e identificar a amostra com melhor desempenho para as etapas posteriores. Nesse cenário, o presente trabalho propõe avaliar a utilização da casca de ovo como bioadsorvente na remoção de azul de metileno em solução aquosa. Para isso, será investigada a influência do tempo de contato na eficiência de remoção, seguida do ajuste dos dados experimentais a modelos cinéticos, visando caracterizar o comportamento do processo adsortivo.

Metodologia

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção do bioadsorvente

O bioadsorvente utilizado neste estudo foi produzido a partir de cascas de ovos de galinha provenientes de resíduos coletados na zona urbana do município de Extremoz, Rio Grande do Norte. Inicialmente, as cascas foram submetidas à remoção manual das membranas internas aderidas à superfície, seguida de lavagem com água destilada, com o objetivo de eliminar impurezas e resíduos orgânicos superficiais. Após essa etapa, o material foi encaminhado para secagem em estufa a 60 °C por 24 horas, conforme procedimento adaptado de Al-Mahmodi et al. (2025). Após a secagem, as cascas foram trituradas com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana, visando à redução do tamanho das partículas e à obtenção de um material mais homogêneo. Posteriormente, realizou-se a classificação granulométrica por peneiramento, utilizando peneiras de 48 e 100 mesh. Para os ensaios de adsorção, foi selecionada a fração com granulometria inferior a 149 µm. O material obtido após as etapas de lavagem, secagem, trituração e classificação granulométrica, sem a aplicação de tratamento químico ou ativação, foi utilizado como adsorvente em sua forma natural e denominado BCO (bioadsorvente de casca de ovo). Além disso, uma parcela do material preparado foi submetida a tratamento térmico por calcinação em forno mufla EDG 3P-S, nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 180 min em cada temperatura. Após a calcinação, os materiais foram identificados, respectivamente, como BCO500, BCO700 e BCO900.

2.2 Caracterizações do bioadsorvente

As análises de caracterização foram realizadas para avaliar as propriedades dos adsorventes e as alterações decorrentes do tratamento térmico. O FTIR foi realizado em equipamento SHIMADZU, modelo IRPrestige-21 FTIR8400S, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}, em modo de transmitância, com acessório de reflectância total atenuada (ATR), modelo MIRacleA (Ge). A DRX foi realizada em difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-7000, com radiação Cu Kα (λ = 1,5409 Å), a 40 kV e 30 mA, na faixa de 10° a 80° (2θ), com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A identificação das fases cristalinas foi realizada com auxílio das bases de dados Crystallography Open Database (COD) e Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). A MEV foi realizada em microscópio TESCAN, modelo VEGA, após metalização dos adsorventes com ouro por meio da técnica de pulverização catódica (sputtering), utilizando corrente de 10 mA durante 60 s. A TG foi realizada em termobalança NETZSCH, modelo STA 449 F5, na faixa de 30 a

1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando aproximadamente 5 mg de adsorvente, sob ar sintético a 50 mL/min.

2.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção em banho finito foram realizados utilizando azul de metileno (AM) P.A. (ACS), um corante catiônico empregado como adsorbato. Para a realização dos experimentos, foi preparada uma solução estoque do corante em água destilada, com concentração de 50 mg/L. A concentração de azul de metileno presente na solução foi determinada antes e após os ensaios de adsorção por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando comprimento de onda de 664 nm. A quantificação do corante foi realizada a partir de uma curva analítica de calibração previamente estabelecida, com faixa de concentração de 0,25 a 5,00 mg/L possibilitando a determinação da concentração inicial (C_0) e da concentração residual do corante em cada tempo de contato (C_t). A quantidade de azul de metileno removida por grama de compósito foi determinada usando a Equação 1. Na qual C0 e Ct são as concentrações inicial e residual de AM, V é o volume da solução, m a massa de bioadsorvente. Para determinação da eficiência de remoção foi utilizada a Equação 2.

2.4 Planejamento Experimental Box–Behnken (BBD)

Após o preparo dos bioadsorventes, foi realizado o planejamento experimental Box–Behnken (BBD) com o objetivo de otimizar as condições experimentais do processo de adsorção e maximizar a eficiência de remoção do azul de metileno. Neste estudo, foram considerados como fatores independentes a temperatura, o tempo de contato e a massa de adsorvente. O planejamento foi empregado para avaliar os efeitos individuais dessas variáveis e suas interações sobre a eficiência de remoção do azul de metileno, buscando identificar as condições experimentais que proporcionam maior eficiência de remoção. Os fatores avaliados e seus respectivos níveis experimentais são apresentados na Tabela 1. Com base na matriz estabelecida pelo delineamento, foram realizados 15 experimentos, utilizando-se a eficiência de remoção do azul de metileno (%) como variável resposta para a otimização do processo. A partir os resultados obtidos no planejamento experimental, a temperatura de 700 °C foi selecionada por apresentar a maior eficiência de remoção entre as condições avaliadas. com base nessa seleção, foram realizados estudos de adsorção utilizando as amostras BCO e BCO700, que incluíram a avaliação do efeito do tempo de contato de adsorção. Os ensaios cinéticos foram conduzidos em triplicata, utilizando 10 mL da solução de azul de metileno em contato com 0,2 g do bioadsorvente BCO e BCO700. As suspensões foram submetidas à agitação constante de 100 rpm, em temperatura ambiente, durante diferentes períodos de contato. Foram avaliados os tempos de 0,5, 1, 5, 10, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, permitindo acompanhar a evolução da remoção do corante. no final de cada intervalo experimental, as suspensões foram submetidas à filtração utilizando filtro de papel para separação da fase sólida da fase líquida. Para os ensaios de isotermas, foram utilizados 10 mL da solução de azul de metileno a 50 mg/L, mantendo-se a agitação constante de 100 rpm e variando-se a massa dos bioadsorventes.

Resultados e Discussões

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos adsorventes

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de casca de ovo e avaliar possíveis alterações estruturais decorrentes do tratamento térmico. A Tabela 2 apresenta as fases identificadas nas amostras BCO,

BCO500, BCO700 e BCO900 e seus respectivos padrões de referência. Para a amostra BCO, os principais picos observados foram atribuídos à fase cristalina calcita ($CaCO_3$), em concordância com Kalaycı et al. (2025), que também identificaram essa fase em cascas de ovo antes da calcinação. Esse resultado confirma a predominância da calcita na amostra in natura, relacionada à composição mineralógica da casca de ovo. De forma parecida,na amostra BCO500, os principais picos permaneceram associados à calcita, indicando a manutenção dessa fase após o tratamento térmico a 500 °C. Em BCO700, além das reflexões atribuídas à calcita, foram identificados picos correspondentes ao $Ca(OH)_2$, evidenciando alteração na composição cristalina com o aumento da temperatura.Para a amostra BCO900, foram identificadas fases atribuídas ao CaO e ao $Ca(OH)_2$, indicando uma transformação mais acentuada da estrutura mineralógica. A presença simultânea de CaO e $Ca(OH)_2$ pode estar relacionada à hidratação parcial do CaO após sua exposição à umidade durante o manuseio ou armazenamento, conforme descrito por Manyepedza et al. (2026). A presença de espécies relacionadas ao cálcio e ao carbonato também pode favorecer interações com moléculas catiônicas de azul de metileno (Ymele Ngwikam et al., 2026).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície das amostras e auxiliar na interpretação das possíveis interações entre o adsorvente e o azul de metileno. A Figura 2 apresenta as principais bandas de absorção dos adsorventes BCO, BCO500, BCO700, BCO900. Para o BCO, foram observadas bandas em 1411, 873 e 713 cm^{-1}, sendo a primeira atribuída ao estiramento assimétrico do íon carbonato (CO_3^{2-}), enquanto as demais correspondem a modos de deformação do grupo carbonato, conforme descrito por Laskar et al. (2018). Essa interpretação é consistente com Velić et al. (2026), que associam bandas próximas a 712 cm^{-1} às vibrações características do $CaCO_3$, confirmando a presença de carbonato de cálcio na casca de ovo. Após o tratamento a 500 °C, o BCO500 apresentou bandas em 1411, 875 e 711 cm^{-1}, mantendo as principais características do grupo carbonato e indicando a permanência das estruturas associadas ao $CaCO_3$. Com o aumento da temperatura, o BCO700 apresentou bandas em 875 e 1417 cm^{-1}, relacionadas às vibrações do carbonato, além de uma banda em 3641 cm^{-1}, atribuída a grupos hidroxila (OH), compatível com a formação de $Ca(OH)_2$ e com processos de hidratação superficial relacionados ao CaO, conforme discutido por Manyepedza et al. (2026), A presença desses grupos pode favorecer interações eletrostáticas entre a superficie do adsorvente e as moléculas do corante catiônico, conforme relatado por Ymele-Ngwikam et al. (2026). O BCO900, por sua vez, apresentou bandas em 875, 1413 e 3641 cm^{-1}, evidenciando a permanência das bandas associadas ao carbonato e a presença de grupos hidroxila. Em conjunto, os resultados de FTIR são coerentes com as alterações observadas por DRX, especialmente quanto à presença de CaO e $Ca(OH)_2$ nas amostras submetidas às maiores temperaturas, indicando modificações na composição superficial da casca de ovo decorrentes do tratamento térmico.

Na Figura 3, a análise termogravimétrica (TG) permitiu avaliar a estabilidade térmica da casca de ovo e identificar as principais regiões de perda de massa. Inicialmente, observou-se uma perda de massa em temperaturas inferiores a aproximadamente 200°C, atribuída à eliminação de água (Saka et al., 2026). A partir de aproximadamente 600 °C, ocorreu a principal perda de massa, correspondente a 40,09% entre 600 e 800 °C, acompanhada por um pico na curva DTG próximo a 800 °C. Esse comportamento pode está relacionado à decomposição do $CaCO_3$, com formação de CaO e liberação de CO_2. Segundo Laca et al. (2017), a decomposição do carbonato de cálcio ocorre na faixa de 700 a 900 °C, sendo essencialmente concluída entre 800 e 900 °C. Após 800 °C, a estabilização da curva indica a redução da perda de massa associada ao processo de decomposição.Dessa forma,

500 °C corresponde a uma condição anterior à principal decomposição do $CaCO_3$, enquanto 700 °C se encontra na faixa de início e progressão desse processo. Em 900 °C, a transformação do $CaCO_3$ em CaO encontra-se mais avançada, em concordância com os resultados obtidos por DRX.

A Figura 4 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó das cascas de ovos de galinha in natura e das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. As amostras apresentam partículas de tamanhos e formatos irregulares, superfície heterogênea e textura rugosa. Também foram observadas diferenças na distribuição de cavidades e poros superficiais entre os materiais, com essas características mais evidentes na amostra BCO700.Segundo Ymele-Ngwikam et al. (2026), a heterogeneidade morfológica da casca de ovo in natura pode favorecer a formação de microcavidades e áreas ativas, contribuindo para a adsorção do azul de metileno. Visualmente, a amostra BCO500 apresenta características morfológicas semelhantes às observadas no BCO, com superfície e formato das partículas relativamente próximos, mostrando que a morfologia superficial se manteve semelhante após o tratamento térmico a 500 °C. Essa observação é coerente com os dados de DRX e FTIR, que também evidenciaram a permanência das principais características da amostra in natura. No DRX, a calcita ($CaCO_3$) permaneceu como principal fase cristalina após o tratamento térmico, enquanto o FTIR manteve as principais bandas características do $CaCO_3$ em ambas as amostras. Em conjunto, esses resultados são consistentes com a semelhança morfológica observada entre BCO e BCO500 por MEV. Na amostra BCO700, foram observadas cavidades mais evidentes e superfície mais irregular. Essa alteração pode estar relacionada às transformações promovidas pelo tratamento térmico nessa faixa de temperatura e é consistente com a perda de massa observada na análise termogravimétrica entre 600 e 800 °C, associada à decomposição do $CaCO_3$ e à liberação de CO_2. Em BCO900, verificou-se alteração mais acentuada da morfologia, com formação de partículas mais agrupadas e estrutura distinta daquela observada nas temperaturas inferiores. Tchinda Mabaha et al. (2019) também observaram modificações morfológicas da casca de ovo após calcinação, relacionando-as à transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Essa interpretação é compatível com a identificação de CaO no DRX da amostra BCO900.

3.2 Planejamento experimental Box–Behnken

Os resultados obtidos nos ensaios do planejamento Box–Behnken demonstraram variações na eficiência de remoção do azul de metileno (AM) em função das combinações de temperatura, tempo de contato e massa de bioadsorvente. Entre as condições avaliadas, o tratamento a 700 °C alcançou remoção máxima de 94,18%, seguido pelo tratamento a 900 °C, com 89,95%. Em contraste, o tratamento a 500 °C apresentou a menor eficiência, atingindo remoção máxima de 41,26%, conforme apresentado na Tabela 3. Esses resultados evidenciam uma maior eficiência do bioadsorvente tratado a 700 °C nas condições avaliadas. A partir dos dados experimentais, foi ajustado um modelo polinomial de segunda ordem, permitindo avaliar a relação entre as variáveis independentes e a eficiência de remoção do corante. Os dados experimentais foram utilizados para o ajuste de um modelo polinomial de segunda ordem, permitindo avaliar a relação entre as variáveis independentes e a eficiência de remoção do corante.

A Figura 5 apresenta a relação entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo. A proximidade dos pontos em relação à linha de referência de 45° indica boa concordância entre os resultados experimentais e os valores estimados, conforme discutido por Kitetew et al. (2023). Os coeficientes de determinação obtidos foram R^2 = 0,9559 e R^2 ajustado = 0,9223. O valor de R^2 próximo a 1 indica forte correlação entre os valores observados e aqueles estimados pelo modelo. Dessa forma, os resultados indicam

desempenho satisfatório do modelo para representar a remoção de AM nas condições estudadas.

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para avaliar a significância estatística dos fatores estudados sobre a eficiência de remoção do azul de metileno, considerando o modelo quadrático. Foram considerados os parâmetros estatísticos de soma dos quadrados (SS), graus de liberdade (df), quadrado médio (MS), estatística F e valor de p, conforme apresentado na Tabela 4. Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 4. Segundo Abumelha et al. (2023), valores de p inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são estatisticamente significativos. Além disso, o valor de F permite avaliar a influência dos fatores sobre a resposta estudada. Quanto maior esse valor em relação à unidade, maior a evidência de que o fator apresenta contribuição significativa para explicar a variação observada na resposta estudada.Conforme apresentado na Tabela 4, a temperatura apresentou p = 0,000004, inferior a 0,05, indicando efeito significativo sobre a resposta, enquanto a massa e o tempo apresentaram valores de p de 0,347489 e 0,447210, respectivamente, superiores a 0,05. O valor de p do modelo foi de 0,0018, indicando que o modelo foi significativo. Além disso, o modelo apresentou Fcal de 22,92 e Ftab de 4,77, confirmando a adequação do modelo estatístico, uma vez que o valor de F calculados foi superior ao F tabelados (Nascimento et al., 2021).

O gráfico de Pareto apresentado na Figura 6 representa as estimativas dos efeitos descritos na Tabela 4. A representação gráfica permite visualizar os efeitos padronizados das variáveis independentes e de suas interações. O comprimento das barras é proporcional ao valor da estatística calculada para cada efeito, enquanto a linha vertical representa o limite utilizado para avaliar a significância estatística (Yemele et al., 2026). A partir da análise da Figura 3, observa-se que apenas o efeito da temperatura ultrapassou o limite estabelecido, indicando que essa variável apresentou significância estatística para a eficiência de remoção do azul de metileno. Por outro lado, os efeitos relacionados à massa do bioadsorvente e ao tempo de contato não atingiram o critério de significância.

Após a análise dos efeitos pelo gráfico de Pareto, foram construídos os gráficos de superfície de resposta tridimensionais (Figura 7) para avaliar o comportamento da variável resposta em função das variáveis independentes. Esses gráficos permitem visualizar a relação entre os fatores avaliados e a eficiência de remoção do azul de metileno, bem como auxiliam na compreensão do comportamento das variáveis e na definição das condições que proporcionam maior eficiência de remoção (Ymele-Ngwikam et al.,2026). Na Figura 7, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação do adsorvente está relacionado a maiores valores de remoção do azul de metileno. Em temperaturas mais baixas, a remoção foi menor, enquanto os maiores valores foram observados nas temperaturas mais elevadas, o que está de acordo com o gráfico de Pareto, que indicou a temperatura como o fator de maior influência sobre a remoção. As maiores remoções ocorreram principalmente nas regiões de maior temperatura, com destaque para a combinação de temperaturas mais elevadas e valores intermediários de massa, na qual foram obtidos valores superiores a 90%.

4. Testes de adsorção

4.1. Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno

A influência do tempo de contato foi avaliada com o objetivo de acompanhar a evolução da remoção do azul de metileno e identificar a aproximação do sistema ao equilíbrio. Conforme apresentado na Figura 8a, a adsorção ocorreu de maneira rápida nos primeiros minutos, alcançando 62,60% de remoção e capacidade adsortiva de 1,69 mg/g após 5 minutos. A rápida remoção inicial pode estar relacionada à maior disponibilidade de sítios de adsorção na superfície do bioadsorvente no início do processo (Ogundiran et al., 2022).

Com o aumento do tempo de contato, os valores de remoção e capacidade adsortiva apresentaram pequenas oscilações, mantendo-se relativamente estáveis.

Para o BCO, Embora a maior remoção tenha sido registrada após 120 minutos, correspondendo a 65,83%, valores muito próximos foram obtidos em 45 minutos (65,41%) e 120 minutos (65,29%). Dessa forma, o prolongamento do tempo de contato após os primeiros períodos proporcionou incrementos relativamente pequenos na remoção, indicando que tempos mais longos não resultaram em ganhos expressivos de eficiência. Do ponto de vista operacional, esse resultado é favorável, pois demonstra a possibilidade de atingir elevadas eficiências de remoção em períodos reduzidos, contribuindo para a otimização do processo De acordo com Murphy et al., (2023), o tempo de contato constitui um dos principais parâmetros que influenciam o custo global dos sistemas adsortivos.

De forma semelhante, Ogundiran et al.,(2023) observaram aumento acentuado da adsorção nos primeiros minutos, seguido de estabilização, com equilíbrio em aproximadamente 120 minutos para concentração inicial de 100 mg/L. Essa diferença pode estar relacionada às condições experimentais e às características dos adsorventes, incluindo a granulometria, uma vez que utilizaram partículas inferiores a 250 µm, enquanto neste estudo foi empregado fração inferior a 149 µm. Segundo Nascimento et al.(2020), características como o tamanho das partículas e a distribuição dos poros podem influenciar a velocidade de adsorção.

Para a amostra BCO700, apresentada na Figura 8b, observou-se remoção de 46,31% após 5 minutos, correspondente a uma capacidade adsortiva de 1,28 mg/g. Esse resultado foi inferior ao obtido pela casca in natura no mesmo período, que apresentou 62,60% de remoção. Com o aumento do tempo, a BCO700 apresentou estabilização aproximadamente aos 45 minutos. A maior remoção foi observada em 90 minutos, alcançando 59,66% e capacidade adsortiva de 1,65 mg/g. Em 60 minutos, os valores foram próximos, correspondendo a 59,05% e 1,64 mg/g, respectivamente.

A menor eficiência de remoção observada para o BCO700 em comparação à amostra in natura também pode estar relacionada às alterações nas características superficiais provocadas pela calcinação. O azul de metileno é um cátion orgânico de dimensões relativamente elevadas e sua adsorção sobre a casca de ovo pode ocorrer por interações eletrostáticas e/ou mecanismos de troca iônica superficial. Além disso, a carga superficial do adsorvente pode variar em função do pH do meio, influenciando a interação entre a superfície e as espécies presentes na solução. Nesse sentido, a presença de CaO após a calcinação também pode interferir no processo, uma vez que esse óxido apresenta caráter básico e, em contato com a água, pode formar $Ca(OH)_2$, promovendo alterações no pH da solução. Essas modificações podem influenciar as características da superfície do adsorvente e, consequentemente, sua interação com o azul de metileno. Assim, a menor remoção observada para o BCO700 não deve ser atribuída exclusivamente à natureza catiônica do corante, mas pode estar associada às alterações químicas e superficiais decorrentes da calcinação e às condições do meio durante o processo de adsorção. De modo geral, os resultados demonstram que a casca de ovo apresenta capacidade de remover azul de metileno rapidamente, principalmente nos primeiros minutos de contato. Além disso, o aproveitamento desse resíduo como bioadsorvente associa a remoção de contaminantes ao reaproveitamento de um material de origem agroindustrial, contribuindo para estratégias relacionadas à economia circular.

4.2. Modelagem cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada com o objetivo de descrever o comportamento do azul de metileno durante o processo de adsorção pelo bioadsorvente estudado. A Figura 9a representa os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira,

pseudo-segunda ordem para o bioadsorvente BCO, obtidos por meio de análise de regressão das formas não linearizadas dos modelos.

Conforme observado na Figura 9a e na Tabela 5, todos os modelos cinéticos avaliados para amostra in natura apresentaram coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,95, indicando boa representação dos dados experimentais. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, evidenciado pelo maior coeficiente de correlação (R^2 = 0,9752), quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem. Comportamento semelhante foi observado para o BCO700, apresentado na Figura 9b e na Tabela 6, para o qual o modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2 = 0,90775), em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem (R^2 = 0,80091).

A análise dos outros parâmetros estatísticos de erro reforçam esse resultado. No BCO o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os menores valores de soma dos mínimos quadrados (SSE = 0,062 $(mg/g)^2$) e raiz do erro quadrático médio (RMSE = 0,072 mg/g), indicando menor diferença entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo. Para o BCO700, a mesma tendência foi observada, com os menores valores de SSE e RMSE para o modelo de pseudo-segunda ordem, conforme apresentado na Tabela 6.

Conforme relatado por Akanda et al., (2025), o coeficiente de correlação (R^2) isoladamente não é suficiente para comprovar a qualidade do ajuste, sendo necessária a análise conjunta de parâmetros estatísticos de erro, como a soma dos quadrados dos erros (SSE) e a raiz do erroquadrático médio (RMSE). Dessa forma, a concordância entre o maior valor de R^2 e os menores valores de SSE e RMSE obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem confirma que este foi o modelo mais adequado para descrever a cinética de adsorção do azul de metileno pela casca de ovo estudada.

Resultado semelhante foi observado por Ymele-Ngwikam et al.,(2026), que estudaram a adsorção de azul de metileno utilizando pó de casca de ovo de galinha-d'angola como adsorvente. Os autores verificaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que esse modelo descreve adequadamente o processo de adsorção. Esse resultado sugere que a adsorção ocorre por meio de um mecanismo de quimissorção, envolvendo o compartilhamento ou a troca de elétrons entre os grupos funcionais presentes na superfície do carbonato e as moléculas de azul de metileno, em vez de ocorrer apenas por simples difusão física (Zonato et al., 2020).

Conclusão

Dessa forma,o bioadsorvente de casca de ovo de galinha apresentou potencial como bioadsorvente de baixo custo para a remoção de azul de metileno em solução aquosa, com capacidade de adsorção mesmo em sua forma in natura. A caracterização demonstrou que o tratamento térmico promoveu alterações na composição mineralógica e superficial do material, especialmente nas temperaturas mais elevadas.O planejamento Box–Behnken indicou a temperatura como a única variável com efeito significativo sobre a remoção, sendo 700 °C a condição de maior eficiência entre as avaliadas. Entretanto, nos ensaios cinéticos, o BCO apresentou maior remoção que o BCO700, demonstrando que a calcinação não proporcionou ganho de desempenho nas condições estudadas. A adsorção ocorreu predominantemente nos primeiros minutos de contato, com posterior estabilização, e o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para ambos os adsorventes, sugerindo a participação de interações químicas no processo.Dessa

forma, os resultados evidenciam o potencial da casca de ovo, especialmente em sua forma in natura, como alternativa para a remoção de azul de metileno, associando eficiência de adsorção ao aproveitamento de um resíduo agroindustrial e aos princípios da economia circular.

Referências

AKANDA, Md. Rajibul; SHAHREAR, Md. Shajib; HAQUE, M. Aminul; HASAN, Md. Foysal; SHAKIB, Salman. A comprehensive investigation on eggshell powder as a natural adsorbent for methyl orange dye removal: a study of kinetics, isotherms, and thermodynamics. Journal of Chemistry, v. 2025, n. 1, e6137846, 2025. DOI: https://doi.org/10.1155/joch/6137846.

AKL, Magda A.; SERAGE, Asmaa A. Chitosan impregnated sugarcane bagasse biochar for removal of anionic dyes from wastewater. Scientific Reports, v. 14, e27097, 2024. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-024-77708-9.

BISTAS, E.; SANGHAVI, D. K. Methylene blue. In: StatPearls. Treasure Island: StatPearls Publishing, 2023. Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557593/. Acesso em: 28 ago. 2026.

BOLLINGER, Jean-Claude; LIMA, E. C.; MOUNI, Lotfi; SALVESTRINI, Stefano; TRAN, Hai Nguyen. Molecular properties of methylene blue, a common probe in sorption and degradation studies: a review. Environmental Chemistry Letters, v. 23, p. 1403–1424, 2025. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-025-01856-1.

FERSI, C.; RAISSI, S.; FAKHFAKH, F.; KHLIFI, A.; YOUNES, M. K.; TOUATI, F. Valorization of eggshell waste for the treatment of tannery effluents containing the hazardous azo dye acid brown 75: modeling and experimental investigation. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 139, p. 3325–3350, 2026. DOI: https://doi.org/10.1007/s11144-026-03130-z.

GOETZ, Nadine Maressa; KUNST, Sandra; MORISSO, Fernando Dal Pont; OLIVEIRA, Cláudia Trindade; MACHADO, Tiele Caprioli. Estudo da eficiência do uso de bambu como bioadsorvente na remoção de azul de metileno. Matéria (Rio de Janeiro), v. 27, n. 3, e20220065, 2022. DOI: https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0065.

HMAMOUCHI, Soufiane; EL YACOUBI, Ahmed; EL HEZZAT, Mounir; SALLEK, Brahim; EL IDRISSI, Brahim Chafik. Optimization of photocatalytic parameters for MB degradation by g-C3N4 nanoparticles using response surface methodology (RSM). Diamond and Related Materials, v. 136, e109986, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109986.

KIFETEW, Melkamu; ALEMAYEHU, Esayas; FITO, Jemal; WORKU, Zemene; PRABHU, Sundramurthy Venkatesa; LENNARTZ, Bernd. Adsorptive removal of Reactive Yellow 145 dye from textile industry effluent using teff straw activated carbon: optimization using central composite design. Water, v. 15, n. 7, e1281, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/w15071281.

LIN, Jiuyang; YE, Wenyuan; XIE, Ming; SEO, Dong Han; LUO, Jianquan; WAN, Yinhua; VAN DER BRUGGEN, Bart. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. Nature Reviews Earth & Environment, v. 4, p. 785–803, 2023. DOI: https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8.

LIU, Hsuan-Liang; LAN, Yann-Wen; CHENG, Yang-Chu. Optimal production of sulphuric acid by Thiobacillus thiooxidans using response surface methodology. Process

Biochemistry, v. 39, n. 12, p. 1953–1961, 2004. DOI: https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.09.018.

MANYATSHE, Alusani; SIBALI, Linda Lunga. A review on egg waste-based adsorbents for the removal of organic and inorganic contaminants from aqueous solution. Heliyon, v. 11, n. 3, e42278, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42278.

MANYEPEDZA, Thapelo; LEPHALALE, Tebo; KABOMO, Moses T. Valorization of eggshell waste into CaO adsorbents for efficient crystal violet dye removal: kinetics, isotherms, thermodynamic and activation energy studies. Results in Chemistry, v. 24, e103209, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rechem.2026.103209. MURPHY, Orla P.; VASHISHTHA, Mayank; PALANISAMY, Parimaldev; KUMAR, K. Vasanti. A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. ACS Omega, v. 8, n. 20, p. 17407–17430, 2023. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08155.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271. Acesso em: 28 ago. 2026.

NASCIMENTO, Revenli Fernanda do; CANTERI, Maria Helene Giovanetti; RODRIGUES, Sabrina Ávila; BITTENCOURT, Juliana Vitória Messias. Optimization of processing parameters to control Maillard browning in ready-to-eat processed potatoes. Food Science and Technology International, v. 27, n. 8, p. 764–775, 2021. DOI: https://doi.org/10.1177/1082013220984295. NGADI, Norzita; EE, Chin Chiek; YUSOFF, Nor Aida. Removal of methylene blue dye by using eggshell powder. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering), v. 65, p. 63–71, 2013. DOI: https://doi.org/10.11113/jt.v65.1648.

OGUNDIRAN, Abimbola A.; OFUDJE, Edwin A.; OGUNDIRAN, Olusegun O.; ADEWUSI, Adewunmi M. Cationic dye adsorptions by eggshell waste: kinetics, isotherms and thermodynamics studies. Desalination and Water Treatment, v. 280, p. 157–167, 2022. DOI: https://doi.org/10.5004/dwt.2022.29080.

PESSOA JÚNIOR, Wanison André Gil; AZEVEDO, Flávia Regina Porto de. Corantes sintéticos e seus impactos ambientais: desafios, legislação e inovações tecnológicas sustentáveis. Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação, v. 10, n. 12, p. 3972–3991, 2024. DOI: https://doi.org/10.51891/rease.v10i12.17742.

PHAM, Van Thinh; NGUYEN, Hong-Tham T.; NGUYEN, Duyen Thi Cam; LE, Hanh T. N.; NGUYEN, Thuong Thi; LE, Nhan Thi Hong; LIM, Kwon Teak; NGUYEN, Trinh Duy; TRAN, Thuan Van; BACH, Long Giang. Process optimization by a response surface methodology for adsorption of Congo red dye onto exfoliated graphite-decorated MnFe2O4 nanocomposite: the pivotal role of surface chemistry. Processes, v. 7, n. 5, e305, 2019. DOI: https://doi.org/10.3390/pr7050305. RAASCH, Lanna Bonella; SÁ, Ívero Pita de; SANTANA, Gregório Mateus; FERREIRA, Marcio Luis Oliveira; FELÍCIO, Roberto Carlos; SILVA, Allison Gonçalves; BRAGA, Valdeilson de Souza; AMORIM, Fábio Alan Carqueija. Adsorção de chumbo (II) em solução aquosa usando carvão ativado do caroço da manga (Mangifera indica L.). Matéria (Rio de Janeiro), v. 29, n. 4, 2024. DOI: https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0219.

SAKA, Alliance Nanga; TCHEKA, Constant; IYEDJOLBO, Bienvenu; CONRADIE, Marrigje Marianne; TCHINDA, Jean Bosco Saha; CONRADIE, Jeanet. Eco-friendly composite hydrogel based on sodium alginate, nanocellulose, and eggshell powder for efficient removal of indigo carmine dye from aqueous systems: synthesis, characterization, and adsorption modeling. International Journal of Environmental

Research, v. 20, n. 5, e218, 2026. DOI: https://doi.org/10.1007/s41742-026-01154-w.
SANTOS, Rafael Leite dos. Uso da moringa oleífera como coagulante no tratamento de água: revisão da literatura. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Pau dos Ferros, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/033d5854-0458-4a54-8609-6eafc86b0830/content. Acesso em: 28 ago. 2026.
TSAI, Wen-Tien; HSIEN, Kuo-Jong; HSU, Hsin-Chieh; LIN, Chien-Ming; LIN, Keng-Yu; CHIU, Chun-Hsiang. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. Bioresource Technology, v. 99, n. 6, p. 1623–1629, 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.010.
YMELE-NGWIKAM, Natacha; TCHIENO, Francis Merlin Melataguia; DAI-YANG, Lemankreo; PENGOU, Martin; GATCHA-BANDJUN, Nadège; SAMBANG, Lionel Magellan; NANSEU-NJIKI, Charles Peguy; NGAMENI, Emmanuel. Low-cost adsorption of methylene blue dye using raw guinea fowl eggshell powder: process optimization, kinetic modeling, and isotherm analysis. Chemistry Africa, v. 9, n. 1, 2026. https://doi.org/10.1007/s42250-025-01506-7.
ZONATO,R. O. et al. Eggshell as an adsorbent for removing dyes and metallic ions in aqueous solutions. Cleaner Chemical Engineering, v. 2, e100023,2022. https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100023.

Anexos



Figura 1. Etapas de preparo do adsorvente derivado da casca de ovo in natura (BCO).



Equação 1



Equação 2



Tabela 1. Fatores considerados no Delineamento Box–Behnken e níveis experimentais.



Tabela 2. Fases identificadas nas amostras e respectivos padrões de referência.



Figura 2. Espectros de FTIR dos adsorventes: (a) BCO500, (b) BCO700, (c) BCO e (d) BCO900.



Figura 3. Curvas termogravimetricas TG/DTG da casca de ovo, utilizadas para avaliar seu comportamento térmico e as variações de massa em função da temperatura.



Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de casca de ovo: (a) BCO in natura; (b) BCO500; (c) BCO700; (d) BCO900, obtidas com magnificação de 40,0 kX e escala de 2 µm;(e) BCO in natura;(f) BCO500;(g)BCO700



Tabela 3. Planejamento experimental Box–Behnken e eficiência de remoção do corante utilizando o bioadsorvente BCO.



Figura 5. Valores observados versus valores previstos pelo modelo para a remoção de azul de metileno no planejamento experimental Box-Behnken.



Tabela 4. Resultados da análise de variância (ANOVA) para o modelo Box–Behnken aplicado ao processo de adsorção utilizando o bioadsorvente BCO.



Figura 6. Grafico de pareto dos efeitos padronizados para remoção de AM.



Figura 7. Gráfico de superfície de resposta tridimensional da eficiência de remoção do corante AM.



Figura 8. Efeito do tempo de contato na remoção de azul de metileno utilizando casca de ovo in natura (a) e tratada termicamente a 700 °C (b) como bioadsorventes.



Figura 9. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem para (a) BCO e (b) BCO700



Tabela 5. Parâmetros da modelagem cinética de adsorção do azul de metileno pelo BCO.



Tabela 6. Parâmetros da modelagem cinética de adsorção do azul de metileno pelo BCO700.

CÓDIGO: ET1437

AUTOR: SABRINA KETHLYN MARQUES DA SILVA

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: Desenvolvimento de quimiodosímetros ópticos para biotióis derivados do núcleo fenotiazínico e benzooxazinoquinoxalínico

Resumo

Este estudo descreve a síntese e a caracterização fotofísica de derivados de fenotiazino e benzooxazinoquinoxalina com interesse para o desenvolvimento de quimiodosímetros ópticos voltados à detecção seletiva de biotióis, biomoléculas essenciais associadas a diversas patologias. Avaliou-se a viabilidade sintética e estrutural dos núcleos heterocíclicos fenotiazina (FTZ) e 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (BOQX) como unidades sinalizadoras. A rota iniciada com a fenotiazina apresentou limitações, em especial durante a nitração da FTZ, devido à sua oxidação indesejada sob as condições reacionais empregadas e à formação de misturas complexas de derivados mono e dinitrados. Adicionalmente, a redução dos compostos nitrados sugeriu a degradação dos derivados amínicos. A acetilação da FTZ também se mostrou ineficiente, provavelmente pela baixa acidez do heterociclo. Diante dessas dificuldades, o foco do trabalho foi redirecionado ao núcleo BOQX, obtido via procedimento em três etapas: síntese da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (QXDO); cloração ao intermediário diclorado (DCQX); e condensação com 2-aminofenol. Investigou-se a nitração do BOQX, fornecendo o derivado N-BOQX, confirmado por IV. Os dados fotofísicos demonstraram efetiva emissão para BOQX e N-BOQX. Os resultados indicam alta estabilidade do núcleo BOQX, viabilizando etapas futuras de redução, funcionalização e ensaios com biotióis em meio fisiológico.

Palavras-chave: Quimiodosímetro. Biotióis. Fenotiazina. Quinoxalina.

TITLE: Development of optical chemodosimeters for biotiols derived from phenothiazine and benzooxazinoquinoxaline cores

Abstract

This study describes the synthesis and full photophysical characterization of novel phenothiazine and benzoxazino-quinoxaline derivatives relevant to the development of selective optical chemodosimeters for detecting biothiols, essential biomolecules associated with several human pathologies. The synthetic and structural viability of the heterocyclic cores phenothiazine (FTZ) and 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxaline (BOQX) as effective signaling units was evaluated. The synthetic pathway starting with phenothiazine presented severe limitations, particularly during the nitration of FTZ, owing to undesired oxidation under the reaction conditions employed and the formation of complex mixtures of mono- and dinitrated derivatives. Additionally, the reduction of these nitrated compounds suggested degradation of the resulting amine derivatives. The acetylation of FTZ also proved inefficient, likely due to the low acidity of the heterocycle. Given these difficulties, the focus of the research was redirected to the BOQX core, obtained via a three-step procedure: synthesis of 1,4-dihydroquinoxaline-2,3-dione (QXDO); chlorination to the key dichlorinated intermediate (DCQX); and condensation with 2-aminophenol. The nitration of BOQX was investigated, yielding the N-BOQX derivative, confirmed by IR. Photophysical data demonstrated strong emission for BOQX and N-BOQX, confirming high stability for upcoming functionalization and assays.

Keywords: Chemodosimeter. Biothiols. Phenothiazine. Quinoxaline.

Introdução

Os aminoácidos são biomoléculas indispensáveis aos seres vivos, participando de processos estruturais e de funções metabólicas e regulatórias. Entre essas biomoléculas, os biotióis são uma classe que se destaca por conter o grupo funcional tiol (-SH), responsável por importantes atividades fisiológicas [16,8]. Dentre os principais representantes estão a L-cisteína (Cys), a L-homocisteína (Hcy) e a glutationa (GSH). Alterações nas concentrações dessas espécies no organismo estão associadas a diferentes condições patológicas, como distúrbios metabólicos, alterações no equilíbrio redox e prejuízos aos mecanismos de detoxificação [13,17,10].

O monitoramento dessas biomoléculas em matrizes biológicas é tradicionalmente realizado pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), devido à sua elevada sensibilidade e seletividade para a determinação de biotióis [19]. No entanto, essa técnica exige infraestrutura sofisticada, uso de solventes de alta pureza, operadores capacitados e tempo considerável de análise. Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores ópticos surge como uma alternativa promissora, devido ao seu caráter seletivo e sensível, especialmente quando se busca simplicidade e viabilidade econômica para aplicação em amostras complexas.

O desenvolvimento de quimiodosímetros ópticos para biotióis mostra-se promissor devido a seletividade e sensibilidade que buscam oferecer, constituindo uma alternativa viável para análises clínicas, tais como no diagnóstico e monitoramento de patologias que possuem biotióis como marcadores [20]. Tais sensores, compostos por uma unidade sinalizadora e de uma unidade receptora de caráter eletrofílico, atuam mediante reações específicas com espécies nucleofílicas, como os tiolatos formados a partir de biotióis.

Essas reações promovem alterações mensuráveis nas propriedades espectroscópicas do sensor, como mudança de cor e variações na absorbância (UV-vis) ou na fluorescência [11].

A fenotiazina é um heterociclo amplamente estudado devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas singulares, e à elevada versatilidade sintética, o que viabiliza seu emprego em diferentes áreas, como materiais optoeletrônicos e sensores químicos [9,12]. Adicionalmente, seus derivados possuem relevância farmacológica e biológica, reafirmando a versatilidade desse núcleo heterocíclico [15]. Essas características tornam a fenotiazina uma opção promissora para o desenvolvimento de sistemas de detecção óptica.

Em comparação com a fenotiazina, o núcleo 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina ainda é pouco explorado como plataforma para o desenvolvimento de sensores ópticos. Entretanto, a aplicação de seus derivados na detecção de íons Fe3+ [14], demonstra que as propriedades ópticas obtidas desse núcleo possuem elevado potencial no desenvolvimento de um quimiodosímetro óptico para biotióis.

Diante do exposto, o presente projeto visa a síntese de derivados contendo os heterociclos fenotiazina (FTZ) e 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (BOQX) como unidades sinalizadoras, funcionalizadas com diferentes sítios receptores, bem como à avaliação destes como quimiodosímetros seletivos para a detecção e quantificação de biotióis em solução. Além disso, a pesquisa alinha-se aos seguintes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), 3, 9 e 12, da ONU, por visar o monitoramento de biomoléculas essenciais à saúde, o desenvolvimento de sensores ópticos inovadores e proposição da análise dessas biomoléculas de forma mais ecológica.

Metodologia

A síntese dos compostos foi realizada no Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO/UFRN), com base em procedimentos descritos na literatura e adaptados conforme as necessidades reacionais.

Inicialmente, a fenotiazina foi submetida a uma nitração para obtenção da 3-nitrofenotiazina, seguida de sua redução à 3-aminofenotiazina. O intermediário foi submetido a reações com anidrido maleico, cloreto de acriloíla e 4-fluorbenzaldeído para gerar os compostos FTZ1, FTZ2 e FTZ3, respectivamente. Derivados N-acetilados do núcleo fenotiazínico foram obtidos por reações de acetilação.

Por sua vez, a síntese do núcleo 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (BOQX) foi realizada a partir da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (QXDO), que por meio de uma cloração foi convertida na dicloroquinoxalina (DCQX). Em seguida, o DCQX passou por uma condensação, gerando o heterociclo BOQX, o qual sofreu uma nitração para a obtenção da 3-nitro-12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (N-BOQX), este será reduzido a 3-amino-12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina

(R-BOQX) e gradualmente submetido a reação com anidrido maleico para gerar o composto BOQX1.

O progresso das reações foi acompanhado por placas de cromatografia em camada delgada (CCD) das marcas Macherey-Nagel, ALUGRAM® e Xtra G/UV254, utilizando lâmpadas de 254 e 365 nm, a fim de monitorar o consumo dos reagentes e otimizar as condições experimentais.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H e 13C, espectrometria de massas de alta resolução, espectroscopias UV-vis e fluorescência. Para a análise de IV, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer Frontier, equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 400 cm−1, com resolução de 4,0 cm−1 e 16 varreduras, no Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET/UFRN). Os espectros de RMN foram registrados no solvente DMSO-d6, no espectrômetro Bruker Avance 300.

Após a obtenção das moléculas-alvo, será investigada sua solubilidade em meio aquoso tamponado. Quando necessário, será avaliada a adição de solventes orgânicos ou de surfactantes, como brometo de cetrimônio e dodecilsulfato de sódio. A reatividade das moléculas-alvo frente os biotióis Cys, Hcy e GSH, será avaliada individualmente e de forma competitiva. As respostas serão monitoradas com base em alterações das propriedades ópticas antes e após a adição dos analitos, por meio da mudança de cor sob luz ambiente e irradiação UV (365 nm), e também por meios das espectroscopias no UV-vis e de fluorescência. Serão investigados parâmetros como seletividade, influência do pH, solubilidade, composição do meio e faixa de resposta, visando simular condições fisiológicas para a aplicação pretendida.

Por fim, os produtos formados das reações dos quimiodosímetros com os biotióis serão acompanhados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, eventualmente, estes produtos serão sintetizados em escala que permita seu isolamento e caracterização estrutural completa por RMN.

Resultados e Discussões

Inicialmente, os testes começaram com a acetilação do núcleo fenotiazínico (FTZ). Foram realizados diversos ensaios adaptando metodologias da literatura, contudo, em todos os testes realizados não foi possível isolar o sólido almejado, seja pelo incompleto consumo da FTZ ou baixa reatividade dos reagentes utilizados, dificultando seu tratamento e caracterização. Por meio das dificuldades encontradas na obtenção do composto acetilado da fenotiazina, a rota sintética foi redefinida, direcionando o foco para a obtenção do derivado nitrado.

Para a nitração da fenotiazina, a metodologia adaptada de Hosseinnezhad (2019) [6] apresentou-se como a mais promissora. A reação consistiu na solubilização da fenotiazina em diclorometano (CH2Cl2), resfriamento do sistema a 5ºC em banho de gelo e adição gradual de ácido nítrico (HNO3), com intervalos de 30 minutos entre cada adição. Após

24 horas de reação, o diclorometano foi evaporado e adicionou-se água para a precipitação do produto. O sólido suspenso foi transferido para um béquer, seguido da adição de etanol, onde o sistema foi aquecido até 70ºC e depois resfriado à temperatura ambiente, gerando o heterocíclo NFTZ . O sólido obtido na etapa de nitração foi caracterizado por IV e RMN, obtendo-se os seguintes gráficos:

O espectro de IV da fenotiazina nitrada (NFTZ) apresenta bandas características de um sistema aromático nitrogenado, com destaque para as absorções observadas nas regiões de aproximadamente 1500–1550 e 1300–1360 cm^{-1}, compatíveis, respectivamente, com os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo NO_2. A presença conjunta dessas absorções fornece evidência da incorporação do grupo nitro à estrutura da fenotiazina. A região entre aproximadamente 3300 e 3000 cm^{-1} apresenta absorções compatíveis com vibrações N–H, enquanto a região de impressão digital apresenta diversas absorções atribuídas às vibrações do sistema aromático e às ligações C–N, como mencionado na literatura [2,7]. A comparação entre NFTZ e a fenotiazina recristalizada (NFTZ_RC) revela alterações no perfil e na intensidade de algumas absorções, sugerindo mudança na composição relativa da amostra e possível remoção de componentes minoritários.

Por meio da complexidade dos espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C obtidos, é possível observar a presença de múltiplos sinais na região aromática, com diferentes intensidades e graus de sobreposição, bem como a presença de sinais em regiões de baixo campo, sugerindo que a amostra é constituída possivelmente por derivados mononitrados e dinitrados da fenotiazina, além de outros subprodutos. Entretanto, os espectros obtidos não permitem atribuir completamente cada sinal a uma estrutura específica.

Apesar da obtenção do sólido, o produto não apresentou o comportamento descrito na literatura, possivelmente pela mistura complexa de derivados mononitrado, dinitrado e outros subprodutos, o que dificultou o isolamento e a caracterização apenas do composto mononitrado.

Mesmo diante da mistura de nitrados, prosseguiu-se com os testes de redução objetivando a obtenção do composto reduzido 3-aminofenotiazina (AFTZ), seguido da tentativa de isolar os composto monoreduzidos e direduzidos, caso estes sejam obtidos durante essa etapa. A metodologia de síntese empregada foi a adaptada de Wang (2026) [18], composta pela solubilização da fenotiazina nitrada (N-FTZ) em metanol, sob atmosfera de H2 gerada em hidrogenador, utilizando Pd/C como catalisador em temperatura ambiente por 6 horas. O composto reduzido demonstrou alta instabilidade ao contato com a atmosfera, saindo da coloração bege para azul. Inicialmente pensava se que o composto azul obtido era a fenotiazina reduzida, no entanto, como relatado em composto semelhante ao de Gritsenko (1967) [5], o composto azul se tratava de um composto degradado obtido a partir da fenotiazina reduzida, ao ser exposta ao ar e a luz, diante disto, a possibilidade de obtenção do sólido reduzido e sua caracterização se tornou inviável.

Diante das dificuldades encontradas na síntese e isolamento de compostos derivados do núcleo fenotiazínico, fez-se uma alteração no núcleo do quimiossensor, sendo este agora o núcleo benzooxazinoquinoxalínico.

A síntese do BOQX iniciou-se por meio da metodologia adaptada de Alswah (2013) [3], que consiste na ciclização entre o diaminobenzeno com o ácido oxálico em HCl sob refluxo por 2h em temperatura ambiente, para a obtenção da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (QXDO). O intermediário sofreu uma cloração com o cloreto de tionila (SOCl2) em uma mistura de CH2Cl2 e dimetilformamida (DMF) nas proporções 5:1 v/v sob refluxo por 4 horas, obtendo-se a dicloroquinoxalina (DCQX). Em seguida, por meio da metodologia adaptada a de Agarwal (1987) [1], o DCQX reagiu com 2-aminofenol em uma solução básica de DMF:H2O 2:1 v/v contendo NaOH por 9 horas a 120ºC, o sólido obtido apresentou relativa dificuldade de precipitação durante o processo de recristalização em uma solução de DMF/H2O. Após o processo foi obtido o heterociclo BOQX, com rendimento de 63%.

A nitração do BOQX iniciou-se pela solubilização do heterocíclico em H2SO4 concentrado a 0ºC, seguido da adição gradual do NaNO3. O sistema foi mantido sob resfriamento por 30 minutos e depois sob agitação magnética por 4 horas. Ao término, a mistura foi vertida em gelo picado e filtrada, sendo obtido desta forma o composto BOQX nitrado (N-BOQX) com rendimento de 152%. Por meio das CCDs realizadas em laboratório foi possível visualizar a presença de apenas um produto formado com características semelhantes de derivados nitrados.

A figura acima permite avaliar o comportamento de fluorescência do BOQX antes e após a introdução do grupo nitro. Observa-se que o BOQX (tubo à esquerda) exibe uma emissão fluorescente intensa quando submetido à radiação ultravioleta. Em contrapartida, embora o N-BOQX (tubo à direita) tenha apresentado intensa fluorescência, no período de uma semana, verificou-se uma redução significativa da na intensidade de sua emissão. Esse comportamento pode estar relacionado à presença do grupo nitro, que apresenta forte caráter retirador de elétrons e é conhecido por favorecer processos de desativação não radiativa do estado excitado, podendo resultar na supressão da fluorescência, Chen (2021) [4].

Com a obtenção do composto N-BOQX seguiu-se para sua caracterização, como o equipamento de RMN se encontrava inutilizado temporariamente, não foi possível realizar sua caracterização por meio dele, restando no momento apenas a espectroscopia de infravermelho, onde foi possível obter o seguinte gráfico:

A análise comparativa entre o espectro obtido pelo BOQX e N-BOQX mostra a presença bandas características do sistema aromático e heterocíclico, além de absorções nas regiões de 1550 cm^{-1} a 1350 cm^{-1}, provavelmente representantes dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo nitro ($–NO_2$). A presença dessas bandas constitui uma evidência da introdução do grupo nitro na estrutura do BOQX, indicando a ocorrência da reação de nitração.

Os próximos passos consistem na finalização da caracterização estrutural do N-BOQX, a fim de confirmar sua pureza para prosseguir com sua redução, cuja metodologia de síntese ainda deve ser estabelecida. Uma vez isolado o intermediário reduzido, este será devidamente caracterizado para prosseguir com sua reação com o anidrido maleico, obtendo-se sucesso na síntese do quimiossensor, haverá a realização de testes com os três biotióis, L-cisteína, L-homocisteína e glutationa, com o intuito de averiguar a reatividade, seletividade e comportamento do quimiodossímetro diante dos aminoácidos em meio fisiológico simulado.

Conclusão

O presente trabalho permitiu avaliar a viabilidade sintética e estrutural dos núcleos fenotiazínico (FTZ) e benzooxazinoquinoxalínico (BOQX) para o desenvolvimento de quimiossensores ópticos. Diante dos resultados obtidos, a FTZ foi determinada como um núcleo pouco promissor no desenvolvimento de um quimiodossímetro óptico, tendo em vista à baixa seletividade na nitração, sendo confirmada pelos gráficos de RMN de 1H e 13C, à ineficiência na acetilação, bem como pelo caráter altamente instável do composto reduzido, dificultando seu isolamento e caracterização nas condições promovidas no laboratório.

O estudo também possibilitou a abordagem do núcleo benzooxazinoquinoxalínico como um futuro quimiossensor, cuja rota sintética permitiu o isolamento eficiente do derivado nitrado, sendo comprovadas pelas bandas de estiramento simétrico e assimétrico no IV. A estabilidade observada no núcleo BOQX viabiliza a continuidade do projeto, que consiste na redução do N-BOQX, seguida de sua caracterização, bem como de reações futuras com o anidrido maleico e possíveis outros compostos a fim de se obter um quimiossensor eficiente para a detecção dos biotióis.

Referências

[1] AGARWAL, N. L. et al. A Convenient and Single-Step Synthesis of Substituted 12H-Quinoxalino-[2,3-b][1,4]benzothiazines and -benzoxazines. Liebigs Annalen der Chemie, v. 1987, n. 8, p. 921-925, 1987. Disponível em:https://doi.org/10.1002/jlac.198719870849

[2] ALCOLEA PALAFOX, M. et al. Study of phenothiazine and N methyl phenothiazine by infrared, Raman, 1H-, and 13C-NMR spectroscopies. International Journal of Quantum Chemistry, v. 89, n. 3, p. 147–171, 2002. Disponível em:https://doi.org/10.1002/qua.10314.

[3] ALSWAH, M. et al. Synthesis and Biological Evaluation of Some [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline Derivatives as Novel Anticonvulsant Agents. ISRN Organic Chemistry, v. 2013, art. 587054, p. 1-10, 2013. Disponível em:https://doi.org/10.1155/2013/587054.

[4] CHEN, Meng-Chi; CHEN, Deng-Gao; CHOU, Pi-Tai. Fluorescent chromophores containing the nitro group: relatively unexplored emissive properties. ChemPlusChem, v. 86, n. 1, p. 11–27, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1002/cplu.202000592.

[5] GRITSENKO, A. N. et al. Phenothiazine syntheses: XXI. 3-Aminophenothiazine and some of its transformation products. Chemistry of Heterocyclic Compounds, v. 3, n. 4, p. 537-539, 1967. Disponível em:https://doi.org/10.1007/BF00481596.

[6] HOSSEINNEZHAD, M. et al. Synthesis and application of some novel fluorescent heterocyclic disperse dyestuffs based on phenothiazine on polyester. Arabian Journal of Chemistry, v. 12, n. 8, p. 2069–2076, 2019. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.027.

[7] KAMBALE, V.; JADHAV, J.; PISTE, P. Ultrasound-assisted, green and efficient synthesis of ferrocene-appended azo-phenothiazines. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, v. 4, art. 100125, 2021. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100125.

[8] KAUSHIK, Rahul et al. Near-Infrared Probes for Biothiols (Cysteine, Homocysteine, and Glutathione): A Comprehensive Review. ACS Omega, v. 8, n. 1, p. 98–126, 2023. Disponível em:https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06218.

[9] KHAN, Faizal; MISRA, Rajneesh. Recent advances in the development of phenothiazine and its fluorescent derivatives for optoelectronic applications. Journal of Materials Chemistry C, v. 11, n. 8, p. 2786–2825, 2023. Disponível em:https://doi.org/10.1039/d2tc04326b.

[10] KUMAR, A. et al. O metabolismo e a importância da homocisteína na nutrição e saúde. Nutrition & Metabolism, v. 14, art. 78, 2017. Disponível em:https://doi.org/10.1186/s12986-017-0233-z.

[11] LIU, Wenjuan; CHEN, Jie; XU, Zhaochao. Fluorescent probes for biothiols based on metal complex. Coordination Chemistry Reviews, v. 429, art. 213638, 2021. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213638.

[12] LU, Xianlin; ZHAN, Yu; HE, Wei. Recent development of small-molecule fluorescent probes based on phenothiazine and its derivates. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 234, art. 112528, 2022. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2022.112528.

[13] MWAFULIRWA, M. et al. Recent advances in dual response molecular probes for biothiols. Smart Molecules, v. 2, n. 1, art. e20240044, 2024. Disponível em:https://doi.org/10.1002/smo.20240044.

[14] NARAYAN, L. et al. Quinoxaline appended 1, 2, 3-triazole: A “turn off” fluorescent probe for selective Fe3+ ion recognition. Microchemical Journal, v. 218, art. 115247, 2025. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115247.

[15] ONOABEDJE, Efeturi A. et al. Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine & phenoxazine polycycles. Journal of Molecular Structure, v. 1175, p. 956-962, 2019. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.064.

[16] PAUDEL, S.; WU, G.; WANG, X. Amino Acids in Cell Signaling: Regulation and Function. In: WU, G. (ed.). Amino Acids in Nutrition and Health. Cham: Springer, 2021. p. 19-37. (Advances in Experimental Medicine and Biology, v. 1332). Disponível em:https://doi.org/10.1007/978-3-030-74180-8_2.

[17] PAVÃO, Maria Leonor et al. Chapter Three - Cysteine and related aminothiols in cardiovascular disease, obesity and insulin resistance. Advances in Clinical Chemistry, v. 109, p. 75-127, 2022. Disponível em:https://doi.org/10.1016/bs.acc.2022.03.003.

[18] WANG, Bo et al.Preparation method of 3-aminophenothiazine. Depositante: Bo Wang. CN121591677A. Depósito: 3 mar. 2026.

[19] ZHANG, W. et al. Simultaneous Determination of Glutathione, Cysteine, Homocysteine, and Cysteinylglycine in Biological Fluids by Ion-Pairing High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Precolumn Derivatization. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 62, n. 25, p. 5845–5852, 2014. Disponível em:https://doi.org/10.1021/jf5014007.

[20] ZHENG, Y. et al. A Phenothiazine-HPQ Based Fluorescent Probe with a Large Stokes Shift for Sensing Biothiols in Living Systems. Molecules, v. 26, n. 8, art. 2337, 2021. Disponível em:https://doi.org/10.3390/molecules26082337.

Anexos



Figura 1 - Rota sintética dos derivados FTZ1, FTZ2 e FTZ3



Figura 2 - Rota sintética do derivado BOQX1



Figura 3 - Espectros de IV da NFTZ e NFTZ_RC



Figura 4 - Espectro de RMN de 1H do composto NFTZ



Figura 5 - Espectro de RMN de 13C do composto NFTZ



Figura 6 - Fluorescência emitida pelo BOQX e N-BOQX



Figura 7 - Espectros de IV do BOQX e N-BOQX

CÓDIGO: ET1442

AUTOR: ALLAN MARTIN CORREIA DE MEDEIROS

ORIENTADOR: LEONARDO DANTAS MACHADO

TÍTULO: Propriedades viscoelásticas de carbono microporoso com molde de zeólita

Resumo

Carbonos com molde de zeólita (ZTC) são materiais porosos formados por nanotubos de carbono interconectados, com potencial em aplicações que dependem de absorção de energia mecânica, como amortecimento de vibração. O objetivo final deste projeto é caracterizar o comportamento viscoelástico de uma ZTC por meio de simulações de dinâmica molecular que reproduzam uma Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). Nesta etapa preliminar, comparamos os potenciais interatômicos AIREBO e ReaxFF, no pacote LAMMPS, através de ensaios de tração uniaxial e de deformação senoidal de grande amplitude, nas três direções principais da estrutura e em duas densidades. Os ensaios de tração revelaram forte anisotropia mecânica: a direção perpendicular aos canais teve módulo de Young bem menor (14-45 GPa) do que as direções dos canais (38-122 GPa), e a discrepância entre os potenciais variou de 1,07 a 3,18 vezes conforme a direção. A redução de densidade diminuiu a rigidez na maioria dos casos, exceto na direção Y com AIREBO. Sob deformação senoidal de grande amplitude, a curva do AIREBO na direção Y de alta densidade não retornou a um laço de histerese estável, com picos de tensão crescentes entre ciclos, indício de deformação plástica acumulada.

Palavras-chave: ZTC, dinâmica molecular, viscoelasticidade, anisotropia

TITLE: Viscoelastic Properties of Zeolite-Templated Microporous Carbon

Abstract

Zeolite-templated carbons (ZTC) are porous materials formed by interconnected carbon nanotubes, with potential in applications that rely on mechanical energy absorption, such as vibration damping. The final goal of this project is to characterize the viscoelastic behavior of a ZTC through molecular dynamics simulations that reproduce a Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In this preliminary stage, we compared the AIREBO and ReaxFF interatomic potentials, in the LAMMPS package, through uniaxial tensile tests and large-amplitude sinusoidal deformation tests, along the three principal directions of the structure and at two densities. The tensile tests revealed strong mechanical anisotropy: the direction perpendicular to the channels showed a much lower Young's modulus (14-45 GPa) than the channel directions (38-122 GPa), and the discrepancy between the potentials ranged from 1.07 to 3.18 times depending on

direction. Reducing density decreased stiffness in most cases, except for the Y direction with AIREBO. Under large-amplitude sinusoidal deformation, the AIREBO curve for the high-density Y direction did not settle into a stable hysteresis loop, showing increasing stress peaks between cycles — an indication of accumulated plastic deformation.

Keywords: ZTC, molecular dynamics, viscoelasticity, anisotropy

Introdução

Nas últimas décadas, a busca por materiais nanoestruturados de baixa dimensionalidade — como nanotubos de carbono e grafeno — revelou propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais [1]. Contudo, a escala reduzida desses materiais dificulta seu emprego direto em diversas aplicações de engenharia [1]. Uma estratégia para superar essa limitação consiste em utilizar essas estruturas de baixa dimensionalidade como blocos de construção de materiais tridimensionais (3D) extensos, que idealmente herdam as propriedades de seus nanocomponentes; montar essas estruturas 3D nanoestruturadas, no entanto, continua sendo uma tarefa desafiadora [2].

Um dos caminhos para essa montagem é o uso de zeólitas como molde (template) para o crescimento de nanoestruturas de carbono: a estrutura cresce dentro dos poros e canais moleculares da zeólita, que em seguida é removida quimicamente, originando um carbono microporoso com molde de zeólita (zeolite-templated carbon, ZTC) [3]. Um estudo recente propôs e caracterizou mecanicamente uma ZTC formada por nanotubos de carbono (6,0) interconectados, reproduzindo a geometria dos canais da zeólita BEA [3].

As propriedades viscoelásticas desse material, no entanto, ainda não haviam sido investigadas — uma lacuna relevante, já que compreender como um material dissipa energia mecânica é essencial para avaliar seu potencial de uso em sistemas amortecedores [4]. Estudos anteriores mostraram que nanoestruturas de carbono podem apresentar dissipação de energia praticamente independente da frequência de carregamento [4] e da temperatura [5], o que reforça o interesse em caracterizar esse comportamento também para a ZTC considerada aqui.

O objetivo final deste projeto é caracterizar o comportamento viscoelástico da ZTC citada, por meio de simulações de dinâmica molecular que reproduzem uma Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) [4].

Este documento apresenta os primeiros resultados obtidos nessa etapa: ensaios preliminares de tração e de deformação senoidal, conduzidos com dois potenciais interatômicos distintos — AIREBO e ReaxFF —, com o objetivo de validar a metodologia de simulação e orientar a escolha do potencial mais adequado para uma posterior campanha sistemática de DMA.

Metodologia

3.1 Simulações de Dinâmica Molecular no LAMMPS

O LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [6] é um código de dinâmica molecular clássica amplamente empregado para simular sistemas atomísticos com dezenas de milhares a bilhões de átomos. O método consiste em integrar numericamente as equações de movimento de Newton para cada átomo do sistema, calculando a trajetória resultante da força que atua sobre cada um a cada instante de tempo; essa força é obtida a partir do potencial interatômico empregado — neste trabalho, o AIREBO ou o ReaxFF, detalhados nas Seções 3.2 e 3.3. O algoritmo que efetivamente integra essas equações no tempo — isto é, que avança as posições e velocidades atômicas a cada passo de simulação.

3.1.1 Algoritmo de Integração de Verlet

A dedução a seguir segue o desenvolvimento apresentado por Satoh [10] e por Oliveira [11], e mostra como o algoritmo de Verlet surge diretamente da segunda lei de Newton, esclarecendo como o LAMMPS efetivamente avança o sistema no tempo.

Considere um sistema de N átomos, cada um de massa mi, sujeitos a uma força resultante fi (proveniente das interações interatômicas e de eventuais campos externos). A equação de movimento de cada átomo i é simplesmente a segunda lei de Newton,

$$f_i = m_i \ddot{r}_i, \quad (1)$$

o que fornece um sistema de N equações diferenciais que, para um sistema de muitos corpos, não pode ser resolvido analiticamente. É necessário reescrevê-lo como uma equação de recorrência, adequada à solução numérica em um computador.

Para isso, expande-se uma componente cartesiana da posição, x(t + h), em série de Taylor em torno de t, sendo h o passo de tempo da simulação:

$$x(t+h) = x(t) + h\,\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2!}\ddot{x}(t) + \frac{h^3}{3!}\dddot{x}(t) + \ldots \quad (2)$$

e, de forma análoga, expande-se $x(t-h)$:

$$x(t-h) = x(t) - h\,\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2!}\ddot{x}(t) - \frac{h^3}{3!}\dddot{x}(t) + \ldots \quad (3)$$

Somando as duas expressões, os termos de ordem ímpar se cancelam e restam apenas os de ordem par; isolando a aceleração $\ddot{x}(t)$ e desprezando termos de ordem h^4 e superiores, obtém-se

$$\ddot{x}(t) = \frac{x(t+h) + x(t-h) - 2x(t)}{h^2} + O(h^2), \quad (4)$$

em que $O(h^2)$ é o erro de truncamento da aproximação — pequeno, desde que h seja suficientemente curto frente às escalas de tempo características do sistema (tipicamente frações de femtossegundo, de modo a resolver os modos de vibração atômica de maior frequência, como as ligações C–H e C–C).

Usando $f_{xi}(t) = m_i\,\ddot{x}_i(t)$, chega-se à forma de recorrência do método de Verlet para a posição,

$$x_i(t+h) = 2x_i(t) - x_i(t-h) + \frac{h^2}{m_i} f_{xi}(t), \quad (5)$$

válida, de forma análoga, para as componentes y e z. Note que essa expressão permite calcular a próxima posição de cada átomo unicamente a partir das duas posições anteriores e da força atual, sem necessidade explícita da velocidade.

Quando a velocidade é necessária, ela pode ser obtida pela derivada central,

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+h) - r_i(t-h)}{2h}. \quad (6)$$

Reorganizando essa relação e combinando-a com a equação de recorrência da posição, chega-se à formulação mais utilizada na prática — o método da velocidade de Verlet (velocity Verlet):

$$r_i(t+h) = r_i(t) + h\,v_i(t) + \frac{h^2}{2m_i} f_i(t), \quad (7)$$

$$v_i(t+h) = v_i(t) + \frac{h}{2m_i}\left[f_i(t) + f_i(t+h)\right]. \quad (8)$$

Esse esquema atualiza posições e velocidades de forma simétrica e explícita, com erro de truncamento da ordem de h^2, sendo numericamente estável e simplético — isto é, preserva o volume no espaço de fases (teorema de Liouville), o que garante boa conservação de energia mesmo em

simulações
longas. É essa a formulação implementada no integrador padrão do LAMMPS (comando fix nve)
e utilizada em todas as simulações deste trabalho.
Antes de qualquer ensaio mecânico, cada estrutura é equilibrada termodinamicamente: tipicamente
por uma minimização de energia, seguida de dinâmica em ensembles estatísticos controlados — NVT,
com um termostato (mecanismo que reescala ou ajusta as velocidades atômicas a cada passo para
manter a temperatura média do sistema próxima de um valor-alvo; neste trabalho, usa-se o esquema
de Nosé–Hoover [10]), e/ou NPT, com um barostato acoplado.
Dois tipos de ensaio mecânico foram simulados neste trabalho. No ensaio de tração (monotônico),
a caixa de simulação é deformada progressivamente ao longo de uma direção — neste relatório,
testam-se as três direções principais, X, Y e Z — a uma taxa de deformação constante, até a fratura.
O módulo de Young (E) de cada direção foi obtido a partir desse ensaio de tração, por ajuste
linear da região de deformação inicial, de comportamento aproximadamente linear (entre 0 e 2% de
deformação).
Já na deformação senoidal (ensaio dinâmico-mecânico), a caixa de simulação é deformada peri-
odicamente segundo uma função senoidal,
$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \operatorname{sen}(\omega t)$, (9)
com amplitude ε_0 e frequência angular ω fixas, e a tensão resultante $\sigma(t)$ é registrada ao longo do
tempo.

3.2 Potencial AIREBO

O potencial AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order), desenvolvido por
Stuart, Tutein e Harrison (2000) [7], é uma extensão do potencial REBO (Reactive Empirical Bond
Order) de Brenner, amplamente utilizado para descrever hidrocarbonetos e nanoestruturas de car-
bono — como nanotubos e grafeno. A energia potencial total do sistema resulta da soma de três
contribuições: uma parcela REBO, uma parcela de Lennard-Jones (LJ) e uma parcela torcional.

3.3 Potencial ReaxFF (REAX)

O ReaxFF (Reactive Force Field), desenvolvido originalmente por van Duin, Dasgupta, Lorant e
Goddard (2001) [9], é um campo de força reativo de propósito mais geral do que o AIREBO, aplicável
a uma ampla variedade de sistemas químicos. O esquema de equalização de cargas confere ao ReaxFF

sua principal vantagem — a capacidade de capturar efeitos de polarização e de transferência de
carga durante reações químicas —, mas também é o principal responsável pelo seu maior custo
computacional. Mesmo sendo um sistema de carbono puro, os resultados para cada um dos potenciais pode diferir,
pois foram parametrizados de forma independente (AIREBO e ReaxFF).

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussão
Para auxiliar na compreensão da orientação geométrica discutida a seguir, a Figura 1 ilustra as células
de simulação e as direções cristalográficas (X, Y e Z) estabelecidas, esclarecendo a correspondência
física entre o eixo dos canais tubulares e o eixo perpendicular na ZTC.

Nesta seção comparam-se os resultados obtidos com os potenciais AIREBO e ReaxFF para a ZTC.
Apresentamos primeiro os ensaios de tração — alta densidade e, na sequência, baixa densidade —, e
depois os ensaios de deformação senoidal de grande amplitude, também organizados por densidade,
incluindo em cada caso tanto as curvas de tensão–deformação quanto a resposta no domínio do
tempo. Em cada gráfico de tensão–deformação, a curva vermelha tracejada corresponde ao ajuste
linear da região elástica inicial, usado para extrair o módulo de Young.

4.1 Ensaios de Tração — Alta Densidade (X, Y, Z)
Os ensaios de tração uniaxial foram realizados nas três direções principais da ZTC de alta densidade
— X, Y e Z —, com os potenciais AIREBO e ReaxFF. Fisicamente, nesta estrutura a direção X
corresponde à direção perpendicular aos canais, enquanto Y e Z correspondem ao eixo dos canais
tubulares.
A Figura 2 apresenta as curvas de tensão–deformação na direção X, a que apresenta a menor
rigidez entre as três, segundo ambos os potenciais: o módulo de Young obtido foi de 14,39 GPa
com o AIREBO e de 45,01 GPa com o ReaxFF (ReaxFF ≈3,13 vezes mais rígido). O padrão de
falha também difere: o AIREBO exibe um platô ruidoso pós-pico, sem queda única nítida, com
tensão de pico em torno de 2,5–3,4 GPa; já o ReaxFF mostra um padrão multiestágio,

com queda
abrupta dominante em ≈37% de deformação e tensão de pico de ≈6–8 GPa.

Na direção Y (Figura 3), os dois potenciais divergem de forma bem mais expressiva: o módulo de
Young sobe para 38,19 GPa (AIREBO) e 121,59 GPa (ReaxFF) — este último cerca de 3,18 vezes
maior —, com tensão de fratura de ≈6,5–6,8 GPa (AIREBO) contra ≈34–35 GPa (ReaxFF), e
deformação de fratura de ≈0,14 e ≈0,27, respectivamente. O ReaxFF prevê, portanto, uma ZTC
substancialmente mais rígida e resistente do que o AIREBO nesta direção.
Já na direção Z (Figura 4), a diferença entre os potenciais é a menor entre as três direções: o
ReaxFF (88,02 GPa) é apenas ≈1,07 vezes mais rígido do que o AIREBO (82,41 GPa). Ambos
os potenciais mostram um padrão de falha multiestágio, com picos de tensão observados entre ≈8–
10 GPa (AIREBO) e ≈30–40 GPa (ReaxFF).

Em síntese, ambos os potenciais indicam uma ZTC mecanicamente anisotrópica, com as direções
dos canais (Y e Z) apresentando substancialmente maior rigidez do que a direção perpendicular à
malha (X). A magnitude da discrepância entre AIREBO e ReaxFF também depende fortemente
da direção de carregamento — de ≈1,07× em Z a ≈3,18× em Y —, sugerindo que a escolha do
potencial interage com a anisotropia da ZTC.

4.2 Ensaios de Tração — Baixa Densidade (X, Y, Z)
Para investigar como a densidade da ZTC afeta suas propriedades mecânicas, repetimos os ensaios
de tração nas três direções para a estrutura de baixa densidade.
Na direção X (Figura 5), os módulos de Young caem para 3,12 GPa (AIREBO) e 3,21 GPa (ReaxFF)
— ante 14,39 GPa e 45,01 GPa em alta densidade —, uma redução drástica, como se esperaria para
uma estrutura com menor massa.

Na direção Y (Figura 6), o comportamento diverge entre os potenciais: com o AIREBO, a redução
de densidade aumenta a rigidez, de 38,19 GPa para 77,71 GPa (≈103% maior); já com o ReaxFF,
o módulo cai de 121,59 GPa para 65,59 GPa, seguindo a tendência das demais direções.

Na direção Z (Figura 7), o módulo de Young também decai com a redução de densidade: de 82,41 GPa
para 70,30 GPa com o AIREBO, e de 88,02 GPa para 59,72 GPa com o ReaxFF.

Em conjunto, os resultados mostram que a redução de densidade diminui consistentemente a rigidez elástica nas direções X e Z, em ambos os potenciais, e na direção Y com o ReaxFF. O aumento de rigidez visto em Y com o AIREBO destoa desse padrão e sugere um arranjo estatístico particular desta amostra específica, ou uma sensibilidade inerente do potencial à configuração esparsa da estrutura de baixa densidade — hipóteses que exigem testes de múltiplas amostras independentes para validação estatística.

4.3 Deformação Senoidal de Grande Amplitude — Alta Densidade (X, Y, Z)

Para complementar o entendimento mecânico além do regime elástico, realizamos ensaios de deformação senoidal com amplitude de ±10% de deformação para a ZTC de alta densidade, nas três direções principais. Esse ensaio explora deliberadamente um regime de grandes deformações cíclicas, distinto da resposta linear avaliada nos ensaios de tração. Nas curvas cíclicas resultantes, também determinamos o módulo elástico para baixos valores de deformação, ao qual chamamos Rigidez Aparente (Eap); esse coeficiente difere do Módulo de Young devido a fatores como a maior taxa de deformação e o padrão senoidal (não linear) empregado para aplicar a deformação.

Para a direção X, dispomos por ora apenas da resposta no domínio do tempo (Figura 8); a curva detensão–deformação correspondente ainda está em processamento.

Na direção Y, a Figura 9 mostra as curvas de tensão–deformação: a Rigidez Aparente obtida foi de 133,01 GPa (AIREBO) e 136,09 GPa (ReaxFF) — valores próximos entre si, ao contrário do observado nos ensaios de tração.

A curva do AIREBO (Figura 9a) não fecha em um laço de histerese estável: o ramo de compressão dos diferentes ciclos permanece bem reprodutível, mas o ramo de tração diverge progressivamente entre ciclos, com picos de tensão cada vez mais altos (chegando a ≈15 GPa no último ciclo mostrado) intercalados por quedas abruptas de vários GPa. Esse padrão é mais consistente com acúmulo de deformação irreversível (rearranjos atômicos) a cada ciclo de grande amplitude do que com um regime puramente elástico-linear, e reforça a necessidade dos ensaios de pequena amplitude já previstos como próxima etapa deste trabalho (Seção 6) para uma caracterização viscoelástica confiáve

A Figura 10 mostra a resposta no domínio do tempo correspondente: nota-se um primeiro ciclo transiente, com um pico inicial isolado, antes de a resposta se estabilizar em um regime mais periódico nos ciclos subsequentes. Esse transiente inicial seguido de estabilização é coerente com a hipótese de um rearranjo na malha atômica (acomodação), em que um regime permanente é atingido apenas após alguns ciclos iniciais absorverem eventuais defeitos conformacionais ou promoverem microalinhamentos favoráveis à trajetória cíclica.

Na direção Z, a Figura 11 mostra um comportamento distinto: a Rigidez Aparente foi de 86,71 GPa (AIREBO) e 161,30 GPa (ReaxFF), com a tensão de resposta variando entre ≈ −5 e 12 GPa (AIREBO) e entre ≈ −5 e 19 GPa (ReaxFF). Os laços de histerese são fortemente assimétricos entre tração e compressão: a tensão de resposta estabiliza (achata) ao atingir uma deformação compressiva além de −5%, o que provavelmente está associado a algum mecanismo de falha, como a flambagem (dobramento) das paredes dos nanotubos no canal

A Figura 12 apresenta a resposta no domínio do tempo correspondente.

Em nenhuma das curvas de resposta no domínio do tempo apresentadas (direções X, Y e Z) a resposta é uma senoide simétrica: os picos de tensão (tração) são consistentemente mais agudos e elevados do que os vales (compressão), corroborando a assimetria por flambagem local discutida acima. Comparando as direções, o canal Z produz uma tensão de resposta consideravelmente superior à da direção perpendicular X para a mesma deformação aplicada.

4.4 Deformação Senoidal de Grande Amplitude — Baixa Densidade (X, Y, Z)

Repetimos o protocolo senoidal de grande amplitude (±10%) para a estrutura de baixa densidade, nas três direções.

Na direção X (Figura 13), a Rigidez Aparente foi de 3,59 GPa (AIREBO) e 3,15 GPa (ReaxFF); os ciclos sucessivos coincidem, sem histerese acentuada.

Na direção Y (Figura 14), a Rigidez Aparente foi de 76,74 GPa (AIREBO) e 70,69 GPa (ReaxFF).

Diferentemente do caso de alta densidade, o AIREBO aqui apresenta ciclos bem mais regulares e praticamente sobrepostos, sem os grandes desvios vistos na Figura 9. Já o ReaxFF,

embora também
mais estável do que em alta densidade, ainda exibe pequenas irregularidades — um leve laço de
histerese por volta de +3% de deformação e uma leve não monotonicidade na compressão entre −5%
e −7, 5% —, de modo que a maior robustez estrutural em baixa densidade parece mais evidente para
o AIREBO do que para o ReaxFF.
Na direção Z (Figura 15), a Rigidez Aparente sobe para 63,69 GPa (AIREBO) e 59,42 GPa (ReaxFF);
a curva exibe um vale pronunciado por volta de −5% de deformação antes de subir consistentemente,
sugerindo o mesmo evento de dobramento sob compressão visto na alta densidade.
Quanto à resposta no domínio do tempo, a diferença de escala entre as direções X e Z (Figuras 16
e 17) é marcante: a tensão de resposta em X mal ultrapassa ±0,4 GPa, ao passo que em Z a resposta
atinge picos de ≈5 GPa (AIREBO) e ≈4 GPa (ReaxFF). Como o eixo vertical do gráfico de X é
definido pela amplitude da própria deformação aplicada (±10%), a resposta de baixa magnitude fica
visualmente comprimida, dificultando a percepção fina de sua curvatura — um efeito de escala a ser
corrigido em versão futura da figura, com eixos reajustados à magnitude real da resposta em X

Já para a direção Y (Figura 18), a curva do AIREBO apresenta-se lisa e contínua, desprovida de
ruídos locais severos, diferentemente dos pequenos patamares oscilatórios pontuais no ReaxFF.

4.5 Síntese: Densidade e Direção no Ensaio de Grande Amplitude
Considerando todas as combinações de direção, densidade e potencial ensaiadas, a Rigidez Aparente
variou de ≈3,15–3,59 GPa (direção X, baixa densidade) a 161,30 GPa (direção Z, alta densidade,
ReaxFF) — evidenciando o forte efeito conjunto da densidade e da anisotropia estrutural sobre a
resposta mecânica sob grande amplitude.
A variação de rigidez sob regime cíclico extremo se apoia em reconfigurações da estrutura e possíveis
instabilidades de flambagem sob tensão de compressão máxima (-10%), gerando respostas depen-
dentes de acomodação contínua da malha carbonosa que divergem do comportamento puramente
elástico aferido em repouso.

Conclusão

• Ambos os potenciais avaliados reproduzem, qualitativamente, o comportamento mecânico esperado para a ZTC. Divergem, porém, de forma sistemática nos valores de módulo de Young quantitativos, com o ReaxFF indicando uma rigidez consistentemente diferente do AIREBO ao longo das diferentes intersecções espaciais.
• Os ensaios de tração confirmam que a ZTC é mecanicamente anisotrópica, com módulos de Young dominantes nas direções Y e Z (que representam os canais tubulares) e notadamente mínimos na direção X (eixo perpendicular da malha).
• A redução de massa (baixa densidade) resulta majoritariamente em redução da rigidez elástica e resistência mecânica (eixos X e Z para ambos modelos e eixo Y com ReaxFF).

Referências

[1] Xu, L., Wei, N., Zheng, Y., Fan, Z., Wang, H. Q., & Zheng, J. C., 2012. Graphene-nanotube 3D networks: intriguing thermal and mechanical properties. Journal of Materials Chemistry, 22(4), 1435–1444.
[2] Nishihara, H., & Kyotani, T. (2018). Zeolite-templated carbons – three-dimensional microporous graphene frameworks. Chemical Communications, 54(45), 5648–5673.
[3] Ambekar, R. S., Oliveira, E. F., Kushwaha, B., Pal, V., Machado, L. D., Sajadi, S. M., et al., & Tiwary, C. S. (2021). On the mechanical properties of atomic and 3D printed zeolite-templated carbon nanotube networks. Additive Manufacturing, 37, 101628.

[4] Shi, K., Zhao, Y., Hao, W., Sang, Y., Li, J., Miao, L., et al., & Wang, C. (2024). Tunable viscoelasticity of bulk fullerene network via high-temperature annealing. Diamond and Related Materials, 144, 111030.
[5] Xu, M., Futaba, D. N., Yamada, T., Yumura, M., & Hata, K. (2010). Carbon nanotubes with temperature-invariant viscoelasticity from −196◦C to 1000◦C. Science, 330(6009), 1364–1368.
[6] Plimpton, S., 1995. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics.

Journal of
Computational Physics, 117(1), pp. 1–19.
[7] Stuart, S. J., Tutein, A. B. e Harrison, J. A., 2000. A reactive potential for hydrocarbons with
intermolecular interactions. The Journal of Chemical Physics, 112(14), pp. 6472–6486.
[8] Humphrey, W., Dalke, A. e Schulten, K., 1996. VMD: visual molecular dynamics. Journal of
Molecular Graphics, 14(1), pp. 33–38.
[9] van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F., & Goddard, W. A. (2001). ReaxFF: A reactive
force field for hydrocarbons. The Journal of Physical Chemistry A, 105(41), 9396–9409.
[10] Satoh, A. (2011). Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte
Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics. 1. ed. Ams-
terdam: Elsevier.
[11] Oliveira, J. A. L. (2024). O papel dos defeitos Stone-Wales nas propriedades mecânicas e tri-
bológicas de bicamadas de grafeno. Monografia (Bacharelado em Física) — Universidade Federal
do Rio Grande do Norte, Natal.

Anexos



Figura 1. Representação das células atômicas da ZTC renderizadas no VMD, evidenciando os eixos ortogonais e o alinhamento dos canais contínuos.



Figura 2. Curvas de tensão–deformação em ensaio de tração uniaxial na direção X, ZTC de alta densidade. A curva vermelha tracejada indica o ajuste linear da região elástica (0-2% de deformação).



Figura 3. Curvas de tensão–deformação em ensaio de tração uniaxial na direção Y, ZTC de alta densidade.



Figura 4. Curvas de tensão–deformação em ensaio de tração uniaxial na direção Z, ZTC de alta densidade.



Figura 5. Curvas de tensão–deformação em ensaio de tração uniaxial na direção X, ZTC de baixa densidade.



Figura 6. Curvas de tensão–deformação em ensaio de tração uniaxial na direção Y, ZTC de baixa densidade.



Figura 7. Curvas de tensão–deformação em ensaio de tração uniaxial na direção Z, ZTC de baixa densidade.



Figura 8. Deformação aplicada (azul) e tensão de resposta (laranja) em função do tempo, ensaio senoidal de grande amplitude na direção X, ZTC de alta densidade.



Figura 9. Curvas de tensão–deformação em ensaio de deformação senoidal de grande amplitude (±10% de defor- mação) na direção Y, ZTC de alta densidade, com vários ciclos sobrepostos.



Figura 10. Deformação aplicada (azul) e tensão de resposta (laranja) em função do tempo, ensaio senoidal de grande amplitude na direção Y, ZTC de alta densidade.



Figura 11. Curvas de tensão–deformação em ensaio de deformação senoidal de grande amplitude (±10% de defor- mação) na direção Z, ZTC de alta densidade, com vários ciclos sobrepostos.



Figura 12. Deformação aplicada (azul) e tensão de resposta (laranja) em função do tempo, ensaio senoidal de grande amplitude na direção Z, ZTC de alta densidade.



Figura 13. Curvas de tensão–deformação em ensaio de deformação senoidal de grande amplitude (±10% de defor- mação) na direção X, ZTC de baixa densidade.



Figura 14. Curvas de tensão–deformação em ensaio de deformação senoidal de grande amplitude (±10% de defor- mação) na direção Y, ZTC de baixa densidade, com vários ciclos sobrepostos.



Figura 15. Curvas de tensão–deformação em ensaio de deformação senoidal de grande amplitude (±10% de defor- mação) na direção Z, ZTC de baixa densidade.



Figura 16. Deformação aplicada (azul) e tensão de resposta (laranja) em função do tempo, ensaio senoidal de grande amplitude na direção X, ZTC de baixa densidade.



Figura 17. Deformação aplicada (azul) e tensão de resposta (laranja) em função do tempo, ensaio senoidal de grande amplitude na direção Z, ZTC de baixa densidade.



Figura 18. Deformação aplicada (azul) e tensão de resposta (laranja) em função do tempo, ensaio senoidal de grande amplitude na direção Y, ZTC de baixa densidade.

CÓDIGO: ET1445

AUTOR: ANA BEATRIZ SALDANHA DA SILVA EZEQUIEL

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: Influência da Razão Si/Al e da Dopagem Metálica em Zeólitas ZSM-5 para Ozonização Catalítica de Água Produzida.

Resumo

A água produzida é um dos principais efluentes gerados na exploração e produção de petróleo e gás natural, apresentando elevada complexidade físico-química e contaminantes como hidrocarbonetos, fenóis, sais e metais. Diante das limitações dos métodos convencionais de tratamento, os Processos Oxidativos Avançados destacam-se pela capacidade de degradar compostos orgânicos recalcitrantes. Nesse contexto, este trabalho avalia a influência da razão silício/alumínio (Si/Al) e da dopagem metálica em zeólitas ZSM-5 aplicadas à ozonização catalítica para o tratamento de água produzida. Foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al de 25 e 50 pelo método hidrotérmico, posteriormente calcinadas e modificadas com cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn) por troca iônica. Os materiais foram submetidos a caracterizações estruturais e físico-químicas para verificar a formação da estrutura ZSM-5 e avaliar os efeitos da composição e da incorporação metálica. Os resultados obtidos até o momento demonstram a viabilidade da síntese das zeólitas com diferentes razões Si/Al e da incorporação dos metais estudados, resultando em materiais com potencial para aplicação na ozonização catalítica. O estudo contribui para o desenvolvimento de catalisadores voltados a tecnologias mais sustentáveis e eficientes para o tratamento de efluentes da indústria petrolífera.

Palavras-chave: Água produzida; ZSM-5; Ozonização catalítica; Zeólitas.

TITLE: Influence of Si/Al Ratio and Metal Doping on the Performance of ZSM-5 Zeolites in Produced Water Catalytic Ozonation.

Abstract

Produced water is one of the main effluents generated during oil and natural gas exploration and production, presenting high physicochemical complexity and containing contaminants such as hydrocarbons, phenols, salts, and metals. Given the limitations of conventional treatment methods, Advanced Oxidation Processes stand out for their ability to degrade recalcitrant organic compounds. In this context, this study evaluates the influence of the silicon/aluminum (Si/Al) ratio and metal doping of ZSM-5 zeolites applied to catalytic ozonation for produced water treatment. ZSM-5 zeolites with Si/Al

ratios of 25 and 50 were synthesized by the hydrothermal method, subsequently calcined and modified with cobalt (Co), copper (Cu), iron (Fe), and manganese (Mn) through ion exchange. The materials were subjected to structural and physicochemical characterization to confirm the formation of the ZSM-5 structure and evaluate the effects of composition and metal incorporation. The results obtained so far demonstrate the feasibility of synthesizing zeolites with different Si/Al ratios and incorporating the investigated metals, resulting in materials with potential application in catalytic ozonation. This study contributes to the development of catalysts aimed at more sustainable and efficient technologies for treating effluents from the petroleum industry.

Keywords: Produced water; ZSM-5; Catalytic ozonation; Zeolites

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A água produzida (AP) é o principal efluente líquido gerado durante as atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural. Sua composição resulta da mistura entre a água presente nos reservatórios e a água injetada nos processos de recuperação de petróleo, apresentando elevada complexidade química e variabilidade composicional. Entre seus principais contaminantes destacam-se hidrocarbonetos, compostos aromáticos, fenóis, ácidos orgânicos, sólidos suspensos, metais e elevadas concentrações de sais dissolvidos (QI et al., 2021). O elevado volume de AP gerado pela indústria petrolífera, associado às exigências ambientais para descarte e reúso, demanda tecnologias mais eficientes para seu tratamento.

No Rio Grande do Norte, importante produtor de petróleo onshore no Brasil, a gestão da água produzida constitui um desafio ambiental e operacional. O crescimento da produção de petróleo na região contribui para a geração desse efluente, reforçando a necessidade de soluções capazes de remover contaminantes orgânicos recalcitrantes e possibilitar alternativas de reaproveitamento hídrico. Além disso, as condições de escassez hídrica observadas em parte do estado tornam ainda mais relevante o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento avançado desses efluentes (SILVA, 2013).

Os métodos convencionais de tratamento da AP incluem separação gravitacional, flotação, filtração e processos físico-químicos. Embora eficientes na remoção de óleo livre e sólidos suspensos, apresentam limitações na degradação de compostos orgânicos persistentes (DOTTO et al., 2020). Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam-se como alternativas promissoras por gerarem espécies altamente oxidantes capazes de degradar moléculas orgânicas de difícil remoção (MACHULEK JR. et al., 2009).

Dentre os POAs, a ozonização catalítica destaca-se por combinar o potencial oxidante do ozônio com materiais catalíticos que favorecem sua decomposição em espécies reativas, aumentando a eficiência do processo. Catalisadores heterogêneos apresentam vantagens como facilidade de separação do meio reacional, possibilidade de reutilização e estabilidade operacional. Entre esses materiais, as zeólitas destacam-se pela elevada área superficial, estabilidade térmica e química e possibilidade de modificação de suas propriedades.

A zeólita ZSM-5 é particularmente interessante para aplicações catalíticas devido à sua estrutura cristalina do tipo MFI, com sistema de poros bem definido e elevada estabilidade. Suas propriedades podem ser ajustadas pela razão silício/alumínio (Si/Al),

que influencia sua acidez, hidrofobicidade e interação com espécies reativas. A incorporação de metais de transição também pode favorecer mecanismos redox associados à ativação do ozônio, potencializando a formação de espécies oxidantes responsáveis pela degradação de contaminantes.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da razão Si/Al e da dopagem metálica em zeólitas ZSM-5 aplicadas à ozonização catalítica para o tratamento de água produzida. Foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al de 25 e 50, posteriormente modificadas com cobalto, cobre, ferro e manganês. A investigação busca contribuir para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e de tecnologias sustentáveis aplicadas ao tratamento de efluentes da indústria de petróleo e gás.

Metodologia

2. METODOLOGIA

2.1 Levantamento bibliográfico e definição dos parâmetros experimentais

Inicialmente, foi realizado levantamento bibliográfico para definição dos parâmetros experimentais. A ZSM-5 foi selecionada em função de sua estrutura e propriedades favoráveis à aplicação em processos catalíticos. A literatura também subsidiou a escolha das razões Si/Al, dos metais de transição, dos respectivos teores de impregnação e da quantidade de catalisador empregada nos ensaios de degradação.

2.2 Síntese das zeólitas ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 com razões molares Si/Al = 25 e 50 foram sintetizadas simultaneamente pelo método hidrotérmico estático, utilizando sementes previamente preparadas. Inicialmente, o NaOH foi dissolvido em parte da água de síntese ($H_2O(1)$), seguido da adição de aluminato de sódio. Separadamente, a sílica Aerosil® 200 foi dispersa em $H_2O(2)$. As misturas foram combinadas sob agitação por 2 h e, posteriormente, adicionaram-se o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e a semente de ZSM-5.

Para a síntese com Si/Al = 50, a composição molar do gel, tomando-se SiO_2 como base unitária, foi: 1 SiO_2 : 0,020 Al_2O_3 : 0,100 Na_2O : 0,1545 NaOH : 32 H_2O : 0,0509 semente. Para Si/Al = 25, foram utilizados 11,31 g de Aerosil® 200, 0,70 g de $NaAlO_2$, 1,01 g de NaOH, 99,75 g de $H_2O(1)$, 8,73 g de $H_2O(2)$, 3,10 g de TPAOH e 5,75 g de semente. Para Si/Al = 50, manteve-se a mesma composição, reduzindo-se pela metade a massa de $NaAlO_2$.

Após homogeneização, os géis foram transferidos para autoclaves de Teflon revestidas com aço e submetidos à cristalização hidrotérmica estática a 180 °C por 48 h. Os sólidos obtidos foram recuperados por filtração, lavados com água destilada até pH próximo de 7 e secos. Posteriormente, foram calcinados a 550 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1}, durante 6 h, sendo então armazenados para a etapa de impregnação.

2.3 Caracterização das zeólitas sintetizadas

Após síntese e calcinação, as zeólitas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX). O DRX foi utilizado para verificar a formação e a manutenção da estrutura cristalina do tipo MFI, característica da ZSM-5, enquanto o FRX permitiu avaliar a composição química e a razão Si/Al obtida, comparando-a aos valores teóricos. Como análises complementares, estão previstas a determinação da área superficial específica por adsorção de N_2, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), MEV-EDS, análise de distribuição do tamanho de partículas (PSA) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2.4 Modificação das zeólitas com metais de transição

As ZSM-5 com Si/Al = 25 e 50 foram modificadas por impregnação por via úmida, utilizando nitratos de Mn, Fe, Co e Cu como precursores. Para cada impregnação, aproximadamente 2 g de zeólita foram empregados como suporte. As massas dos sais foram calculadas para obter teores mássicos de 5% de Mn, 1% de Fe, 3% de Co e 2% de Cu em relação à zeólita.

Os nitratos metálicos foram dissolvidos em solução hidroalcoólica contendo 70% de etanol, com volume final de 100 mL. As soluções foram aplicadas por aspersão sobre os suportes em etapas sucessivas, intercaladas por períodos de secagem em estufa de aproximadamente 5 a 7 min, favorecendo a evaporação do solvente e a deposição homogênea dos metais. Ao final, os materiais foram secos e submetidos aos tratamentos térmicos posteriormente definidos.

2.5 Caracterização das zeólitas modificadas

As zeólitas impregnadas foram caracterizadas por DRX, FRX e MEV. O DRX foi empregado para verificar a manutenção da estrutura MFI após a incorporação dos metais; o FRX, para determinar os teores metálicos efetivamente incorporados e compará-los aos valores teóricos; e o MEV, para avaliar a morfologia, a superfície e as características dos cristais após a modificação.

2.6 Ensaios de ozonização e avaliação da degradação por HPLC

Foram realizados três ensaios de ozonização em reator equipado com entrada e saída de ozônio e sistema de agitação. Nos dois primeiros ensaios, utilizou-se solução de fenol a 30 ppm como matriz modelo, avaliando-se as ZSM-5 com Si/Al = 25 e 50, não modificadas e impregnadas com Cu, Mn, Fe e Co. O primeiro ensaio foi realizado em pH 7 e o segundo em pH 3, ambos com 15 min de ozonização. Ao final, foram coletadas alíquotas para análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

No terceiro ensaio, utilizou-se água produzida real como matriz, sendo selecionados os materiais que apresentaram melhores resultados nos ensaios anteriores. Foram coletadas alíquotas após 15 e 30 min de reação, permitindo avaliar a influência do tempo de contato na degradação dos contaminantes.

Em todos os ensaios foram realizados controles contendo apenas ozônio e ozônio na presença de ZSM-5 não modificada, possibilitando comparar os desempenhos e avaliar a contribuição da incorporação dos metais na ozonização catalítica. Para as amostras de

água produzida, as alíquotas coletadas em 15 e 30 min foram submetidas à extração líquido-líquido para separação das fases aquosa e orgânica. A fase orgânica foi posteriormente analisada por HPLC para avaliação da degradação dos contaminantes presentes na matriz real.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos parâmetros experimentais obtidos na literatura, foi realizada a síntese das zeólitas ZSM-5 em diferentes razões Si/Al (Fig. 1 e Fig. 2). A obtenção dos materiais foi avaliada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Os resultados de DRX permitiram identificar a formação da estrutura cristalina característica da ZSM-5, pertencente ao tipo estrutural MFI, evidenciada pela presença dos principais picos de difração característicos desse material. A comparação dos difratogramas obtidos com o padrão retirado da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) permitiu verificar a similaridade entre os materiais sintetizados e o material de referência, indicando a obtenção bem-sucedida da estrutura desejada.

Na Fig. 3 são apresentados os difratogramas das ZSM-5 sintetizadas nas razões Si/Al de 25 e 50, juntamente com o padrão da ZSM-5 retirado da IZA (Fig. 4). Observa-se que os materiais sintetizados apresentam reflexões nas regiões características da estrutura MFI, especialmente nas faixas de aproximadamente 7–9° e 23–25° (2θ), que são associadas às principais reflexões da estrutura cristalina da ZSM-5. A presença desses sinais, em conjunto com a similaridade do perfil dos difratogramas em relação ao material padrão, indica que o processo de síntese empregado foi capaz de formar a estrutura cristalina desejada.

Os resultados obtidos por Fluorescência de Raios X (FRX) (Fig. 5) foram fundamentais para dar continuidade à pesquisa, uma vez que essa técnica, de caráter semiquantitativo, permitiu avaliar a composição elementar das zeólitas sintetizadas e estimar as proporções de silício e alumínio presentes nos materiais. Para as amostras com razões Si/Al nominais de 25 e 50, foram obtidas razões Si/Al de 20,05 e 41,73, respectivamente. Embora os valores obtidos por FRX apresentem caráter semiquantitativo e possam apresentar diferenças em relação às razões nominais estabelecidas no gel de síntese, os resultados indicam uma correspondência entre a composição inicial e a composição final dos materiais.

A obtenção de razões Si/Al distintas evidencia que a variação da composição do gel de síntese foi refletida na composição das zeólitas obtidas, resultando em materiais com diferentes teores relativos de alumínio. Dessa forma, os resultados de FRX forneceram uma estimativa da composição química dos materiais e permitiram verificar a obtenção de zeólitas com diferentes razões Si/Al, possibilitando o prosseguimento das etapas de caracterização e avaliação da atividade catalítica das amostras sintetizadas.

A partir da confirmação da obtenção das ZSM-5 com razões Si/Al de 25 e 50, foram realizadas as etapas seguintes da pesquisa, que consistiram na impregnação das

amostras com os metais selecionados, conforme descrito na metodologia. Foram utilizados quatro metais: manganês (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co) e ferro (Fe), nas porcentagens estabelecidas previamente. As figuras 6 e 7 mostram como as zeólitas se apresentaram após a etapa de dopagem.

Após a impregnação, as amostras dopadas foram submetidas às análises de DRX e FRX. Por meio do DRX (Fig. 8), foi possível verificar que o processo de impregnação não provocou alterações significativas na estrutura cristalina característica da ZSM-5, indicando a preservação da estrutura zeolítica após a incorporação dos metais.

A análise de FRX permitiu ainda estimar, de forma semiquantitativa, os teores dos metais incorporados às diferentes amostras, fornecendo informações acerca da composição elementar dos catalisadores obtidos (Tab. 1). Para a ZSM-5 com razão Si/Al = 25, foram estimados teores de 6,66% de Mn, 3,78% de Co, 2,58% de Cu e 0,73% de Fe, enquanto, para a ZSM-5 com razão Si/Al = 50, foram obtidos valores estimados de 6,93%, 4,70%, 3,24% e 0,85% para Mn, Co, Cu e Fe, respectivamente. Ressalta-se que, por se tratar de uma técnica de caráter semiquantitativo, os valores apresentados devem ser interpretados como estimativas da composição elementar dos materiais, não correspondendo necessariamente aos teores absolutos dos metais presentes. Ainda assim, os resultados permitem comparar a composição relativa entre as diferentes amostras e verificar a presença dos metais empregados na etapa de impregnação, fornecendo uma indicação da incorporação desses elementos às zeólitas sintetizadas.

As diferenças observadas entre os valores nominais de impregnação e os teores determinados por FRX não devem ser interpretadas como uma medida direta da eficiência da impregnação, uma vez que a técnica empregada apresenta caráter semiquantitativo e, portanto, limitações quanto à determinação precisa da concentração real dos elementos presentes. A identificação dos quatro dopantes nas zeólitas foi, portanto, fundamental para confirmar a obtenção dos materiais modificados, permitindo o prosseguimento da pesquisa para a avaliação de suas propriedades e do desempenho catalítico no processo de oxidação estudado.
Os resultados obtidos por CLAE demonstraram que o processo de ozonização catalítica foi efetivo na degradação do fenol, conforme apresentado na Tabela X. No Teste 1 (Fig. 9), realizado em pH 7, observou-se que a incorporação dos metais à ZSM-5 promoveu um aumento da degradação em relação ao sistema contendo apenas ozônio e à zeólita pura, evidenciando o efeito positivo da modificação dos catalisadores. Entre os materiais avaliados, o Cu apresentou o melhor desempenho, alcançando 51,53% de degradação, indicando maior contribuição desse dopante para a oxidação do fenol nessa condição.
No Teste 2 (Fig. 10), conduzido em pH 3, as zeólitas dopadas mantiveram elevados percentuais de degradação, confirmando a eficiência do processo em meio ácido. Nessa condição, o Co foi o dopante mais eficiente, atingindo 61,91% de degradação na ZSM-5 com razão Si/Al = 50, enquanto os demais catalisadores também apresentaram desempenhos superiores ao sistema não catalisado. De modo geral, os resultados confirmam que a modificação da ZSM-5 com metais de transição favoreceu a degradação do fenol, destacando o Cu como o catalisador mais eficiente em pH 7 e o Co como o de melhor desempenho em pH 3, de acordo com a Fig. 7 e a Fig. 8.

Conclusão

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram, de forma inicial, a viabilidade da síntese e modificação de zeólitas ZSM-5 para aplicação na degradação de fenol por ozonização catalítica. Por se tratar de uma pesquisa em estágio inicial, os resultados apresentados constituem uma etapa de avaliação do comportamento dos materiais e do sistema reacional, fornecendo uma base para o aprofundamento dos estudos.

As zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al nominais de 25 e 50 foram sintetizadas com sucesso, sendo sua composição avaliada por FRX. Posteriormente, as amostras foram impregnadas com Mn, Co, Cu e Fe, e a presença dos metais foi confirmada pela caracterização por FRX. Os resultados de DRX também indicaram a preservação da estrutura cristalina característica da ZSM-5 após a impregnação, evidenciando que a modificação dos materiais não comprometeu sua estrutura.

Os ensaios de degradação de fenol acompanhados por CLAE confirmaram a eficiência do sistema de ozonização catalítica e demonstraram que a utilização das zeólitas modificadas favoreceu a degradação do contaminante. No pH 7, o catalisador contendo Cu apresentou o maior percentual de degradação, atingindo 51,53%. Já no pH 3, o melhor desempenho foi observado para a ZSM-5 impregnada com Co, com 61,91% de degradação. Esses resultados evidenciam que a natureza do metal e as condições do meio reacional exercem influência sobre a atividade catalítica dos materiais.

Como a pesquisa ainda se encontra em fase inicial, os resultados obtidos direcionam as próximas etapas do estudo. Entre as perspectivas futuras está a realização de ensaios de lixiviação, visando avaliar a estabilidade dos metais impregnados durante o processo e verificar a possível liberação desses elementos para a solução. Também será importante avançar para a aplicação do processo em matrizes reais, especialmente no tratamento de água produzida e outros efluentes de maior complexidade, permitindo avaliar o comportamento dos catalisadores na presença de diferentes contaminantes e interferentes.

Outra etapa prevista é a avaliação do reciclo dos catalisadores, investigando a manutenção da atividade catalítica após sucessivos ciclos de utilização e, consequentemente, sua vida útil. Por fim, pretende-se ampliar o estudo para uma nova estrutura zeolítica, a FAU, possibilitando a comparação de seu desempenho com a ZSM-5 e contribuindo para a identificação de materiais mais eficientes para a aplicação em processos de ozonização catalítica.

Assim, os resultados alcançados representam uma base promissora para a continuidade da pesquisa, permitindo avançar da avaliação inicial dos materiais sintetizados para estudos de estabilidade, reutilização e aplicação em condições cada vez mais próximas de sistemas reais.

Referências

REFERÊNCIAS

AMIN, N. A. S.; AKHTAR, J.; RAI, H. K. Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal. Chemical Engineering Journal, v. 158, n. 3, p. 520–527, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.042.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Patent n. 3,702,886, 14 nov. 1972.

ASGARI, G.; RAHMANI, A. R.; BARJASTEH ASKARI, F.; GODINI, K. Catalytic ozonation of phenol using copper coated pumice and zeolite as catalysts. Journal of Research in Health Sciences, v. 12, n. 2, p. 93–97, 2012.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARAUTO, R. J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. Chemical Reviews, Washington, v. 103, n. 3, p. 663–702, 2003.

DONG, Y.; YANG, H.; HE, K.; WU, X.; ZHANG, A. Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone. Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, n. 3–4, p. 163–168, 2008. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.023.

DOTTO, G. L. et al. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2020.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

GOMES, H. I.; JONES, A.; ROGERSON, M.; GREENWAY, G. M.; LISBOA, P.; JUDD, S. J. Removal of organic contaminants from produced water by ozone-based processes: a review. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 640–641, p. 1206–1222, 2018.

IKHLAQ, D. R.; BROWN, B.; KASPRZYK-HORDERN, B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, v. 154–155, p. 110–122, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.010.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Database of Zeolite Structures. Disponível em: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/. Acesso em: 7 jul. 2026.

JIMÉNEZ, S. et al. Produced water treatment using advanced oxidation processes: a review. Chemosphere, Amsterdam, v. 247, 125388, 2020.

KULKARNI, P.; MALLIKARJUNAN, K.; KUMAR, P. Catalytic ozonation for degradation of refractory organic pollutants in wastewater: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, Amsterdam, v. 11, 2023.

MACHULEK JR., A. et al. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2009.

PRADA-VÁSQUEZ, M. A. et al. Application of catalytic ozonation using Y zeolite in the elimination of pharmaceuticals in effluents from municipal wastewater treatment

plants. Science of the Total Environment, v. 925, 171625, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.171625.

QI, [INICIAIS]. et al. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2021.

SILVA, [INICIAIS]. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2013.

ZHANG, J.; SHAO, S.; DING, X.; LI, Z.; JING, J.; JIAO, W.; LIU, Y. Removal of phenol from wastewater by high-gravity intensified heterogeneous catalytic ozonation with activated carbon. Environmental Science and Pollution Research, v. 29, n. 23, p. 34830–34840, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-18093-y.

Anexos



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras

CÓDIGO: ET1452

AUTOR: JORDANNA LAYSE BEZERRA COSTA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Otimização da Extração Organosolv de Lignina Proveniente de biomassas residuais por Planejamento Experimental I-Optimal

Resumo

A lignina é o segundo biopolímero natural mais abundante da Terra e uma importante fonte renovável de compostos aromáticos, apresentando potencial para aplicações em materiais e produtos químicos de alto valor agregado. Este trabalho teve como objetivo otimizar a extração organossolv de lignina proveniente da cana-de-açúcar e casca de jaca utilizando planejamento experimental I-Optimal. A extração foi realizada empregando etanol como solvente e ácido sulfúrico como catalisador. A lignina obtida foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Os resultados preliminares confirmaram a presença de grupos funcionais característicos da estrutura lignínica e um comportamento térmico compatível com ligninas obtidas por processo organosolv. O planejamento experimental encontra-se em andamento e permitirá avaliar a influência das variáveis operacionais sobre o rendimento da extração, contribuindo para a valorização da cana-de-açúcar e casca de jaca como matéria-primas para aplicações em biorrefinarias sustentáveis.

Palavras-chave: Lignina. Biorrefinaria. Resíduos agroindustriais. Planejamento Experim

TITLE: Optimization of Organosolv Lignin Extraction from Residual Biomass Using I-Optimal Experimental Design

Abstract

Lignin is the second most abundant natural biopolymer on Earth and an important renewable source of aromatic compounds, with significant potential for applications in high-value-added materials and chemicals. This study aimed to optimize the organosolv

extraction of lignin from sugarcane and jackfruit peel using an I-Optimal experimental design. The extraction was performed using ethanol as the solvent and sulfuric acid as the catalyst. The obtained lignin was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG/DTG). Preliminary results confirmed the presence of functional groups characteristic of the lignin structure and thermal behavior consistent with lignins obtained through the organosolv process. The experimental design is currently in progress and will allow the influence of operational variables on extraction yield to be evaluated, contributing to the valorization of sugarcane and jackfruit peel as feedstocks for sustainable biorefinery applications.

Keywords: Lignin. Biorefinery. Agro-industrial waste. Experimental design.

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é um recurso renovável, abundante e de baixo custo, constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, componentes que desempenham funções estruturais essenciais na parede celular vegetal, conforme ilustrado na Figura 1 (Melikoglu, 2025). Devido ao seu potencial para a produção sustentável de combustíveis, produtos químicos e materiais de alto valor agregado, essa biomassa tem recebido crescente atenção no contexto das biorrefinarias, que visam o aproveitamento integral de recursos renováveis (Karlsson, 2022).

Figura 1: Representação das unidades poliméricas contidas nas biomassas lignocelulósicas.

Fonte: Autora, 2026.

Entre seus constituintes, a lignina destaca-se por ser o segundo biopolímero natural mais abundante da Terra e a principal fonte renovável de compostos aromáticos, apresentando elevado potencial para substituir matérias-primas derivadas do petróleo (Zhou, 2022; Karlsson, 2023). Apesar disso, grande parte da lignina produzida industrialmente ainda é destinada à geração de energia, permanecendo subutilizada frente às suas possíveis aplicações em materiais avançados e produtos químicos de maior valor agregado (Bajwa et al., 2019; Shorey et al., 2024).

Estruturalmente, a lignina é um polímero tridimensional complexo formado por unidades fenilpropanóides derivadas dos monolignóis p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, que originam as unidades p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente (Bergrath, 2023). Sua extração pode ser realizada por diferentes métodos, sendo o processo organossolv uma alternativa promissora por possibilitar a obtenção de lignina com elevada pureza, baixo teor de enxofre e menor degradação estrutural, características que ampliam seu potencial de aplicação em materiais e produtos renováveis (Liu et al., 2019; Linan et al., 2023).

Nesse contexto, a otimização das condições de extração torna-se fundamental para maximizar o rendimento e a qualidade da lignina obtida. Ferramentas estatísticas baseadas em Planejamento de Experimentos (Design of Experiments – DoE) permitem avaliar simultaneamente os efeitos e as interações entre diferentes variáveis do processo, reduzindo o número de ensaios e aumentando a confiabilidade dos resultados. Assim, o presente estudo tem como objetivo otimizar a extração organossolv da lignina proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de jaca utilizando um planejamento experimental I-Optimal, visando identificar as condições mais adequadas para a valorização desse resíduo agroindustrial no contexto das biorrefinarias sustentáveis.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Origem e preparação das biomassas

As biomassas residuais de cana-de-açúcar (CA) e casca de jaca (JA) foram obtidas e encaminhadas ao laboratório para posterior processamento. No laboratório, as biomassas foram lavadas em água corrente para remoção de impurezas superficiais e, em seguida, secas em estufa a 100 °C por 24 h. Após a secagem, os materiais foram triturados em moinho de facas e submetidos ao peneiramento, sendo selecionadas as partículas com granulometria entre 25 e 50 mesh. O processo de preparação das biomassas e as etapas empregadas para a extração da lignina estão apresentados no fluxograma da Figura 3.

Figura 3: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.

Fonte: Autora, 2026.

2.2 Tratamento organosolv

A lignina foi extraída das biomassas de cana-de-açúcar (CA) e casca de jaca (JA) por meio do processo organossolve, utilizando etanol PA como solvente e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 mol·L^{-1} como catalisador. Após o preparo e a padronização granulométrica das biomassas, 2,5g de cada material foram submetidos ao tratamento organossolve em autoclave, utilizando as condições de 90-160 °C por 30-90 min.

Após o tratamento, a mistura reacional foi resfriada e filtrada para separação da fração sólida residual e do licor obtido, contendo a lignina solubilizada. A lignina foi recuperada por precipitação em água destilada, seguida de sucessivas etapas de centrifugação e lavagem com água destilada até a obtenção de pH próximo à neutralidade. Posteriormente, o material recuperado foi seco em estufa a 55 °C por 12 horas. O rendimento da extração de lignina foi determinado pela relação entre a massa de lignina obtida e a massa inicial de biomassa utilizada no processo. Todas as etapas de tratamento das biomassas in natura até a total extração podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.

Fonte: Autora, 2026.

2.3 Planejamento experimental I-Optimal para a extração da lignina

Após a realização de testes preliminares para definição das condições experimentais da extração de lignina das biomassas de cana-de-açúcar e casca de jaca, foi elaborado um planejamento experimental do tipo I-Optimal, com o auxílio do software Design-Expert® versão 13 (Stat-Ease Inc.). O planejamento teve como objetivo avaliar a influência das condições reacionais sobre o processo de extração de lignina pelo método organossolve e determinar as condições que proporcionassem maior eficiência de extração.

Foram avaliados três fatores numéricos: temperatura de reação (TR), proporção do catalisador em relação à quantidade de solvente (PC/S) e tempo de reação (t). A influência desses fatores sobre o rendimento de lignina extraída foi avaliada estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA), sendo posteriormente determinadas as condições ótimas de extração por meio da metodologia de superfície de resposta (RSM).

Além do rendimento de lignina, foi avaliada a fração sólida residual obtida após o processo de extração, visando verificar seu potencial de aproveitamento e contribuir para o uso integral da biomassa residual. Dessa forma, o estudo buscou não apenas otimizar a recuperação da lignina, mas também avaliar a possibilidade de valorização das demais frações geradas durante o processo, de acordo com os princípios de aproveitamento integral da biomassa e biorrefinaria.

A Tabela 1 apresenta os fatores e os respectivos níveis utilizados na construção do planejamento experimental I-Optimal.

Tabela 1: Fatores e níveis estudados pelo planejamento experimental I-Optimal da extração da lignina.

2.4 Caracterização das biomassas e das ligninas preliminares

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das biomassas de cana-de-açúcar e casca de jaca e das ligninas preliminares foram obtidos em um espectrômetro IRAffinity-1 (Shimadzu), equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) MIRacle (PIKE Technologies), com cristal de ZnSe, disponibilizado pela Central Analítica do Instituto de Química da UFRN. As análises foram realizadas na região de 400 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras (scans). Para a aquisição dos espectros, uma pequena quantidade de cada amostra sólida foi diretamente posicionada sobre o cristal de ZnSe, sem necessidade de preparação adicional.

Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) das amostras selecionadas foram realizadas em equipamento TG 209 F3 Tarsus (NETZSCH), disponibilizado pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFRN). Aproximadamente 5,0 mg de cada amostra foram acondicionados em cadinho de alumina com capacidade de 90 µL. As análises foram conduzidas sob atmosfera de N_2, com fluxo de 100 mL·min^{-1}, taxa de aquecimento de 20 °C·min^{-1}, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C. Os dados de TG/DTG foram utilizados para avaliar o comportamento térmico e a estabilidade das amostras.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise térmica revelou quatro principais eventos de perda de massa para as amostras de lignina comercial, jaca in natura e lignina de jaca, conforme apresentado na Figura 4 pelos resultados de DTG. A Zona I é atribuída à perda de umidade e de compostos mais leves em temperaturas inferiores a 100 °C, sendo mais pronunciada na lignina comercial. A Zona II está relacionada à degradação de polissacarídeos, álcoois alifáticos e ácidos, ocorrendo na faixa de temperatura entre 200 °C e 300 °C. A Zona III corresponde à conversão dos anéis aromáticos e das unidades siringila (S) e guaiacila (G) em fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos, em temperaturas superiores a 300 °C. Por fim, a Zona IV está associada à decomposição de frações mais condensadas da lignina, ocorrendo acima de 700 °C (M. KOUNDRI et al., 2015; M. MUSTAPHA et al., 2026).

Figura 3: Curvas TG e DTG da biomassa de jaca in natura, lignina organossolv de jaca e lignina comercial, utilizadas para avaliar o comportamento térmico e os eventos de decomposição dos materiais.

Fonte: Autor, 2026.

Observa-se que a jaca in natura apresentou perdas de massa mais intensas nas Zonas II e III em comparação às amostras de lignina, indicando maior teor de compostos orgânicos facilmente degradáveis, como álcoois alifáticos, além da conversão de anéis aromáticos em outras frações fenólicas. A principal diferença entre a lignina comercial e a lignina de jaca ocorre na Zona I: enquanto a lignina comercial apresentou um evento de perda de massa bem definido, a lignina de jaca exibiu uma degradação contínua e gradual, estendendo-se até a Zona II. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza organossolv do processo de extração, hipótese reforçada pela ausência de perda de massa significativa na Zona IV, observada apenas na lignina comercial. Esses resultados sugerem que a lignina organossolv de jaca possui uma estrutura mais condensada, com maior quantidade de anéis aromáticos condensados (M. MOUSTAQIM et al., 2018; M. FARID et al., 2023).

Além disso, todos os eventos observados estão de acordo com o comportamento esperado para ligninas obtidas por extração organossolv utilizando a mistura etanol/H_2SO_4, conforme relatado por Farid et al. (2023) em estudos sobre a influência do solvente e do catalisador ácido na extração organossolv de lignina.

Os espectros de FTIR da lignina de jaca foram obtidos na região de 4000–800 cm^{-1} (Figura 4), e as atribuições das bandas foram realizadas com base em dados reportados na literatura (LU et al., 2017; KOSTRYUKOV et al., 2023; MEINDL et al., 2022).

Figura 5: Espectros de FTIR da lignina organosolv de jaca e lignina comercial

Fonte: Autor, 2026.

As bandas observadas são características da estrutura lignínica e fornecem informações importantes sobre seus grupos funcionais e unidades estruturais. A banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O–H de grupos fenólicos e alifáticos. As bandas em 2931 e 2845 cm^{-1}, associadas ao estiramento C–H de grupos metil e metileno, apresentam baixa intensidade e estão relacionadas principalmente à presença de grupos metoxi. A banda observada em 1690 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos carbonílicos, como cetonas não conjugadas, aldeídos conjugados e grupos carboxílicos aromáticos. Já as bandas entre 1616 e 1512 cm^{-1} correspondem às vibrações C=C do esqueleto aromático da lignina, enquanto a banda em 1450 cm^{-1} está associada às deformações assimétricas C–H de grupos $–CH_3$ e $–CH_2–$. Na região entre 1350 e 1070 cm^{-1} observa-se uma banda larga resultante da sobreposição de vibrações relacionadas ao estiramento C–O e às contribuições de unidades aromáticas da lignina. Além disso, foram identificadas bandas características das unidades siringil (S) e guaiacil (G), típicas da estrutura lignínica. As contribuições das unidades S são observadas em 859 cm^{-1} e na região entre 1350 e –1070 cm^{-1}, enquanto as unidades G são identificadas em 1044 cm^{-1}, também parcialmente sobrepostas nessa faixa espectral (FAIX, 1991).

Em conjunto, esses resultados indicam a obtenção de um material com características químicas e térmicas adequadas para futuras aplicações e estudos de valorização. Além disso, os testes preliminares de extração apresentaram rendimentos entre 8 e 10% em relação à massa inicial da biomassa, valores considerados promissores para uma etapa inicial de desenvolvimento do processo. Esses resultados demonstram o potencial da casca de jaca como fonte alternativa de lignina. Espera-se que a avaliação sistemática dos parâmetros de processo possibilite aumentar ainda mais o rendimento de extração e contribuir para o aproveitamento sustentável desse resíduo agroindustrial no contexto das biorrefinarias.

Conclusão

4 CONCLUSÃO

Os resultados preliminares demonstraram que a extração organossolv possibilitou a obtenção de ligninas a partir da cana-de-açúcar e da casca de jaca, apresentando características estruturais e térmicas compatíveis com aquelas reportadas na literatura. As análises de FTIR e TG/DTG evidenciaram a presença de grupos funcionais característicos da lignina e comportamento térmico compatível com esse biopolímero. Os rendimentos preliminares variaram entre 10 e 15% para a cana-de-açúcar e entre 8 e

10% para a casca de jaca, indicando o potencial dessas biomassas residuais como fontes de lignina. O planejamento experimental I-Optimal, atualmente em desenvolvimento, permitirá avaliar a influência das condições reacionais e determinar as condições ótimas de extração, além de contribuir para o aproveitamento da fração residual gerada no processo. Dessa forma, o estudo busca ampliar a valorização desses resíduos agroindustriais no contexto de biorrefinarias sustentáveis.

Referências

5 REFERÊNCIAS

BAJWA, D. S. et al. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. Industrial Crops and Products, v. 139, p. 111526, 2019.

BERGRATH, J.; RUMPF, J.; BURGER, R.; DO, X. T.; WIRTZ, M.; SCHULZE, M. Beyond yield optimization: the impact of organosolv process parameters on lignin structure. Macromolecular Materials and Engineering, v. 308, n. 10, p. 2300093, 2023.

EL MOUSTAQIM, M.; EL KAIHAL, A.; EL MAROUANI, M.; MEN-LA-YAKHAF, S.; TAIBI, M.; SEBBAHI, S.; et al. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 9, p. 63–68, 2018.

FARID, M. A. A.; IBRAHIM, I.; LEASE, J.; TSUBOTA, T.; ANDOU, Y. Effect of solvent and acid catalyst selection on lignin recovery and purity in autoclave-assisted organosolv extraction. Bioresource Technology Reports, v. 24, p. 101622, 2023.

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. Holzforschung, v. 45, p. 21–27, 1991. DOI: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.21.

HU, J.; ZHAN, Y.; ZHOU, X. Demethylation and Acetylation Modification of Alkali Lignin and Their Potential Applications in Sunscreen. Polymers, v. 18, n. 2, p. 286, 2026. DOI: 10.3390/polym18020286.

KARLSSON, M.; VEGUNTA, V. L.; DESHPANDE, R.; LAWOKO, M. Protected lignin biorefining through cyclic extraction: gaining fundamental insights into the tuneable properties of lignin by chemometrics. Green Chemistry, v. 24, n. 3, p. 1211–1223, 2022.

KAMPEERAPAPPUN, P. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from corn husk. Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 25, n. 1, p. 19–26, 2015. DOI: 10.14456/jmmm.2015.3.

KARLSSON, M.; ROMSON, J.; ELDER, T.; EMMER, Å.; LAWOKO, M. Lignin structure and reactivity in the organosolv process studied by NMR spectroscopy, mass

spectrometry, and density functional theory. Biomacromolecules, v. 24, n. 5, p. 2314–2326, 2023.

KOSTRYUKOV, S. G.; MATYAKUBOV, K. B.; MASTEROVA, Y. Y.; KOZLOV, A. S.; PRYANICHNIKOVA, M. K.; PYNENKOV, A. A.; KHLUCHINA, N. A. Determination of lignin, cellulose, and hemicellulose in plant materials by FTIR spectroscopy. Journal of Analytical Chemistry, v. 78, n. 6, p. 496–506, 2023. DOI: 10.31857/S0044450223040102.

LINAN, L. Z. et al. Utilization of acai berry residual biomass for extraction of lignocellulosic byproducts. Journal of Bioresources and Bioproducts, v. 6, n. 4, p. 323–337, 2021.

LIU, Y. et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. Green Chemistry, v. 21, n. 13, p. 3499–3535, 2019.

LU, Y.; LU, Y.-C.; HU, H.-Q.; XIE, F.-J.; WEI, X.-Y.; FAN, X. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. Journal of Spectroscopy, v. 2017, Article ID 8951658, 2017. DOI: 10.1155/2017/8951658.

MANEKAR, S.; VERMA, R.; VARDHAN, K. H.; MITRA, K.; SHEE, D. Optimization of organosolv process for isolation of lignin from corncob in THF-H_2O solvent mixture. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 16, n. 5, p. 162, 2026.

MAT HUSSAIN, N. I. A.; SALIM, N.; MUSTAPHA, S. N. H.; MISNON, I. I.; AB RAHIM, M. H.; ROSLAN, R. UV-curable coatings reinforced with methacrylated lignin and esterified cellulose nanocrystals derived from oil palm waste. ACS Sustainable Resource Management, v. 3, n. 2, p. 508–523, 2026. DOI: https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.5c00448.

MEINDL, A.; PETUTSCHNIGG, A.; SCHNABEL, T. Microwave-Assisted Lignin Extraction—Utilizing Deep Eutectic Solvents to Their Full Potential. Polymers, v. 14, n. 20, p. 4319, 2022. DOI: 10.3390/polym14204319.

MELIKOGLU, M. Organosolv lignin: A comprehensive review of pretreatment advancements and biorefinery integration. Next Materials, v. 9, p. 101136, 2025.

SHOREY, R. et al. Valorization of lignin for advanced material applications: a review. RSC Sustainability, 2024.

ZHOU, N.; THILAKARATHNA, W. W.; HE, Q. S.; RUPASINGHE, H. V. A review: depolymerization of lignin to generate high-value bio-products: opportunities, challenges, and prospects. Frontiers in Energy Research, v. 9, p. 758744, 2022.

ZHOU, S.; JIN, K.; BUEHLER, M. J. Understanding plant biomass via computational modeling. Advanced Materials, v. 33, n. 28, p. 2003206, 2021.

Anexos



Figura 1: Representação das unidades poliméricas contidas nas biomassas lignocelulósicas



Figura 2: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.



Figura 3: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.



Tabela 1: Fatores e níveis estudados pelo planejamento experimental I-Optimal da extração da lignina.



Figura 4: Curvas TG e DTG da biomassa de jaca in natura, lignina organossolv de jaca e lignina comercial, utilizadas para avaliar o comportamento térmico e os eventos de decomposição dos materiais.



Figura 5: Espectros de FTIR da lignina organosolv de jaca e lignina comercial

CÓDIGO: ET1457

AUTOR: RAFAEL ARAÚJO DE ANDRADE

COAUTOR: MATHEWS PHILLIPP SANTOS DE LIMA

ORIENTADOR: AUGUSTO JOSE VENANCIO NETO

TÍTULO: Orquestração de Network Slicing Instances em Telco-Clouds Multidomínio: Benchmarking entre Maestro e OpenSlice

Resumo

A quinta geração de redes móveis foi concebida para habilitar a conectividade necessária para atender os níveis de Service Level Agreement (SLA) de aplicações emergentes. Para que fosse possível atender os requisitos necessários, foi criada a técnica de slicing da rede, na qual podemos dividir os recursos de forma personalizada para cada caso de uso. Entretanto, essa técnica introduz uma maior complexidade na orquestração da rede como um todo, pois é necessário garantir o isolamento entre os slices, o gerenciamento dinâmico do ciclo de vida de cada fatia e a alocação eficiente de recursos heterogêneos, desde o espectro de rádio até a computação em nuvem. Essa complexidade se agrava em arquiteturas multidomínio e multi-tenant, nas quais existem múltiplos slices atravessando diferentes domínios da rede e sendo locados para atender múltiplos serviços para tenants diversos coexistindo na mesma infraestrutura física. Dessa forma, para conseguir realizar a orquestração eficiente dos recursos e atender os níveis de SLA das aplicações foi definido o framework Network Function Virtualisation Management and Orchestration (NFV-MANO) para a rede 5G pela European Telecommunications Standards Institute (ETSI). O objetivo desse artigo é realizar um benchmarking entre a plataforma de código aberto Open Source Mano (OSM) com o módulo de orquestração do Maestro, um Operation and Maintenance Support System (OAMSS) desenvolvido no LANCE.

Palavras-chave: 5G; MANO; Orquestração; Slicing

TITLE: Orchestration of Network Slicing Instances in Multi-Domain Telco-Clouds: Benchmarking Maestro and OpenSlice

Abstract

The fifth generation of mobile networks was conceived to enable the connectivity required to meet the Service Level Agreement (SLA) levels of emerging applications. To meet these requirements, network slicing was created as a technique that allows resources to be divided in a customized way for each use case. However, this technique introduces greater complexity into network orchestration as a whole, since it is necessary to guarantee isolation between slices, dynamic lifecycle management of each slice, and efficient allocation of heterogeneous resources, from the radio spectrum to cloud computing. This complexity is compounded in multi-domain, multi-tenant architectures, in which multiple slices span different network domains and are allocated to serve multiple services for diverse tenants coexisting on the same physical infrastructure. Accordingly, to achieve efficient resource orchestration and meet applications' SLA levels, the European Telecommunications Standards Institute (ETSI) defined the Network Function Virtualisation Management and Orchestration (NFV-MANO) framework for 5G networks. The objective of this paper is to conduct a benchmark comparison between the open-source platform Open Source MANO (OSM) and Maestro's orchestration module, an Operation and Maintenance Support System (OAMSS) developed at LANCE.

Keywords: 5G; MANO; Orchestration; Slicing

Introdução

A rede 5G foi pensada para, além de oferecer taxas de transmissão superiores à sua antecessora (4G), também oferecer recursos personalizados para casos de uso diversos, classificados em três grupos: Ultra Reliable and Low Latency Communications (URLLC), Enhanced Mobile Broadband (eMBB) e Massive Internet of Things (mIoT). Cada um desses grupos foi desenhado de acordo com suas necessidades de requisitos de rede para entregar o serviço ao usuário final.

Essa personalização de recursos relacionada ao caso de uso foi nomeada de slicing (fatiamento) da rede móvel, no qual se busca oferecer, no formato Business-to-Everything (B2X), serviços de rede a um consumidor, empresa ou até órgãos governamentais, de acordo com os níveis de SLA (Service Level Agreement) de cada aplicação que vai utilizar a infraestrutura.

O 3GPP definiu a existência de domínios (5G Core, RAN e rede de transporte) que, de forma coordenada, são os pilares de funcionamento para que a rede consiga entregar o nível de conectividade necessário para manter o acordo de serviço. Essa integração entre os domínios foi nomeada Network Slicing Instances (NSIs).

Para coordenar esses domínios, foi concebido o Network Function Virtualisation Management and Orchestration (NFV-MANO). Dentre as ferramentas desenvolvidas seguindo essa arquitetura, destaca-se o Open Slice (OSL), desenvolvido pela própria ETSI. No entanto, essas ferramentas focam na orquestração tradicional do slice, em que as NSIs são utilizadas apenas como pontes de conectividade entre os UEs (User Equipment) e as aplicações. Essa orquestração apresenta múltiplas camadas de complexidade, entre elas: orquestração de recursos em ambiente multi-cloud, integração entre componentes multi-vendor e isolamento entre slices multi-tenant B2X.

Nesse cenário, para assegurar a entrega da conectividade necessária à operacionalização de serviços B2X, é preciso acoplar diversas ferramentas (BSS/OSS, MANO, NMS, SDN Controllers, entre outras), o que aumenta ainda mais a complexidade da arquitetura MANO.

Diante disso, o presente trabalho apresenta o MAESTRO, um Operations, Administration and Management Support System (OAMSS) que integra as funcionalidades necessárias para a orquestração da rede 5G. Diferentemente da abordagem tradicional de Network Slicing (NS), o MAESTRO adota o Telco-Cloud Slicing (TCS), operacionalizando tanto recursos de nuvem quanto de rede em uma TCS Instance (TCSI).

O objetivo deste artigo é construir uma análise comparativa entre o OSL e o MAESTRO, considerando o tempo de comissionamento e preparação de cada instância e os recursos de hardware utilizados pela arquitetura escolhida para levantar a infraestrutura 5G.

Uma diferença primordial entre o OSL e o MAESTRO está na forma de configuração do slicing (NSI ou TCSI): enquanto no primeiro é necessário configurar manualmente uma série de scripts, no MAESTRO o usuário realiza todo o processo pela GUI (figura 1), com componentes genéricos pré-configurados que, a partir da coleta de parâmetros, alimentam scripts de automação responsáveis por subir toda a infraestrutura necessária para dar suporte à instância.

Na montagem da TCSI, o usuário seleciona as slice parts (SPs) que deseja adicionar à sua instância e escolhe em quais máquinas da infraestrutura física previamente cadastrada deseja realizar o comissionamento. Ao selecionar uma das partes disponíveis, é encaminhado a uma página onde informa os parâmetros necessários para que aquela instância funcione de forma harmônica com as demais configuradas.

Metodologia

Para fazer o teste de benchmarking entre as duas soluções foi utilizado um testbed real (figura 2) no Leading Advanced Technologies Center of Excellence (LANCE, lance.ufrn.br). O estudo proposto tem o intuito de analisar a eficiência operacional do MAESTRO para realizar as operações do ciclo de vida das instâncias do TCS. As métricas analisadas foram:

• Preparação: o tempo necessário para transcrever definições de requisitos do TCSI em um TCSI Descriptor;

• Comissionamento: tempo que o orquestrador leva para subir toda a infraestrutura de rede a partir das operações definidas pelo TCSI Descriptor;

• Decomissionamento: tempo utilizado pelo orquestrador para derrubar as TCSIs e limpar o ambiente físico em que ela estava rodando.

Como o OSL (versão 2025Q2) não é holístico (ou seja, não possui todas as funcionalidades necessárias para subir a instância utilizando esse software), para fazer esse estudo foi necessário acoplá-lo ao Open Source Mano (OSM) (versão 18.0) para que assim fosse possível operacionalizá-lo em relação ao comissionamento das SP's.

A topologia do testbed montado para os experimentos foi pensada para imitar um ambiente de Telco-cloud moderno, no qual coexistem vários domínios, divididos em Core Cloud, Edge Cloud e XEC (Extreme-edge Cloud). Cada um desses domínios tem uma função diferente dentro da concepção da infraestrutura de ambientes de telecomunicações atuais. O OSL e o Maestro foram colocados sendo executados no Core-cloud da rede, como principais habilitadores para a rede 5G.

Localizada na edge, para esse estudo também foi montada uma cloud privada utilizando duas máquinas diferentes (Pegasus e Zeus), utilizando o OpenStack (versão 2024.1 Dalmatian) como Virtualized Infrastructure Manager (VIM), que realizou a orquestração das Network Function Virtualized Infrastructure e a aplicação Over The Top (OTT). Na Availability Zone (AZ) 1 estava rodando o serviço OTT, e as funções de rede 5GC estavam rodando na AZ 2, ambos os serviços em containers dentro das máquinas virtualizadas.

Por questões relacionadas à perda de desempenho da RAN virtualizada, foi escolhido que a condução do estudo fosse continuada com uma gNB bare-metal acoplada diretamente por USB 3.0 a uma Universal Software Radio Peripheral (USRP) B210, ambas rodando na XEC.

Dessa forma, esse estudo foi conduzido levando em conta um domínio multi-cloud em que existe a integração e o funcionamento em conjunto de diferentes tecnologias dentro de uma mesma TCSI, integrando ambientes bare-metal em locais em que o acesso à máquina é primordial para manter a estabilidade, e ambientes virtualizados rodando containers, para simular o funcionamento de uma cloud moderna.

Para demonstrar que a instância estava funcionando e era possível obter conexão com o serviço disponibilizado através dela, contamos com o apoio de 2 UEs Motorola Moto G 50, 1 Fixed Wireless Access (FWA) que serviu para converter o sinal móvel para wi-fi e dar conectividade a 3 notebooks que estavam pendurados nele. Para monitorar os recursos computacionais e de rede utilizados durante cada experimento, foram utilizados agentes do Zabbix em cada um dos hosts, que enviavam informações para o Zabbix Server localizado no servidor Ares.

O experimento foi dividido em quatro etapas para sua realização. Na primeira etapa, fizemos a preparação de todas as SP's necessárias para montar a TCSI desejada; depois, o comissionamento da instância completa, sendo primeiramente criada uma Virtual Machine (VM) para o 5GC e outra para o OTT, e depois cada componente comissionado de forma sequencial em sua VM ou máquina (RAN). Na terceira etapa tivemos o consumo do OTT pelos dispositivos finais, em que, depois de comissionada a instância, a cada 5 minutos adicionamos um deles. Na última etapa, realizada 5 minutos após conectarmos o último aparelho e consumir o serviço pela rede 5G, fizemos o decomissionamento da TCSI, que envolve derrubar todos os componentes individuais que a formavam, seguido da limpeza do ambiente de cada máquina em que ele estava rodando.

Para além disso, foram comparados dois flavors diferentes de TCSI's: um composto apenas pelo OAI servindo de 5GC e RAN (flavor A), e o outro composto pela integração entre Open5GS e srsRAN (flavor B), ambos compostos também por uma aplicação OTT. Em ambos os flavors, levamos em conta 3 cenários: no primeiro, o Maestro como habilitador holístico, sem nenhuma tecnologia de virtualização das máquinas entre ele e a infraestrutura 5G (foram utilizados os mesmos hosts que serviram para montar a cloud para rodar o experimento); no segundo, o Maestro integrado ao OpenStack para lançar VMs que serviriam para a instância da rede 5G; e no terceiro, o OSL com OSM conectado ao VIM.

Para se aproximar do comportamento de um ambiente telco-cloud real, onde existem formas de guardar as TCSIs em cache ou começar com o ambiente limpo, criamos dois tipos de experimentos: o Cold Comissioning (Cold-Comm.), em que a máquina nunca teve uma instância rodando nela, e o Preprovisioned Comissioning (Preprov-Comm.), em que existem artefatos em cache para acelerar o deployment da instância.

Para manter uma confiabilidade estatística nos dados, foram realizados 10 experimentos por cenário, totalizando 120 experimentos.

Também foi analisado o tempo de preparação de cada instância nas 3 ferramentas. Ao analisar apenas o Maestro sem a presença do VIM, considerou-se apenas a composição de cada SP; ao integrar o OpenStack, somou-se o tempo de configuração dos scripts de subida das instâncias; e no OSL, considerou-se o tempo dos scripts somado à criação dos VNFD's (Virtual Network Function Descriptors).

Resultados e Discussões

O primeiro resultado obtido através dos experimentos realizados demonstra o tempo necessário para a configuração do TCSI em cada um dos cenários analisados.

Ao analisar os dados pertinentes à preparação dos slices (figura 3.b) no Maestro sem estar acoplado ao VIM, verifica-se uma queda imensa quanto à temporalidade necessária para configurar todas as slice parts que compõem a instância. No pior caso, em que se fez o comissionamento do Mobile Virtual Network Operator (MVNO) OAI, levou-se em média 141 segundos; no Maestro utilizando o VIM, a média foi de 1144 segundos; enquanto no OpenSlice o tempo médio foi de 3322 segundos.

Fazendo-se uma comparação justa entre o Maestro e o OSL (ambos com o VIM acoplado), os valores médios de preparação para os scripts de todos os cenários apresentaram uma redução média de aproximadamente 64% no tempo utilizado para realizar a etapa de preparação de todas as SP's que compõem o TCS, o que se deve à necessidade de configurar manualmente os scripts de preparação para cada componente.

Esse resultado demonstra que o Maestro diminui de forma exponencial o tempo de preparação de toda a TCSI, abstraindo toda a complexidade de configurar e conectar diferentes tecnologias em um ambiente multidomínio, transformando-a em uma rede

baseada em intenções em que o usuário, de forma simplificada e visual, consegue compor a configuração desejada.

Seguindo nas operações de ciclo de vida do slice, tem-se os dados de tempo relativos ao comissionamento e decomissionamento de cada instância do slice (figuras 3.a e 3.c), onde é possível verificar que o tempo necessário para o Maestro realizar o comissionamento de VNFs a partir do VIM obteve resultados menores que o OSL, o que se reflete no tempo necessário para a criação de VMs por cada um.

Dando ênfase ao caso Preprov-Comm., o Maestro integrado ao VIM apresentou uma redução média de aproximadamente 45% no tempo necessário para realizar o comissionamento de toda a instância da fatia de rede. Essa diferença de tempo se reflete diretamente na primeira operação de comissionamento, em que se criam as VMs, sendo possível observar que, enquanto o Maestro já havia finalizado as operações, o OSL ainda estava na fase de criação das VMs.

Essa diferença pode ser explicada pelo workflow de comunicação entre o VIM e o MANO. Enquanto no Maestro essa comunicação acontece diretamente com o VIM, sem necessitar de algum software intermediário, no OSL existe a integração com o OSM como uma necessidade para se poder utilizar o OpenStack, o que introduz uma latência na conversa entre todos os participantes da operação, em que um só pode continuar o processamento após o outro confirmar que terminou o seu.

Esse comportamento é replicado também na fase de decomissionamento das instâncias, em que o Maestro apresentou, em média, valores 42% menores que o OSL para realizar a mesma operação.

Como fruto desses experimentos, tem-se também os resultados obtidos a partir dos dados coletados pelo Zabbix durante o teste de benchmarking, para analisar a eficiência computacional dos softwares ao realizar as mesmas operações. Para que a comparação fosse justa, foi utilizada a mesma máquina do testbed (Nêmesis) para instalar todos os softwares analisados. Como o OSL precisa estar acoplado ao OSM para realizar as mesmas operações que o Maestro faz de forma holística, considerou-se que os recursos utilizados por ele foram a soma dos dois softwares.

Ao verificar o uso de recursos computacionais, o Maestro, levando em conta todos os resultados (com ou sem VIM), obteve uma redução de aproximadamente 81% nos valores de uso de processamento da CPU (figura 3.d), sendo observado que o OSL chegou a atingir picos de 45,1% no uso, o que acontece primordialmente pela necessidade constante de troca de mensagens e sincronização com o OSM. Em contraste, na sua arquitetura de OAMSS, o Maestro obteve resultados sempre menores que 10%, apresentando maior eficiência no uso da CPU do host.

O uso de memória apresentou resultados que compactuam com os anteriores: no OSL foram registrados valores que ultrapassam 6 Gb (figura 3.e), enquanto no Maestro os valores não ultrapassaram a marca de 3 Gb. Esse resultado representa cerca de 54% de eficiência no uso da memória, o que se dá também pela troca de mensagens e necessidade de sincronização com o MANO; como o Maestro integra todas as funções necessárias para habilitar a TCSI, consequentemente atingiu valores menores para essa métrica.

Do ponto de vista de um operador de redes, esses ganhos computacionais não representam apenas um ganho técnico, mas uma melhora possível na sustentabilidade no uso dos recursos. Dessa forma, os recursos que sobram da diferença entre o OSL e o Maestro poderiam ser reutilizados para rodar outras funcionalidades do plano de usuário ou para uma aplicação que necessite utilizar parte do processamento do host, diminuindo assim a competição por recursos.

Conclusão

Com o estudo, foi possível verificar que o Maestro possui uma maior eficiência operacional que o OSL: além do menor tempo necessário para configurar cada uma das instâncias 5G, observou-se também que ele realiza o comissionamento de forma mais rápida. Aliado a isso, o Maestro apresentou menor uso de recursos computacionais ao longo de todo o ciclo de vida das TCSIs, atingindo resultados inferiores de utilização de CPU e memória em comparação ao OSL.

Dessa forma, o Maestro se mostrou uma alternativa superior ao OSL para habilitar TCSIs. Isso porque, ao reduzir o tempo das operações do ciclo de vida da instância, é possível entregar mais rapidamente a conectividade necessária para que os usuários acessem os serviços disponibilizados. Além disso, esse ganho de velocidade na montagem e integração das diferentes tecnologias da instância vem acompanhado de uma redução nos gastos operacionais relativos ao uso de hardware.

Trabalhos futuros incluem um teste de benchmarking mais robusto, levando em conta outras KPIs computacionais para comparar o desempenho dos softwares ao lidar com várias cargas de trabalho concorrentes, simulando o cenário de uma telco-cloud real em que existe a presença de vários slices dividindo a mesma infraestrutura do ambiente orquestrado.

Referências

[1] "Network Functions Virtualisation (NFV); Management and Orchestration; Architectural Framework Specification," ETSI, Sophia Antipolis, France, Group Specification ETSI GS NFV 006 V5.2.1, Dec. 2024. [Online]. Available: https://www.etsi.org/deliver/etsi_gs/NFV/001_099/006/05.02.01_60/gs_NFV006v050201p.pdf

[2] C. Tranoris, "Openslice: An opensource oss for delivering network slice as a service," arXiv preprint arXiv:2102.03290, 2021.

[3] ETSI, "ETSI Open Source MANO (OSM)," https://osm.etsi.org/, 2026, accessed: 2026-07-10.

Anexos



Figura 1: Graphical User Interface do MAESTRO



Figura 2: Testbed multidomínio localizado no LANCE



Figura 3: Tempos médios de Comissionamento (a), Preparação (b) e Descomissionamento (c) do slice, além das taxas de utilização de CPU (d) e memória (e) ao longo da avaliação experimental.

CÓDIGO: ET1464

AUTOR: JUAN HERNANDEZ NOGUEIRA DA SILVA

ORIENTADOR: ESTEBAN PEREIRA DA SILVA

TÍTULO: Introdução à Teoria do Grau Topológico de Brouwer e Aplicações

Resumo

Este trabalho apresenta a construção do grau topológico de Brouwer em $\R^n$ e sua extensão ao grau de Leray--Schauder em espaços de Banach, com o objetivo específico de mostrar como essa ferramenta é aplicada à demonstração de existência de soluções periódicas de equações diferenciais ordinárias (EDOs). O fio condutor é o seguinte: problemas de existência de soluções de equações não lineares — em particular a existência de órbitas periódicas — podem ser reformulados como problemas de ponto fixo de um operador (o \emph{operador de Poincaré}), e a teoria do grau fornece um critério topológico, estável por perturbações, que garante a existência desse ponto fixo sem que seja necessário conhecê-lo explicitamente

Palavras-chave: Grau topológico; Grau de Brouwer; Grau de Leray--Schauder;

TITLE: Introduction to Brouwer's Topological Degree Theory and Applications

Abstract

This work presents the construction of the Brouwer topological degree in $\R^n$ and its extension to the Leray-Schauder degree in Banach spaces, with the specific objective of showing how this tool is applied to the demonstration of the existence of periodic solutions of ordinary differential equations (ODEs). The guiding principle is as follows: problems of the existence of solutions of nonlinear equations—in particular the existence of periodic orbits—can be reformulated as fixed-point problems of an operator (the \emph{Poincaré operator}), and degree theory provides a topological criterion, stable under perturbations, that guarantees the existence of this fixed point without it being necessary to know it explicitly.

Keywords: Topological degree; Brouwer degree; Leray--Schauder degree;

Introdução

Um dos problemas centrais da análise não linear é decidir se uma equação da forma
\[
f(x) = y, \qquad f : \Omega \subset \R^n \to \R^n \text{ contínua},
\]

possui solução, e, indiretamente, quantas soluções ela possui. A ideia do grau topológico, devida essencialmente a Brouwer e mais tarde estendida por Leray e Schauder, é associar a cada tripla (f,Ω,y) um número inteiro $d(f,\Omega,y)$ que \emph{conta} as soluções de $f(x)=y$ em Ω de um modo que permaneça estável sob pequenas perturbações contínuas de f.

A necessidade de uma contagem "cuidadosa" — e não da simples cardinalidade do conjunto de soluções — fica evidente com o exemplo clássico de Dancer: considere a família de funções escalares
\[
f_t(x) = x^2 - t, \qquad x\in\R.
\]
Para $t<0$ a equação $f_t(x)=0$ não tem solução; para $t=0$ tem exatamente uma solução ($x=0$); para $t>0$ tem duas soluções $x=\pm\sqrt{t}$. O número de soluções salta descontinuamente quando t cruza o valor 0, de modo que a simples cardinalidade não é uma quantidade estável. O que \emph{é} estável é a soma dos sinais da derivada nos pontos críticos: em $x=\sqrt t$ tem-se $f_t'(x)=2x>0$ e em $x=-\sqrt t$ tem-se $f_t'(x)<0$; a soma desses sinais é sempre 0 para $t>0$ (compatível com o fato de que, tomando um domínio Ω que não contenha a origem, não há mudança na contagem "com sinal"). Essa observação é a semente da definição do grau: contar soluções com um \emph{sinal}, dado pelo sinal do jacobiano de f no ponto.

O objetivo destas notas é percorrer, de forma sucinta, a construção axiomática e explícita do grau, suas propriedades fundamentais, sua extensão a espaços de dimensão infinita (necessária para tratar equações diferenciais e integrais), e finalmente aplicar essa maquinaria ao problema de existência de \emph{soluções periódicas de EDOs}, que é o tema central de aplicação discutido nas notas de Dancer.

Metodologia

\section{O Grau Topológico em $\R^n$}

\subsection{Definição axiomática}

Seja $\mathcal D$ a coleção de todos os subconjuntos abertos e limitados de $\R^n$, e considere o conjunto de triplas admissíveis
\[
\mathcal M = \{(f,\Omega,y) : \Omega \in \mathcal D,\; f\in C(\overline\Omega),\; y \in \R^n \setminus f(\partial\Omega)\}.
\]
Busca-se uma função $d:\mathcal M \to \Z$ satisfazendo três propriedades fundamentais:
\begin{itemize}
\item[(d1)] \textbf{Normalização.} $d(\mathrm{id},\Omega,y) = 1$ para todo $y\in\Omega$.
\item[(d2)] \textbf{Aditividade (excisão).} Se $\Omega_1,\Omega_2\subset\Omega$

são abertos disjuntos e $y\notin f\big(\Omega\setminus(\Omega_1\cup\Omega_2)\big)$, então
\[
d(f,\Omega,y) = d(f,\Omega_1,y) + d(f,\Omega_2,y).
\]
\item[(d3)] \textbf{Invariância homotópica.} Se $h:[0,1]\times\overline\Omega \to \R^n$ e $y:[0,1]\to \R^n$ são contínuas e $y(t)\notin h(t,\partial\Omega)$ para todo t, então $d(h(t,\cdot),\Omega,y(t))$ não depende de $t\in[0,1]$.
\end{itemize}
Pode-se demonstrar (via redução ao caso linear, passando por valores regulares e pelo Lema de Sard) que \emph{no máximo uma} função satisfaz (d1)--(d3), e que, para uma aplicação linear invertível A,
\[
d(A,\Omega,0) = \dsn \det A, \qquad 0\in\Omega.
\]

\subsection{Construção explícita}

Para $f\in C^1(\overline\Omega)$ e y um \emph{valor regular} de f com $y\notin f(\partial\Omega)$ — isto é, $\det f'(x)\neq 0$ para todo $x\in f^{-1}(y)$ —, o Teorema da Função Inversa garante que $f^{-1}(y)$ é finito, e define-se
\[
d(f,\Omega,y) = \sum_{x\in f^{-1}(y)} \dsn Jf(x), \qquad Jf(x) := \det f'(x),
\]
convencionando $d(f,\Omega,y)=0$ se $f^{-1}(y)=\varnothing$. O Lema de Sard garante que o conjunto dos valores singulares tem medida nula, de modo que valores regulares são "genéricos"; isso permite estender a definição a valores singulares por um argumento de aproximação (mostrando que $d(f,\Omega,y)$ é constante para y suficientemente próximo de um valor regular fixado), e depois estender de $f\in C^2(\overline\Omega)$ para f apenas contínua, aproximando f uniformemente por funções suaves e usando novamente (d3). O resultado final é uma função $d(f,\Omega,y)$ definida para todo $f\in C(\overline\Omega)$ e $y\notin f(\partial\Omega)$, satisfazendo (d1)--(d3).

\subsection{Propriedades básicas}

Da construção decorrem as seguintes propriedades, que serão usadas livremente adiante:
\begin{itemize}
\item[(d4)] Se $d(f,\Omega,y)\neq 0$, então existe $x\in\Omega$ tal que $f(x)=y$. \emph{(Essa é a propriedade crucial para aplicações de existência: basta mostrar que o grau é não nulo!)}
\item[(d5)] $d(f,\Omega,\cdot)$ é constante em cada componente conexa de $\R^n\setminus f(\partial\Omega)$, e $d(\cdot,\Omega,y)$ é constante para funções suficientemente próximas de f na norma do supremo.
\item[(d6)] $d(g,\Omega,y)=d(f,\Omega,y)$ sempre que $g|_{\partial\Omega}=f|_{\partial\Omega}$ (o grau só depende do comportamento de f na fronteira).
\item[(d7)] (Excisão) $d(f,\Omega,y) = d(f,\Omega_1,y)$ para todo aberto $\Omega_1\subset\Omega$ tal que $y\notin f(\Omega\setminus\Omega_1)$.
\end{itemize}

Resultados e Discussões

\section{O Teorema do Ponto Fixo de Brouwer}

A primeira grande aplicação do grau — e a base de tudo o que segue — é o teorema do ponto fixo de Brouwer.

\begin{teorema}[Ponto Fixo de Brouwer]
\label{thm:brouwer}
Seja $D\subset\R^n$ compacto, convexo e não vazio, e $f:D\to D$ contínua. Então f possui um ponto fixo, isto é, existe $x\in D$ tal que $f(x)=x$.
\end{teorema}

\begin{proof}[Esboço de demonstração]
Trata-se primeiro o caso $D=\overline{B_r(0)}$. Se f não tem ponto fixo na fronteira, define-se a homotopia
\[
h(t,x) = x - t\,f(x), \qquad t\in[0,1].
\]
Se existisse $x_0\in\partial D$ e $t_0\in[0,1]$ com $h(t_0,x_0)=0$, teríamos $r=|x_0|=t_0|f(x_0)|\le t_0\, r$, forçando $t_0=1$ e $f(x_0)=x_0$ — contradição. Logo $0\notin h([0,1]\times\partial D)$, e por (d3),
\[
d(\mathrm{id}-f,\, D,\, 0) = d(\mathrm{id},\, D,\, 0) = 1 \neq 0.
\]
Por (d4), existe $x\in D$ com $x-f(x)=0$. O caso de um convexo compacto geral reduz-se ao caso da bola estendendo f continuamente a uma bola que contenha D (Teorema da extensão de Tietze/Dugundji) e observando que a imagem da extensão permanece dentro do fecho convexo de $f(D)\subset D$.
\end{proof}

\begin{observacao}
Note-se o paralelo com o Teorema do Valor Intermediário em $\R$: se $g:[a,b]\to[a,b]$ é contínua, o mesmo argumento com $h(x)=g(x)-x$ e o TVI (aplicado a $h(a)\ge 0 \ge h(b)$) fornece um ponto fixo. O grau topológico é, nesse sentido, uma generalização multidimensional do TVI — ideia explicitamente notada nas notas da UnB.
\end{observacao}

Conclusão

\section{Conclusão}

O grau topológico fornece uma resposta elegante a um problema recorrente em equações diferenciais: como garantir a existência de uma solução (em particular, periódica) sem ter de construí-la explicitamente. A cadeia de ideias percorrida nestas notas pode ser resumida assim:

\begin{enumerate}
\item Constrói-se um invariante inteiro $d(f,\Omega,y)$, estável por homotopia, que satisfaz $d\neq 0 \Rightarrow$ existe solução de $f(x)=y$ em Ω.
\item O caso particular $f = \mathrm{id}-g$ conecta o grau ao problema de ponto fixo de g, culminando no Teorema de Brouwer (dimensão finita) e no de Schauder (dimensão infinita, via operadores completamente contínuos).
\item Para EDOs periódicas, o problema de existência de órbita periódica é reescrito como um problema de ponto fixo do operador de Poincaré P_T.
\item Uma \emph{estimativa a priori} — tipicamente obtida de uma condição de sinal como $\langle f(x,t),x\rangle<0$ na fronteira de uma bola, ou de uma cota de crescimento ao longo de uma homotopia — garante que o grau de $I-P_T$ (ou de $I-H(\cdot,1)$) é não nulo, o que força a existência da solução periódica desejada.
\item A mesma técnica generaliza-se para bifurcação de soluções e para problemas de contorno de equações diferenciais parciais.
\end{enumerate}

Essa é, em síntese, a razão pela qual a teoria do grau topológico — nascida de considerações puramente topológicas sobre contagem de soluções — se tornou uma das ferramentas centrais da análise não linear aplicada às equações diferenciais.

Referências

\begin{thebibliography}{9}

\bibitem{unb}
DIAS JÚNIOR, C.W.G.; COUTINHO, C.A.; ROCHA, J.S.; SOUTO, L.M.S.; FURTADO, M.F.; BIANCHINI, R. \emph{O Grau Topológico de Brouwer}. Trabalhos de Graduação em Matemática n.º 1/97, Departamento de Matemática, Universidade de Brasília, orientação de Liliane de Almeida Maia, 1997.

\bibitem{dancer}
DANCER, E.N. \emph{Degree Theory} (notas de aula, Lectures 1--4).

\bibitem{deimling}
DEIMLING, K. \emph{Nonlinear Functional Analysis}. Springer-Verlag, New York, 1980.

\bibitem{lloyd}
LLOYD, N. \emph{Degree Theory}. Cambridge University Press.

\bibitem{brown}
BROWN, R.F. \emph{A Topological Introduction to Nonlinear Analysis}. Birkhäuser.

\end{thebibliography}

CÓDIGO: ET1467

AUTOR: WESLEY GUSTAVO DA SILVA

ORIENTADOR: MATHEUS GAMINO GOMES

TÍTULO: Desenvolvimento e Calibração de um Porta-Amostras Eletrotérmico para Medidas de Magnetotransporte na Transição Metal-Isolante do VO_2

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento instrumental e a calibração térmica de um novo porta-amostras de alumínio de alta pureza integrado a um goniômetro automatizado para medidas de magnetotransporte angular no Grupo de Magnetismo (GMAG). O projeto visa sanar erros sistemáticos de atraso térmico (~20°C) observados em setups anteriores de latão, inviabilizando o mapeamento preciso da transição metal-isolante (MIT) do VO2. A calibração foi realizada por um protocolo de aquecimento por patamares discretos de corrente (0,35 A a 1,0 A, em incrementos de 0,05 A), totalizando 210 minutos de avaliação e demonstrando alta reprodutibilidade entre sessões de medição em dias distintos. O sistema atingiu de forma estável 110 °C em I=1,0 A, ampla janela operacional acima da MIT do VO2. Adicionalmente, implementou-se o controle do goniômetro via Arduino Uno e driver A4988 em modo microstepping (1/16 de passo), alcançando resolução sub-grau de 0,1125° por micropasso. Embora o crescimento dos filmes de VO2 por sputtering reativo e as medidas de magnetoresistência Hall de spin (SMR) estejam planejados para a etapa subsequente, a plataforma instrumental desenvolvida encontra-se metrologicamente validada, calibrada e robusta, pronta para viabilizar pesquisas inéditas de spintrônica térmica na UFRN.

Palavras-chave: Spintrônica. Transição metal-isolante. Porta-amostras. Arduino.

TITLE: Development and Calibration of an Electrothermal Sample Holder for Magnetotransport Measurements at the Metal-Insulator Transition of VO_2

Abstract

This work presents the instrumental development and thermal calibration of a new high-purity aluminum sample holder integrated with an automated goniometer for angular magnetotransport measurements at GMAG. The project aims to mitigate systematic thermal lag errors (~20°C) observed in previous brass setups, which hindered the

precise mapping of the metal-insulator transition (MIT) in VO2. Calibration was performed using a discrete current-step heating protocol (0.35 A to 1.0 A, in 0.05 A increments), totaling 210 minutes of evaluation and demonstrating high reproducibility across measurement sessions on distinct days. The system reached a stable 110°C at I=1,0 A, a wide operational window above the VO2 MIT. Additionally, goniometer control was implemented via an Arduino Uno and an A4988 driver in microstepping mode (1/16 step), achieving a sub-degree resolution of 0.1125°. Although VO2 thin film growth via reactive sputtering and spin Hall magnetoresistance (SMR) measurements are planned for the next stage, the developed platform is metrologically validated and ready to enable thermal spintronics research at UFRN.

Keywords: Spintronics. Metal-insulator transition. Sample holder. Arduino.

Introdução

O fortalecimento da ciência, tecnologia e inovação (CT&I) é um dos principais desafios para o desenvolvimento sustentável e a soberania tecnológica do Rio Grande do Norte. Nesse cenário, o Grupo de Magnetismo (GMAG), do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN, investiga materiais com potencial aplicação em dispositivos eletrônicos inteligentes, sensores de alta sensibilidade e tecnologias de processamento de informação.

Dentre os materiais de maior interesse, destacam-se sistemas com elétrons fortemente correlacionados que apresentam transições de fase induzidas termicamente. O dióxido de vanádio (VO2) é o protótipo dessa classe, apresentando uma transição metal-isolante (MIT) em torno de TC≈340K(67°C). Abaixo de TC, o composto assume uma fase semicondutora/isolante de baixa simetria (fase M1); acima, ocorre uma transição de primeira ordem para uma estrutura tetragonal rutila (fase R), metálica e altamente condutora, como apresentado na Figura 1. Essa transição é acompanhada por variações de até quatro ordens de grandeza na condutividade elétrica, além de mudanças dramáticas nas propriedades ópticas na faixa do infravermelho.

A origem microscópica da MIT permanece em debate, dividida entre o modelo de distorção de Peierls (dimerização estrutural estática dos íons V4+-V4+) e o modelo de Mott-Hubbard (colapso do gap por correlações eletrônicas). Essas propriedades multifuncionais abrem caminho para dispositivos spintrônicos, nos quais o spin do elétron, e não apenas sua carga, é manipulado para transporte e armazenamento de informação.

No magnetotransporte dependente de spin, a interface entre o VO2e um filme ferromagnético fino, como o Permalloy Py=Ni81Fe19), é de alto interesse para o estudo da Magnetorresistência Hall de Spin (SMR). A SMR surge da interconversão entre correntes de spin e de carga na interface: uma corrente de carga injetada gera, via Efeito Hall de Spin (SHE), uma corrente de spin perpendicular que se propaga em direção à interface ferromagnética. A resistência elétrica medida é governada pela orientação relativa do momento magnético do Py em relação à polarização de spin injetada. Como essa conversão spin-carga depende do estado de fase (metálico ou isolante) do óxido adjacente, a transição sintonizável do VO2 oferece um mecanismo inédito para atuar como "chaveador" térmico da dinâmica de spin em nanoestruturas.

Investigações experimentais prévias no GMAG revelaram, porém, severas limitações de engenharia instrumental. Medidas de Resistência vs. Temperatura (R-T) com setups de base de latão exibiram forte deslocamento térmico (shift) e atraso na observação da MIT, com quedas de resistência registradas apenas acima de 90°C. Esse artefato decorre do acentuado gradiente térmico espacial gerado pela moderada condutividade térmica do latão associada ao aquecimento assimétrico por cartucho resistivo único.

Para contornar esse gargalo, este projeto propõe a produção de filmes finos de VO2via Magnetron Sputtering Reativo, em conjunto com o desenvolvimento de um novo porta-amostra baseado em um bloco de alumínio de alta difusividade térmica como apresentado na Figura 2, em substituição à base de latão. Como a condutividade térmica do alumínio ($k_{Al} \approx 237$ W/(m·K) é mais de duas vezes superior à do latão ($k_{latão} \approx 110$ W/(m·K)), essa propriedade é fundamental para mitigar gradientes térmicos espaciais e garantir a isotermia da amostra durante as varreduras. Associado a um sistema de aquecimento simétrico com dois resistores cerâmicos de fio em série, o setup otimizado permitirá investigar, de forma inédita e confiável, a dinâmica de spin através da dependência angular da magnetorresistência na interface Py/VO2.

Metodologia

O projeto físico do novo porta-amostra baseia-se na necessidade de minimizar os gradientes térmicos espaciais e temporais durante as varreduras elétricas. Para compreender o comportamento do bloco sob um fluxo dinâmico de calor (rampas de aquecimento), a transferência de calor em regime transiente deve ser avaliada pela equação diferencial de difusão de calor:

$$\partial T \partial t = 2T.$$

Onde é a difusividade térmica do material, definida pela relação entre a condutividade térmica k, a densidade mássica () e o calor específico (Cp):

$$= kCp.$$

A Tabela 1 compara as propriedades termofísicas dos materiais envolvidos, justificando quantitativamente a substituição do setup anterior:

A análise comparativa revela que, embora o alumínio possua um calor específico maior, sua baixíssima densidade em relação ao latão resulta em uma difusividade térmica (Al) aproximadamente três vezes superior à do latão (latão).

Fisicamente, isso significa que qualquer perturbação ou fluxo térmico injetado na base do bloco de alumínio se propaga e se homogeneiza pela sua estrutura três vezes mais rápido do que ocorreria no latão. Esse fator é o que garante a isotermia rigorosa entre o plano onde está fixado o termopar de leitura e a superfície ativa onde a amostra será montada, eliminando o atraso de condução transiente que gerava o erro sistemático de shift térmico.

Mecanicamente, o porta-amostra foi usinado em formato de paralelepípedo simétrico. O aquecimento é promovido por dois resistores cerâmicos de fio com blindagem externa de cimento térmico, associados em série e inseridos em cavidades cilíndricas paralelas e equidistantes em relação ao centro geométrico do bloco. Esse arranjo simétrico de duas fontes lineares de calor força as linhas de fluxo térmico a se distribuírem de forma planar e ascendente, minimizando a formação de frentes de calor assimétricas ou pontos frios na superfície do alumínio.

Para calibrar o instrumento e determinar a corrente elétrica (I) necessária para estabilizar o porta-amostra em uma temperatura de interesse (Tdesejada), formulou-se um modelo de balanço de energia em estado estacionário. No equilíbrio, a potência térmica dissipada por efeito Joule nas resistências deve ser idêntica à taxa de calor perdida para o ambiente por convecção natural:

Pgerada=qconvectiva

RTI2=HTA·(Tdesejada-Tambiente)

Onde:

I é a corrente elétrica injetada no circuito de aquecimento;

R(T) é a resistência equivalente da associação em série dos dois resistores cerâmicos, a qual varia em função do aquecimento térmico do fio metálico;

H(T) é o coeficiente de transferência de calor por convecção natural do ar ao redor do bloco;

A é a área superficial total do bloco exposta ao ar;

Tambiente é a referência térmica do laboratório.

Isolando-se a corrente de controle, estabelece-se a equação de calibração eletrotérmica:

I=HTATdesejada-TambienteRT

Devido à dependência funcional de R(T) e H(T) com a temperatura, o comportamento do sistema apresenta não-linearidades. O coeficiente de convecção natural H varia à medida que o gradiente de temperatura com o ar aumenta, alterando o número de Grashof e o regime de escoamento do ar adjacente ao bloco. Para contornar essa complexidade analítica de forma experimental, calculou-se o coeficiente médio de convecção (H) por meio de medições de tempo de estabilização térmica em intervalos discretos de amostragem.

A caracterização do porta-amostras de alumínio foi realizada por meio de uma varredura 'em branco', sem a presença de amostra ativa, para mapear sua resposta dinâmica. A temperatura de equilíbrio associada a cada patamar de corrente foi determinada experimentalmente por meio de um protocolo de aquecimento discreto por incremento de corrente, monitorado continuamente por um termopar do tipo K acoplado a um sistema de aquisição de dados (DAQ). O procedimento consistiu em aplicar degraus de

corrente constantes e acompanhar a evolução temporal da temperatura em cada patamar até a aproximação do regime quase-estacionário antes de registrar cada ponto de calibração, permitindo mapear a função de transferência térmica do bloco em diferentes regimes de dissipação.

O sistema de magnetotransporte consistirá em um goniômetro automatizado desenvolvido para permitir varreduras angulares de alta precisão. O setup é controlado por um microcontrolador Arduino Uno acoplado a um driver de potência A4988. O driver é configurado em modo de microstepping de 1/16 de passo para o acionamento de um motor de passo padrão NEMA 17 (ângulo de passo nominal de 1,8). Esse arranjo mecatrônico confere ao goniômetro uma resolução angular sub-grau de 0,1125 por micropasso, permitindo rotacionar fisicamente o porta-amostra de alumínio dentro do gap de um eletroímã comercial de campo homogêneo. O sistema viabilizará dois protocolos de medição de transporte elétrico por quatro pontas em função da temperatura: (i) varreduras angulares de resistência R() sob campo magnético fixo (Hx), mapeando a simetria angular da SMR através da transição do VO2; e (ii) varreduras de campo R(H) sob ângulos fixos de travamento mecânico (x), permitindo mapear parâmetros de anisotropia magnética da interface ferromagneto/óxido.

Resultados e Discussões

A validação metrológica do novo porta-amostra de alumínio foi realizada por meio de uma varredura térmica "em branco" (sem a amostra ativa montada), aplicando-se um protocolo experimental de aquecimento por patamares discretos de corrente elétrica, composto por 14 níveis de corrente entre 0,35 A e 1,0 A, em incrementos de 0,05 A. Cada patamar de corrente foi mantido por um intervalo total de 15 minutos: os 6 minutos iniciais permitiram observar a livre evolução da temperatura sob a nova corrente aplicada, enquanto os 9 minutos subsequentes foram monitorados em incrementos de 2 em 2 minutos, caracterizando a aproximação ao regime quase-estacionário e conferindo previsibilidade ao valor de equilíbrio térmico associado a cada nível de potência dissipada, conforme apresentado na Figura 3.

O protocolo completo, com duração total de 210 minutos, foi conduzido ao longo de múltiplas sessões consecutivas de laboratório, o que permitiu avaliar não apenas a resposta térmica do bloco, mas também a reprodutibilidade do sistema entre diferentes dias de medição. Em um teste de estabilidade de longo prazo, o patamar de I=0,65 A foi reproduzido em dois dias distintos, partindo-se novamente da temperatura ambiente: registrou-se 62°C no primeiro dia e 61°C no segundo, diferença atribuída a uma variação de aproximadamente 1°C na temperatura ambiente do laboratório entre as sessões. De forma semelhante, o patamar de I=0,85 A, interrompido e retomado no dia seguinte a partir da mesma corrente, convergiu novamente para 86°C após 36 minutos e 30 segundos, confirmando a repetibilidade do comportamento térmico do sistema mesmo após ciclos de desligamento e resfriamento completo.

O perfil transiente resultante revela um comportamento em degraus: cada patamar de corrente produz uma subida rápida seguida de estabilização em um novo platô de temperatura, sem o caráter de uma única curva exponencial contínua, reflexo direto do

protocolo de aquecimento por incrementos discretos de corrente, e não de um aquecimento único e ininterrupto. Partindo de Tambiente =26 °C, o sistema atingiu de forma estável 110°C em I=1,0 A, evidenciando uma ampla janela operacional que supera com folga a temperatura crítica de transição do VO2(TC≈67 °C).

A relação entre a corrente aplicada e a temperatura de equilíbrio de cada patamar, apresentada na Figura 4, constitui a curva de calibração eletrotérmica do dispositivo.

A relevância científica do novo dispositivo projetado fica evidente quando confrontamos suas características operacionais com os dados obtidos no setup anterior do laboratório. Nas investigações prévias conduzidas no grupo, o porta-amostras empregava um bloco de latão associado a um único cartucho aquecedor inserido de forma assimétrica. Como consequência dessa configuração, as curvas de Resistência vs. Temperatura (R-T) para filmes de VO2 exibiram um forte deslocamento térmico (shift), com a queda de resistência (assinatura da transição metal-isolante - MIT) ocorrendo apenas em temperaturas superiores a 90 °C, muito acima do ponto crítico intrínseco do material (Tc≈67 °C).

Para decifrar a origem física desse desvio e provar a eficiência da nova solução de alumínio, modelou-se o gradiente térmico interno do bloco por meio da condução térmica estacionária. Sob um fluxo de calor, a diferença de temperatura entre o termopar interno (ponto de leitura) e a superfície externa onde a amostra é montada (Tgrad) é expressa por:

Tgrad=Ttermopar-Tamostra=qΔxkA

Onde q é o fluxo de calor, x é a distância de separação entre o termopar e a amostra, A é a área de contato e k é a condutividade térmica do metal. No setup antigo, a baixa condutividade térmica do latão klatão≈110 W/(mK) e o aquecimento assimétrico geraram um acentuado gradiente térmico Tgrad >20 °C. O termopar registrava temperaturas elevadas (ex: 90 °C), enquanto a amostra na superfície fria encontrava-se em temperatura muito inferior (próxima à de transição real, ~ 67 °C), mascarando a física intrínseca do filme.

Para sanar este gargalo, o novo porta-amostra introduz duas inovações de engenharia física:

Elevada Difusividade Térmica (): O porta-amostra foi usinado em alumínio. Conforme a equação de difusão de calor em regime transiente apresentada no Método, a difusividade térmica (=k/Cp) é o parâmetro físico que determina a taxa de propagação e homogeneização da temperatura através do bloco. Embora o alumínio apresente um calor específico (Cp≈900 J/(kgK)) superior ao do latão (Cp≈380 J/(kgK)), sua baixíssima densidade mássica (Al≈2700kg/m3 vs. latão≈8500kg/m3) resulta em uma difusividade térmica (Al≈9,7×10-5m2/s) aproximadamente três vezes superior à do latão (latão≈3,4×10-5m2/s). Fisicamente, isso garante que qualquer perturbação ou fluxo térmico se propague e se homogenize pelo bloco de alumínio de forma três vezes mais rápida, minimizando o gradiente Tgrad e aproximando o sistema da isotermia ideal.

Simetria de Dupla Fonte Linear: A substituição do cartucho assimétrico por dois resistores cerâmicos de fio em série posicionados de forma equidistante em relação ao centro força as linhas de fluxo térmico a se distribuírem de maneira homogênea e planar, eliminando frentes de calor assimétricas e pontos frios na superfície de montagem da amostra.

Com o porta-amostra eletrotérmica e metrologicamente validado, torna-se possível estabelecer o modelo fenomenológico que governará a dinâmica de spin na interface de bicamadas de Permalloy e dióxido de vanádio (Py/VO2) através de sua transição metal-isolante.

O fenômeno central sob investigação é a Magnetorresistência Hall de Spin (SMR), cuja amplitude é intrinsecamente ligada à eficiência de absorção de spin na interface entre o ferromagneto (Py) e o óxido adjacente (VO2). Teoricamente, o transporte de spin através da interface y=0 é regido pela condutância de mistura de spin ($G_{\uparrow\downarrow}$), parâmetro fundamental que quantifica a eficiência com que o momento angular de spin atravessa a interface ferromagneto/óxido, determinando a taxa de absorção e transferência de spin por unidade de área. A transição metal-isolante do VO2 altera drasticamente as condições de contorno desse sistema sob variação térmica:

Fase Isolante (T < 67°C): Na fase monoclínica M1, a existência de um gap de energia eletrônico (~0,6 eV) reduz severamente a densidade de estados eletrônicos livres na energia de Fermi do VO2. Sem canais de condução ativos para acomodar os elétrons injetados, a interface exibe uma condutância de mistura de spin efetiva muito baixa ($G_{\uparrow\downarrow} \rightarrow 0$). Sob essa condição de contorno, a corrente de spin gerada por efeito Hall de spin no Py é majoritariamente refletida na interface, resultando em uma modulação angular de magnetoresistência de baixa amplitude, típica de interfaces com isolantes convencionais.

Fase Metálica (T > 67°C): Com o colapso do gap na fase rutila, o VO2 assume caráter metálico, promovendo um salto de ordens de grandeza em sua condutividade elétrica. Esse surgimento abrupto de estados eletrônicos livres na energia de Fermi otimiza o acoplamento interfacial, elevando a condutância de mistura de spin. O óxido passa a atuar como um dissipador de spin (spin sink) altamente eficiente, transmitindo e dissipando a corrente de spin injetada. Essa mudança nas condições de contorno reduz o fluxo de retorno (backflow) de spin para o Py, o que teoricamente se manifesta como uma alteração substancial na amplitude de modulação angular da magnetoresistência do dispositivo.

A eliminação dos gradientes térmicos espaciais e do atraso de condução obtida por meio do novo porta-amostras de alumínio será o fator determinante para o sucesso das medições no próximo semestre. Uma vez que o setup garante que a temperatura lida pelo termopar corresponda exatamente à temperatura da junção, as varreduras angulares de magnetorresistência em função da temperatura permitirão mapear de forma inédita e contínua a transição entre esses dois regimes de contorno de spin, fornecendo uma caracterização limpa e confiável da física de conversão spin-carga na interface Py/VO2.

Conclusão

O presente trabalho de Iniciação Científica, desenvolvido no Grupo de Magnetismo (GMAG), teve seu escopo adaptado ao cronograma de 4 meses de execução desde a concessão da bolsa de pesquisa ao aluno. Devido a esse intervalo temporal restrito e à complexidade inerente aos processos de deposição de óxidos de vanádio, a síntese e a medição das propriedades físicas dos filmes finos de VO2 não puderam ser realizadas nesta etapa.

No entanto, o objetivo central deste período de pesquisa foi plenamente atingido de forma bem-sucedida: a concepção física, o desenvolvimento mecânico, a integração eletrotérmica e a calibração do novo porta-amostras de alumínio de alta pureza. O setup instrumental foi integralmente construído e comissionado "em branco", demonstrando em bancada a eliminação definitiva dos erros sistemáticos de gradiente térmico transiente (Tgrad >20 °C) que mascaravam a física do VO2 nos experimentos anteriores do grupo.

A caracterização eletrotérmica do bloco, por meio de um protocolo de aquecimento por patamares discretos de corrente (0,35 A a 1,0 A, em incrementos de 0,05 A, totalizando 210 minutos de avaliação), revelou a alta confiabilidade e reprodutibilidade do sistema, inclusive entre sessões de medição realizadas em dias distintos.O setup atingiu de forma estável 110°C em I=1,0 A, consolidando-se como metrologicamente pronto para caracterizar a transição metal-isolante (MIT) do VO2(TC≈67 °C).

Adicionalmente, a montagem do goniômetro automatizado por Arduino e driver A4988 em modo de microstepping foi concluída com sucesso, assegurando uma resolução angular sub-grau de 0,1125 por micropasso. Como etapa subsequente imediata deste projeto de pesquisa, está prevista a deposição dos filmes finos de VO2 por magnetron sputtering reativo e a realização das primeiras varreduras de resistência elétrica em função da temperatura (R-T) e de magnetorresistência angular (SMR) no goniômetro calibrado. O trabalho deste período entrega, portanto, uma plataforma instrumental mecatrônica madura e robusta, pronta para viabilizar as futuras investigações de spintrônica térmica do GMAG.

Referências

1] MORIN, F. J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. Physical Review Letters, v. 3, n. 1, p. 34-36, 1959.[2] PESIN, D.; MACDONALD, A. H. Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators. Nature Materials, v. 11, n. 5, p. 409-416, 2012.[3] SAITOH, E.; UEDA, M.; MIYAJIMA, H.; TATARA, G. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect. Applied Physics Letters, v. 88, n. 18, p. 182509, 2006.[4] YAFET, Y. g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons. Solid State Physics, v. 14, p. 1-98, 1963.[5] ZYLBERSZTEJN, A.; MOTT, N. F. Metal-insulator transition in VO_2. Physical Review B, v. 11, n. 11, p. 4383, 1975.[6] RIBEIRO, J. M. C. Estudo de nanoestruturas de VO_2 como material suscetível a dinâmica de spin através da transição metal-isolante. Relatório de Iniciação Científica

(eCICT-2025), Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2025.

Anexos



Figura 1: Gráfico da MIT para filmes de VO2.



Figura 2: Modelo do novo porta-amostra (Aluminio)



Tabela 1: Comparação das propriedades termofisicas do Latão e Alumínio



Figura 3: Curva T - t (Regime de Aquecimentos)



Figura 4: Curva T - I (Variação da temperatura de equilíbrio em função da corrente aplicada)

CÓDIGO: ET1509

AUTOR: ELIS DARC QUERINO DA SILVA

ORIENTADOR: DAVID MENDES

TÍTULO: REMOÇÃO DO GELO MARINHO ANTÁRTICO E IMPLICAÇÕES NOS CICLONES EXTRATROPICAIS NO HEMISFÉRIO SUL

Resumo

Este estudo analisa as implicações da remoção do gelo marinho antártico sobre a circulação atmosférica e o comportamento dos ciclones extratropicais no Hemisfério Sul. Foram realizadas simulações com o modelo SPEEDY, considerando dois experimentos para o período de 1979 a 2016: o primeiro, com a cobertura do gelo marinho antártico, e o segundo, com a remoção dessa cobertura. Foram analisadas variáveis atmosféricas, como a pressão ao nível médio do mar (MSLP), altura geopotencial em 500 hPa e os ventos zonal e meridional no nível de 850 hPa (m/s), considerando os períodos de JFM e JAS e diferentes filtragens de dados. Os resultados mostraram diferenças na distribuição e na organização das estruturas atmosféricas entre os experimentos, indicando que a remoção do gelo marinho antártico pode alterar a circulação atmosférica regional, influenciando as condições de formação, desenvolvimento e deslocamento dos ciclones extratropicais.

Palavras-chave: Gelo marinho antártico; ciclones extratropicais; sistema climático

TITLE: Removal of Antarctic sea ice and implications for extratropical cyclones in the Southern Hemisphere.

Abstract

This study analyzes the implications of Antarctic sea ice removal on atmospheric circulation and the behavior of extratropical cyclones in the Southern Hemisphere. Simulations were performed using the SPEEDY model, considering two experiments for the period from 1979 to 2016: the first, with Antarctic sea ice cover, and the second, with the removal of this cover. Atmospheric variables such as mean sea level pressure (MSLP), geopotential height at 500 hPa, and zonal and meridional winds at the 850 hPa level (m/s) were analyzed, considering the JFM and JAS periods and different data filterings. The results showed differences in the distribution and organization of atmospheric structures between the experiments, indicating that Antarctic sea ice removal can alter regional atmospheric circulation, influencing the formation, development, and movement of extratropical cyclones.

Keywords: Antarctic sea ice; extratropical cyclones; climate system; cryosphere;

Introdução

O sistema climático terrestre é composto por diferentes componentes que interagem entre si, dentre os quais se destaca a criosfera. Esta é formada por elementos como neve, gelo marinho, geleiras, calotas de gelo, plataformas de gelo e solo congelado (VAUGHAN et al., 2013). O gelo marinho corresponde a qualquer forma de gelo formada pelo congelamento da água do mar (THOMAS; DIECKMANN, 2010). Para o congelamento da água do mar, é necessária uma temperatura de aproximadamente -1,91 °C. Quando essa temperatura é atingida, o gelo marinho pode crescer, aumentando sua espessura. A quantidade e a extensão do gelo marinho variam em função da sazonalidade, estabelecendo interações com a circulação atmosférica e podendo influenciar o comportamento dos sistemas transientes sobre a região (SIMMONDS et al., 2003; PETRICH; EICKEN, 2010; CABRAL, 2014). O gelo marinho está relacionado à densidade de ciclones extratropicais, especialmente durante o inverno austral (SIMMONDS, 2000). Os ciclones polares antárticos podem provocar rápidas mudanças nas condições do gelo marinho, contribuindo para o surgimento de condições extremas (WANG et al., 2014). As características físicas e geográficas da Antártica favorecem a formação e o desenvolvimento de sistemas sinóticos transientes de baixa pressão, principalmente na borda continental (SIMMONDS et al., 2003; MENDES et al., 2009; CHENOLI et al., 2013). Os ciclones extratropicais são sistemas meteorológicos caracterizados pela circulação ciclônica em torno de um centro de baixa pressão. Esses sistemas formam-se, intensificam-se e perdem força nas regiões extratropicais (GAN; SELUCHI, 2009). Eles afetam as condições de tempo nas regiões por onde passam, podendo ocasionar ventos fortes, precipitações e mudanças bruscas de temperatura. Além disso, são fundamentais para o equilíbrio da circulação atmosférica global, atuando no transporte de vapor d'água, calor e momento na atmosfera (PEIXOTO; OORT, 1992). Na região costeira da Antártica, os ciclones extratropicais apresentam escalas espaciais que podem variar entre aproximadamente 1.000 e 6.000 km, com duração de pelo menos três dias (KING; TURNER, 1997; SIMMONDS; KEAY, 2000; MENDES et al., 2009). Nesse contexto, o gelo marinho desempenha um papel fundamental na interação oceano-atmosfera, influenciando a formação, o desenvolvimento e a persistência dos ciclones extratropicais de origem polar. Portanto, neste trabalho, foram realizadas simulações por meio do Modelo de Circulação Geral da Atmosfera (MCGA), com o objetivo de identificar a relação entre o gelo marinho antártico e os ciclones extratropicais no Hemisfério Sul. Para isso, foram realizados dois experimentos para o período de 1979 a 2016: o primeiro sem a remoção do gelo marinho antártico e o segundo com a remoção do gelo marinho antártico.

Metodologia

Para a realização deste estudo, foram utilizados dados oriundos de simulações realizadas com o modelo SPEEDY (Simplified Parametrizations, primitivE-Equation DYnamics), um Modelo de Circulação Geral da Atmosfera (MCGA) de complexidade intermediária. As simulações foram utilizadas para analisar a circulação atmosférica e o comportamento dos ciclones extratropicais no Hemisfério Sul. Foram realizados dois

experimentos: no primeiro, manteve-se a cobertura do gelo marinho (Simulação com gelo marinho); no segundo, a cobertura do gelo marinho foi removida no Hemisfério Sul (Simulação sem gelo marinho), enquanto a cobertura de gelo marinho no Hemisfério Norte foi preservada. As variáveis atmosféricas utilizadas nas análises foram a altura geopotencial no nível de 500hPa (metros), a pressão ao nível médio do mar (hPa) e os ventos zonal e meridional no nível de 850 hPa (m/s). Os dados foram analisados para os períodos de JFM (janeiro, fevereiro e março) e JAS (julho, agosto e setembro). Para as análises, foram utilizados dados sem filtragem, dados filtrados e dados de alta frequência (high-pass), com o objetivo de identificar as condições transientes na atmosfera, especialmente os sistemas com períodos entre 3 e 7 dias. Os dados foram processados no Google Colab, por meio de códigos em Python, possibilitando a análise da circulação atmosférica e dos sistemas transientes no Hemisfério Sul. A identificação dos ciclones extratropicais foi realizada a partir de critérios relacionados aos mínimos de pressão ao nível médio do mar e ao gradiente de pressão, permitindo analisar a ocorrência e o comportamento desses sistemas nos dois experimentos. Desta forma, foi possível comparar a ocorrência e o comportamento dos ciclones extratropicais entre as simulações com e sem a cobertura de gelo marinho antártico.

Resultados e Discussões

As figuras abaixo apresentam a climatologia da pressão ao nível médio do mar (MSLP) para os períodos de JFM (janeiro, fevereiro e março) e JAS (julho, agosto e setembro) no Hemisfério Sul, obtida a partir de experimentos com e sem gelo marinho. A análise desses campos permitiu comparar as diferenças na distribuição da pressão atmosférica entre os dois experimentos. No experimento com gelo marinho, observam-se regiões de maiores valores, representadas pelos tons avermelhados, e regiões de menores valores, representadas pelos tons azulados, especialmente próximas ao continente antártico. Já no experimento sem gelo marinho, a distribuição espacial dos campos de pressão apresentou diferenças em relação ao experimento com gelo. É possível observar modificações na posição e na organização das regiões de maiores e menores valores. Os campos filtrados e High-pass também evidenciam diferenças entre os experimentos, principalmente na distribuição e na organização espacial das estruturas atmosféricas. De modo geral, os resultados indicam que a remoção do gelo marinho modifica a circulação atmosférica regional e pode influenciar as condições de formação e deslocamento dos ciclones extratropicais no Hemisfério Sul. Os campos de altura geopotencial em 500hPa para JFM e JAS mostram diferenças na circulação atmosférica entre os experimentos com e sem gelo marinho antártico. Nos campos High-pass para o período JFM, são observadas estruturas de menor escala, com diferentes núcleos de valores altos e baixos. As diferenças entre os experimentos indicam que a presença ou a remoção do gelo marinho pode modificar a organização da circulação atmosférica tanto em grande quanto em pequena escala. Essas alterações são relevantes para os ciclones extratropicais, pois mudanças na circulação em 500 hPa podem influenciar seus deslocamentos e suas condições de desenvolvimento. Os campos da componente zonal do vento (U) em 850hPa filtrados pelo método High-pass, destacam-se estruturas de menor escala, com núcleos alternados de U positivo e negativo ao redor da Antártica. A remoção do marinho modifica a distribuição e intensidade dessas estruturas, principalmente nas regiões próximas ao continente e nas latitudes médias. Essas alterações podem estar relacionadas às mudanças nas trocas de calor e umidade entre o

oceano e a atmosfera provocadas pela ausência do gelo, modificando os gradientes atmosféricos e o escoamento de baixos níveis.

Conclusão

Portanto, ao final deste estudo, podemos concluir que os resultados obtidos mostraram que o gelo marinho antártico influencia a interação oceano-atmosfera e, consequentemente, na circulação atmosférica do Hemisfério Sul. A comparação entre os experimentos com e sem gelo marinho mostrou alterações na distribuição da MSLP, na altura geopotencial e nos campos de vento, tanto em escalas menores quanto em escalas maiores. Essas alterações podem afetar o deslocamento e as condições de desenvolvimento dos ciclones extratropicais. Desse modo, a remoção do gelo marinho antártico modifica a dinâmica atmosférica regional.

Referências

SIBRITTO, Italo Venceslau. Avaliação da importância do gelo marinho antártico sobre a circulação atmosférica e comportamento dos ciclones extratropicais no Hemisfério Sul. 2020. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Climáticas) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020. ACKLEY, S. F. KELHIER, T. E. Antarctic sea-ice dynamics and its possible climatic effects. AIDJEX Bull. 1976; 33:53-76. Bengtsson, L., K. I. Hodges, e E. Roeckner, 2006: Storm Tracks and Climate Change, J. Climate, 19, 3518–3543. BJERKNES, J. On the structure of moving cyclones. Geofys. 1919;1:1-8. BJERKNES, J. SOLBERG, H. Life cycles of cyclones and the polar front theory of atmospheric circulation. Geofys. 1922;1–18. BLENDER, R. FRAEDRICH, K. LUNKEIT, F. Identification of cyclone-track regimes in the North Atlantic.Quart. J. Roy. Met.Soc. 1997; 123:727-741. BOIASKI, N. T. Extremos intra-sazonais de temperatura na Península Antártica e mecanismos atmosféricos associados. [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas; 2007. CARLETON, A. M. A synoptic climatology of satellite-observed extratropical cyclone activity for the Southern Hemisphere winter. Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie. 1979; 27(4):265–279. CARMO, A. M. C.: Os storm tracks no Hemisfério Sul,Tese de Doutorado em Meteorologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos: INPE, 137p, 2002. CARVALHO, L. M. V. JONES, C. AMBRIZZI, T. Opposite Phases of the Antarctic Oscillation and Relationships with Intraseasonal to Interannual Activity in the Tropics during the Austral Summer. J. Climate. 2005; 18:702-718. CAVALIERI, D. J. PARKINSON, C. L. Large Scale Variations in Observed Antartic Sea Ice Extent and Associated Atmospheric Circulation. Monthly Weather Review. 1981; 109:2323-2336. CAVALIERI, D. J. PARKINSON, C. L. Antarctic sea ice variability and trends 1979–2006. Journal of Geophysical Research: Oceans. 2008. CAVALIERI, D. PARKINSON, C. GLOERSEN, P. ZWALLY, H. J. Sea Ice Concentrations from Nimbus-7 SMMR and DMSP SSM/I Passive Microwave Data, [1989-2007]. National Snow and Ice Data Center. 2007. Charney, J. G., 1947: The Dynamics of Long Waves in a Baroclinic Westerly Current. J. Meteor., 135-162. CUNNINGHAM, C. A. C. BONATTI, J. P. Role of seaice in forcing the austral spring atmospheric circulation in the CPTEC AGCM. 10th Conference on Polar Meteorology

and Oceanography. 2009. CUNNINGHAM, C. A. BONATTI J. P. Local and remote responses to opposite Ross Sea ice anomalies: a numerical experiment with the CPTEC/INPE AGCM. Theoretical and Applied Climatology. 2011;106 (2):23-44. DEE, D. P. UPPALA, S. M. SIMMONS, A. J. BERRISFORD, P. POLI, P. KOBAYASHI, S. ANDRAE, U. BALMASEDA, M. A. BALSAMO, G. BAUER, P. BECHTOLD, P. BELJAARS, A. C. M. VAN DE BERG, L. BIDLOT, J. BORMANN, N. DELSOL, C. DRAGANI, R. FUENTES, M. GEER, A. J. HAIMBERGER, L. HEALY, S. B. HERSBACH, H. HOLM, E. V. ISAKSEN, L. KALLBERG, P. KOHLER, M. MATRICARDI, M. MCNALLY, A. P. MONGE-SANZ, B. M. MORCRETTE, J.J. PARK, B.K. PEUBEY, C. de ROSNAY, P. TAVOLATO, C. THEPAUT, J.N. VITART, F. The De Santis A, Maier E, Gomez R and Gonzalez I 2017 Antarctica, 1979–2016 sea ice extent: total versus regional trends, anomalies, and correlation with climatological variables Int. J. Remote Sens. 38 7566–84. Eady, E. T., 1949: Long waves and cyclone waves. Tellus, 33-52. ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system, Q. J. Roy. Meteor. Soc. 2011; 137: 553–597. ENOMOTO, H.; OHMURA, A. The influences of atmospheric half-yearly cycle on the sea ice extent in the Antarctic. J. Geophys. Res. 1990; 95(6):9497-9511. GAN, M. A. SELUCHI, M. E. Ciclones e ciclogênese: Tempo e Clima no Brasil. São Paulo, 2009. Gan, M. A., 1992: Ciclogêneses e Ciclones sobre a América do Sul. Tese de Doutorado em Meteorologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE-5400-TDI/479, 225 pg. GONG, D. Y. WANG, S. W. Definition of Antarctic Oscillation Index. Geophys. Res. Lett. 1999; 26: 459-462. GONG, D. Y.; WANG, S. W. Antarctic oscillation: concept and applications. Chinese Science Bulletin, v. 43, n. 9, p. 734–738, May 1998. HAYDEN, B. P. Secular variation in Atlantic Coast extratropical cyclones. Monthly Weather Review. 1981;109:159-167. Hoskins, B. J., e K. I. Hodges, 2005: A new perspective on Southern Hemisphere storm tracks. J. Climate, 18, 4108–4129. Inatsu, M. e B. J. Hoskins, 2004: The zonal asymmetry of the Southern Hemisphere winter storm track, J. Climate, 17, 4882–4892. JUSTINO, F. HASTENREITER, F. GRIMM, A. SCHAEFER, C. Impacto da Concentração do dióxido de carbono atmosférico no gelo marinho antártico. Oecologia Brasiliensis. 2007;11:69-77. KING, J. C. TURNER, J. Antarctic Meteorology and Climatology. Cambridge: University Press. 1997; 409. KLEIN, W. H. Principal tracks and mean frequencies of cyclones and anticyclones in the Northern Hemisphere. Research Paper.1971;1-60. LIMA, F. U. F. Variabilidade Extrema Intra-sazonal do Gelo Marinho Antártico e Relações com a Circulação Atmosférica. [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas; 2007. LORENZ, E. N. Seasonal and irregular variations of the northern hemisphere. Journal of Meteorology, v. 8, p. 52–59, Feb. 1951. MAYKUT, G. A. Energy exchange over young sea ice in the central Arctic. Journal of Geophysical Research. 1978;83:3646-58. MENDES, D. SOUZA, E. P. TRIGO, I. F. MIRANDA, P. M. A. On Precursors of South-American Cyclogenesis. Tellus Av. 2007;59(1):114-121. MENDES, D. SOUZA, E. P. MARENGO, J. A. MENDES, M. C. D. Climatology of extratropical cyclones over the South American–southern oceans sector. Theor Appl Climatol. 2009. MURRAY, R.J. SIMMONDS, I. A numerical scheme for tracking cyclone centres from digital data. Part I: development and operation of the scheme. Austalian Meteorological and Oceanographic Journal. 1991; 39:155-166. NSIDC - National Snow and Ice Data Center. All about sea ice. Disponível em: http://nsidc.org/seaice. Acesso em: outubro de 2010, . National Snow and Ice Data Center (NSIDC). Sea Ice Concentrations from Nimbus-7 SMMR and DMSP SSM/I Passive Microwave Data. Universidade do Colorado, Boulder. 2011. PEIXOTO, J. P.; A. H. Oort, 1992: Physics of Climate. American Institute of Physics,

520 pp. PETTERSSEN, S. Weather analysis and forecasting. Motion and motion systems. New York, McGraw Hill Book Co. Inc. 1956; 428. PETTERSSEN, S. SMEBYE, S. On the development of extratropical cyclones. Quart. J. R. Met. Soc. 1971; 97: 457-482. PEZZA A.B. AMBRIZZI T. Variability of Southern Hemisphere Cyclone and Anticyclone Behavior:Further Analysis. J. Climate. 2003; 16: 1075–1083. PEZZA, A. B.; AMBRIZZI, T. Oscilações inter-anuais do gelo marinho ao redor da Antártica para 1979-2000: possíveis influências nos storm tracks e temperatura e precipitação em São Paulo. Congresso brasileiro de meteorologia. 2004. RAO, V. B. DO CARMO, A. FRANCHITO, S. H. Interannual variations of storm track in the Southern Hemisphere and their connections with the Antarctic Oscillation. International Journal Climatology. 2003; 23:1537-1545. REBOITA, M. S.; AMBRIZZI, T.; ROCHA, R. P. D. Relationship between the southern annular mode and the southern hemisphere atmospheric systems. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 24, n. 1, p. 48–55, mar. 2009. ROMÃO, M. SETZER, A. Relação entre a Circulação Proveniente da Antártica e as Temperaturas Abaixo da Média no Sul e Sudeste do Brasil, Verão 2003/2004. XII SPA, Instituto de Geociências. 2004;10-04.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5



Figura 6



Figura 7



Figura 8



Figura 9



Figura 10



Figura 11



Figura 12



Figura 13



Figura 14



Figura 15



Figura 16



Figura 17



Figura 18



Figura 19



Figura 20



Figura 21



Figura 22



Figura 23



Figura 24



Figura 25



Figura 26



Figura 27



Figura 28



Figura 29



Figura 30



Figura 31



Figura 32



Figura 33

CÓDIGO: ET1518

AUTOR: ANA BEATRIZ DE BRITO REGO

ORIENTADOR: DANIEL DE LIMA PONTES

TÍTULO: Investigação espectroscópica e eletroquímica de complexos de zinco(II) direcionados à aplicação biológica

Resumo

Compostos de coordenação são utilizados como metalofármacos no tratamento de diferentes doenças, incluindo o câncer. O zinco é um elemento essencial e o segundo metal mais abundante no corpo humano, atuando na síntese e no reparo de danos oxidativos ao DNA. Complexos de Zn^{2+} com diferentes ligantes são estudados na literatura, visando o desenvolvimento de novas metalodrogas para tratamento de câncer. A apocinina (Hapo), é um inibidor da NADPH-oxidase estudada como potencial agente antitumoral, enquanto a 1,10-fenantrolina (phen) atuar como intercalador no DNA. Assim, o presente trabalho aborda o estudo de dois novos complexos, trans-$[Zn(H_2O)_2(apo)_2]$ (ZAA) e $[Zn(phen)(apo)_2]$ (ZPA) com o metal Zn(II) tendo a Hapo e a 1,10-fenantrolina como ligante. No infravermelho, o deslocamento da carbonila C=O da apocinina (Hapo) de 1657 cm^{-1} para 1631 e 1633 cm^{-1} indica a coordenação nos complexos ZAA e ZPA, com bandas de phen (1424, 850 e 723 cm^{-1}) no ZPA. O Uv-Vis exibiu bandas □–□* em 277 e 306 nm (ZAA) e 268 e 294 nm com ombro em 313 nm (ZPA), com aumento de absortividade molar e sem a presença de bandas d-d. Na voltametria cíclica não foi observado processo redox referente ao Zn(II). Entretanto, está presente processos redutivos e oxidativos do ligante apocinina. No ZAA exibiu redução em –260 e –1344 mV e oxidação em +665 mV. Já no ZPA, a oxidação está em +661 mV, com dois processos irreversíveis em –275 e –1404 mV. Com essas técnicas confirmamos a obtenção dos complexos.

Palavras-chave: Apocinina; Câncer; Fenantrolina; Zinco.

TITLE: Spectroscopic and electrochemical investigation of zinc(II) complexes for biological application

Abstract

Coordination compounds are used as metallopharmaceuticals in the treatment of different diseases, including cancer. Zinc is an essential element and the second most abundant metal in the body, acting in the synthesis and repair of oxidative DNA damage. Zn^{2+} complexes with different ligands are studied in the literature, aiming at the development of new metallodrugs for cancer treatment. Apocynin (Hapo) is an inhibitor

of NADPH-oxidase studied as a potential antitumor agent, while 1,10-phenanthroline (phen) acts as an intercalator in DNA. Thus, the present work addresses the study of two new complexes, trans-[Zn(H_2O)$_2$(apo)$_2$] (ZAA) and [Zn(phen)(apo)$_2$] (ZPA) with the metal Zn(II) and the ions Hapo and phen as ligand. In the FTIR, the displacement of the carbonyl C=O of apocynin (Hapo) from 1657 cm^{-1} to 1631 and 1633 cm^{-1} indicates coordination in the ZAA and ZPA complexes, with phen bands (1424, 850 and 723 cm^{-1}) in the ZPA. The UV-Vis showed □–□* bands at 277 and 306 nm (ZAA) and 268 and 294 nm with shoulder at 313 nm (ZPA), with increased molar absorptivity and without the presence of d-d bands. In cyclic voltammetry, no redox process was observed for Zn(II). However, reductive and oxidative processes of the apocynin ligand are present. In ZAA, it showed a reduction of –260 and –1344 mV and oxidation of +665 mV. In the ZPA, the oxidation is at +661 mV, with two irreversible processes at –275 and –1404 mV. With these techniques we confirm the obtaining of the complexes.

Keywords: Apocynin; Cancer; Phenanthroline; Zinc.

Introdução

A química de coordenação compreende os compostos originados a partir de pelo menos um átomo metálico central, geralmente um metal de transição, ligado coordenativamente a ligantes. Esses compostos podem ser aplicados em diferentes áreas, com destaque para a utilização como metalofármacos no tratamento do câncer (Miessler et al., 2014)(Naqi Ahamad et al., 2020).

O zinco (Zn^{2+}) é um elemento essencial e o segundo metal mais abundante no corpo humano. Atua como constituinte fundamental de diversas enzimas, desempenhando papéis estruturais e catalíticos. Está relacionado com a síntese e o reparo do DNA, operando como fator de transcrição e tradutor da mensagem genética, além de exercer função crítica no metabolismo celular e na defesa contra danos oxidativos (Costello & Franklin, 2016; Pellei et al., 2021).

No âmbito farmacológico, complexos de coordenação de Zn^{2+} vêm sendo explorados como promissores candidatos a metalofármacos anticancerígenos, tornando-se alternativa aos derivados de platina. A atividade antitumoral desses complexos está associada à sua rápida cinética de troca de ligantes, à capacidade de atuar como ácido de Lewis e ao potencial para catalisar reações hidrolíticas e consequente clivagem de DNA (Chai et al., 2018; Pellei et al., 2021).

Recentemente, agentes derivados de fontes naturais ganharam considerável atenção devido à sua usual biossegurança e atividade biológica. Nesse contexto, a apocinina, mostrada na figura 1 em anexo, é um inibidor do complexo NADPH-oxidase sendo estudada como potencial agente antitumoral frentes a vários tipos de câncer, incluindo os de pâncreas, próstata, pulmão e mama. Além disso, a apocinina possui propriedades antioxidantes, pró-oxidantes. (Arruda Matos, 2017; Petrônio et al., 2013a).

Dentre os diferentes átomos doadores disponíveis, o nitrogênio se destaca na química de coordenação do zinco. Dados da literatura mostram que a principal classe de compostos que tem a capacidade de interagir com o DNA são os complexos contendo ligantes nitrogenados, através de intercalação e/ou ligação ao sulco do DNA (MATOS et al.,

2019; DAWOOD et al., 2026). Adicionalmente, o acúmulo intracelular de zinco exerce um papel antitumoral determinante, sendo capaz de inibir as atividades invasivas e migratórias em células prostáticas malignas.(Franklin & Costello, 2007; Matos et al., 2019).

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de novos complexos trans-$[Zn(H_2O)_2(apo)_2]$ (ZAA) e $[Zn(phen)(apo)_2]$ (ZPA), conforme estruturas apresentadas na figura 3A e 3B, tendo o íon apocinina (apo) figura 1 e a 1,10 fenantrolina (phen) figura 2 como ligantes, buscando potencial atividade antitumoral. Os compostos foram caracterizados por infravermelho, Uv-Vis e voltametria cíclica.

Metodologia

Procedimentos de Síntese

Procedimentos de síntese do complexo *trans*-$[Zn(H_2O)_2(apo)_2]$ - ZAA

O complexo foi sintetizado em meio aquoso a partir da utilização de proporções estequiométrica de sal de zinco(II) e apocinina, sob aquecimento a 60°C e agitação por 3h. Após este período a solução foi resfriada e o sólido separado por filtração e lavado com metanol. Rendimento: 89%.

Procedimentos de síntese do complexo $[Zn(phen)(apo)_2]$ - ZPA

O composto foi obtido em meio metanólico a partir da reação de $[Zn(phen)(Cl)_2]$ e apocinina em meio metanoico, sob refluxo e agitação por 3h. Após este período o sólido obtido foi filtrado e lavado. Rendimento: 36,50%.

Técnicas instrumentais de análise

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no estado sólido por refletância total atenuada (ATR). A leitura foi realizada utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho da Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR. Os espectros foram registrados em transmitância, utilizando uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1}.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível foi utilizada para a caracterização do ligante apocinina e do complexo. Os espectros eletrônicos (Uv-Vis) foram obtidos na temperatura ambiente a partir da dissolução dos compostos em DMSO. Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrofotômetro Uv-visível 1800, da Hach DR 5000 utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Todos os espectros foram obtidos na região de 190 a 800 nm.

Voltametria cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando potenciostato EPSILON da Basi - Bioanalytical Systems. Utilizou-se uma célula eletroquímica composto por um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência de Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução de perclorato de tetrabutilamina (TBAP) 0,1 mol L^{-1}. A solução foi degaseificada com gás argônio previamente as análises.

Resultados e Discussões

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho da Hapo (Figuras 4 e 5) apresentam uma banda definida em 3297 cm^{-1} referente ao ν(O-H) da hidroxila fenólica. A banda de estiramento da cetona (νC=O) é observada em 1657 cm^{-1}. As bandas νC=C do anel aromático da apocinina livre são encontradas em 1572 e 1517 cm^{-1}. Já em 1288 cm^{-1} encontra-se a vibração de estiramento da ligação carbono-oxigênio fenólica (⟆C-O) e as deformações axiais da ligação éter (νC-O-C) surgem em 1215 e 1024 cm^{-1}, acompanhadas pelas deformações angulares associadas ao grupo metil (δCH3) em 1421, 901 e 848 cm^{-1}. O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo ZAA (Figura 4) não apresentou a banda referente ao ν(O-H) fenólico em 3297 cm^{-1} por estar desprotonado mediante a coordenação com o metal. No entanto, é observado uma banda larga em 3276 cm^{-1} atribuída ao nOH das moléculas de água coordenadas ao centro metálico. A banda de estiramento da carbonila (νC=O) do íon apocinina é observada deslocada para 1631 cm^{-1}, evidenciando que a coordenação ao íon metálico afeta a densidade eletrônica do grupo carbonila, diminuindo o caráter □ desta ligação. O anel aromático da apocinina também é afetado pela coordenação ao metal. A banda referente ao νC=C, por exemplo, se desloca de 1517 cm^{-1} no reagente Hapo para 1499 cm^{-1} no ZAA. Por sua vez, as bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metóxido (⟆C-O-C) deslocam-se de 1215 e 1024 cm^{-1} para 1211 e 1030 cm^{-1}, respectivamente, refletindo a redistribuição eletrônica. As deformações angulares (δCH3) são observadas no espectro em 1432, 933, 873 e 801 cm^{-1}. O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo precursor (ZPCl) (Figura 5) exibe bandas características exclusivas da 1,10-fenantrolina, destacando-se a banda em 1426 cm^{-1}, atribuída à vibração νC=N do anel aromático da fenantrolina. O espectro apresenta ainda modos vibracionais em 1624, 1585 e 1517 cm^{-1}, atribuídos às vibrações de νC=C e νC=N do ligante. Na região de menor número de onda, o precursor ZPCl apresenta duas bandas expressivas em 850 e 723 cm^{-1}, características de deformação angular δC-H fora do plano do ligante phen. Adicionalmente, verifica-se a ausência da banda larga na região de 3297 cm^{-1}, comprovando a inexistência de moléculas de água na sua esfera de coordenação. No espectro de absorção na região do infravermelho do complexo ZPA (Figura 5), observa-se a sobreposição de bandas vibracionais de ambos os ligantes coordenados ao centro metálico. A presença da apocinina na esfera de coordenação do metal é confirmada pelo estiramento da carbonila (νC=O) em 1633 cm^{-1}, deslocada para menor número de onda em relação ao ligante livre (1657 cm^{-1}), resultando na diminuição do caráter π da dupla ligação. O deslocamento de uma das bandas de νC=C de 1517 cm^{-1} no ligante livre para 1507 cm^{-1} no complexo ZPA evidencia que o anel aromático da apocinina é diretamente afetado pela coordenação do centro metálico. Outras vibrações do νC=C são detectadas em 1583 e 1507 cm^{-1} de ambos os ligantes. Além disso, a banda em 1424 cm^{-1} é

atribuída a sobreposição do estiramento νC=N da fenantrolina com a deformação angular δCH3 do grupo metóxido da apocinina. O estiramento νC-O fenólico é destacado em 1284 cm^{-1}, confirmando a coordenação pelo oxigênio desprotonado (-O-). Na região de baixa frequência, destacam-se duas bandas intensas em 850 e 723 cm^{-1}, características da deformação angular C-H fora do plano referente a fenantrolina, tais bandas permanecem sem deslocamento em relação ao precursor ZPCl (850 e 723 cm^{-1}), evidenciando a coordenação da 1,10-fenantrolina no complexo ZPA. Por fim, a ausência de bandas largas na faixa de 3200–3600 cm^{-1} confirma a completa substituição dos ligantes cloretos e a inexistência de moléculas de água na esfera de coordenação do composto ZPA.

Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O espectro eletrônico do ligante livre apocinina em solução de dimetilsulfóxido (dmso) 1.10^{-5} M, conforme mostrado na figura 6, apresentou duas bandas intraligantes na região do ultravioleta, características de transições □□□∗, com absorção máxima em 277 nm (ε = 11.500 L mol^{-1} cm^{-1}) e em 304 nm (ε = 9.630 L mol^{-1} cm^{-1}). O perfil dos espectros é consequência da presença dos três diferentes substituintes presentes no anel aromático: cetona (-C(=O)CH3), metóxido (-OCH3) e fenol (-OH). Tais dados estão de acordo com o reportado na literatura. (Petrônio et al., 2013)(W. M. T. Q. De Medeiros et al., 2018) No espectro eletrônico do complexo *trans*-[$Zn(H_2O)_2(apo)_2$] em solução 1.10^{-5} M em DMSO (figura 6) as transições intraligantes do ligante apocinina são mantidas em 277 nm (ε = 15.690 L mol^{-1} cm^{-1}) e 306 nm (ε = 15.966 L mol^{-1} cm^{-1}). Entretanto, com a complexação ao íon metálico, observa-se o aumento nos coeficientes de absortividade molar (ε), em virtude da presença de dois íons apocinina presentes na esfera de coordenação. A ausência de transições d-d corrobora com a configuração eletrônica d^{10} do íon Zn^{2+}, o que impossibilita transições envolvendo os orbitais d do metal (W. M. T. Q. De Medeiros et al., 2018). O espectro do complexo precursor [$Zn(phen)(Cl)_2$] (ZPCl - figura 7) em solução de DMSO ($1.10^{-}5$ M) apresenta bandas intraligantes de transição □□□∗ da fenantrolina em 267 nm (ε = 28.367 L mol^{-1} cm^{-1}) e 293 nm (ε = 9.352 L mol^{-1} cm^{-1}) (W. M. T. Q. De Medeiros et al., 2018). No espectro do composto [Zn(phen)(apo)2] (ZPA - figura 7) é possível observar-se o perfil característico dos dois ligantes, fenantrolina e apocinina, coordenados. Com máximo de absorção em 268 nm (ε = 51.594 L mol^{-1} cm^{-1}) e 294 nm (ε = 24.461 L mol^{-1} cm^{-1}) atribuídas às transições do ligante phen, nota-se ainda um ombro em 313 nm, atribuída à presença do ligante apocinina na esfera de coordenação.

Voltametria cíclica dos compostos

O voltamograma do complexo *trans*-[$Zn(H_2O)_2(apo)_2$] (figura 8), obtido em solução de DMSO com eletrólito TBAP 0,1 mol L^{-1}, utilizando ferroceno (Fc^0/Fc^+) como padrão interno, apresenta três processos associados ao ligante apocinina coordenado. Nos voltamogramas analisados não foram observados processos referentes ao centro metálico de zinco(II), sendo inativo nessa janela de potencial estudada. Observa-se em –1344 mv um processo de redução irreversível, atribuído a redução da carbonila (C=O) segundo a literatura, adicionalmente é observado pico de redução em –260 mV que não está presente no voltamograma do ligante Hapo. Em +665 mV, destaca-se um processo de oxidação irreversível relacionado a oxidação do metóxido (-OCH3) da apocinina livre (Michalkiewicz et al., 2024; Petrônio et al., 2013b). Entretanto o voltamograma do complexo [$Zn(phen)(apo)_2$] (ZPA) (figura 9), obtido nas mesmas condições do ZAA,

apresenta dois processos irreversíveis em -275 mV e –1404 mV, com um leve deslocamento em relação ao voltamograma do ZAA. Esse comportamento reflete o efeito da 1,10-fenantrolina substituindo as moléculas de água na esfera de coordenação. Também é um pico intenso e irreversível em +661 mV, atribuído à oxidação do metóxido (-OCH3) da apocinina coordenada (Michalkiewicz et al., 2024; Petrônio et al., 2013c) .

Conclusão

Os resultados obtidos confirmaram a síntese dos compostos de interesse *trans*-[Zn(H₂O)₂(apo)₂] (ZAA) e [Zn(phen)(apo)₂] (ZPA), pela avaliação de suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas. A formação e coordenação dos ligantes nos complexos foram evidenciadas pelos espectros vibracionais na região do infravermelho. A coordenação da apocinina ao centro metálico foi evidenciada pela desprotonação do O-H fenólico, comprovada pela ausência da banda aguda do estiramento O-H em 3297 cm^{-1}. No ZAA, observou-se uma banda larga em 3276 cm^{-1} referente às moléculas de água coordenadas. O estiramento da carbonila ⌇(C=O) deslocou-se de 1657 cm^{-1} no ligante livre para 1631 cm^{-1} no ZAA e 1633 cm^{-1} no ZPA, indicando a redução do caráter □ da ligação C=O em consequência da coordenação. A presença da 1,10-fenantrolina no ZPA foi evidenciada pela banda em 1424 cm^{-1}, atribuída ao estiramento ν(C=N), e pelas bandas em 850 e 723 cm^{-1}, associadas às deformações de δC–H fora do plano, além da ausência de água na esfera de coordenação. Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis exibiram bandas de transição □□□* intraligantes, atribuídas à apocinina e à 1,10-fenantrolina, em 277 e 306 nm para o ZAA e em 268 e 294 nm, com ombro em 313 nm, para o ZPA. A ausência de transições d–d está de acordo com a configuração eletrônica d^{10} e caráter diamagnéticodo do Zn^{2+}. Na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica não foram observados processos redox atribuídos ao íon Zn^{2+} na janela de potencial investigada, com os processos associados somente aos ligantes. Foi observada a oxidação irreversível do grupo metóxi (–OCH_3) da apocinina em +665 mV para o ZAA e +661 mV para o ZPA. A redução da carbonila (C=O) apresentou-se irreversível em –1344 mV no ZAA e -1404 no ZPA. Após a coordenação da apocinina ao Zn(II), foram observados processos redox que não são observados no ligante livre, em -260 mV (ZAA) e em –275 mV (ZPA), indicando que a coordenação altera o comportamento eletroquímico da apocinina. Estudos futuros incluirão a elucidação estrutural através de difração de raios X de monocristal, além de ensaios biológicos de citotoxicidade frente a linhagens tumorais.

Referências

Arruda Matos, A. (2017). ADRIANA ARRUDA MATOS Avaliação do efeito antiproliferativo da apocinina e diapocinina em células de osteossarcoma humano. Chai, L. Q., Hu, Q., Zhang, K. Y., Zhou, L., & Huang, J. J. (2018). Synthesis, structural characterization, spectroscopic, and DFT studies of two penta-coordinated zinc(II) complexes containing quinazoline and 1, 10-phenanthroline as mixed ligands. Journal of Luminescence, 203, 234–246. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.058 Costello, L. C., & Franklin, R. B. (2016). A comprehensive review of the role of zinc in normal prostate function and metabolism; and its implications in prostate cancer. Archives of

Biochemistry and Biophysics, 611, 100–112. https://doi.org/10.1016/J.ABB.2016.04.014 De Medeiros, W. M. T. Q., De Medeiros, M. J. C., Carvalho, E. M., De Lima, J. A., Da Oliveira, V. S., De Pontes, A. C. F. B., Da Silva, F. O. N., Ellena, J. A., De Rocha, H. A. O., De Sousa, E. H. S., & De Pontes, D. L. (2018). A vanillin-based copper(ii) metal complex with a DNA-mediated apoptotic activity. RSC Advances, 8(30), 16873–16886. https://doi.org/10.1039/c8ra03626h Franklin, R. B., & Costello, L. C. (2007). Zinc as an anti-tumor agent in prostate cancer and in other cancers. Archives of Biochemistry and Biophysics, 463(2), 211–217. https://doi.org/10.1016/J.ABB.2007.02.033 Matos, C. P., Addis, Y., Nunes, P., Barroso, S., Alho, I., Martins, M., Matos, A. P. A., Marques, F., Cavaco, I., Costa Pessoa, J., & Correia, I. (2019). Exploring the cytotoxic activity of new phenanthroline salicylaldimine Zn(II) complexes. Journal of Inorganic Biochemistry, 198. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110727 Medeiros, W. (2014). WENDY MARINA TOSCANO QUEIROZ DE MEDEIROS SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXO TETRANUCLEAR DE COBRE COM O LIGANTE RESORCINARENO. Michalkiewicz, S., Skorupa, A., Jakubczyk, M., & Bębacz, K. (2024). Application of a Carbon Fiber Microelectrode as a Sensor for Apocynin Electroanalysis. Materials, 17(7). https://doi.org/10.3390/ma17071593 Naqi Ahamad, M., Iman, K., Raza, M. K., Kumar, M., Ansari, A., Ahmad, M., & Shahid, M. (2020). Anticancer properties, apoptosis and catecholase mimic activities of dinuclear cobalt(II) and copper(II) Schiff base complexes. Bioorganic Chemistry, 95. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103561 Pellei, M., Del Bello, F., Porchia, M., & Santini, C. (2021). Zinc coordination complexes as anticancer agents. Coordination Chemistry Reviews, 445, 214088. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214088 Petrônio, M. S., Zeraik, M. L., Da Fonseca, L. M., & Ximenes, V. F. (2013a). Apocynin: Chemical and biophysical properties of a NADPH oxidase inhibitor. Molecules, 18(3), 2821–2839. https://doi.org/10.3390/molecules18032821

Anexos



Figura 1. Estrutura do ligante apocinina (Hapo).



Figura 2. Estrutura do ligante 1,10-fenantrolina (phen).



Figura 3. Estrutura proposta para os complexos (A) ZAA e (B) ZPA.



Figura 4. Espectros de infravermelho da apocinina livre (vermelho) e do complexo trans-[Zn(H2O)2(apo)2] (ZAA, preto), na região de 1700 a 600 cm-1.



Figura 5. Espectros vibracionais na região do infravermelho da apocinina livre (vermelho), do precursor [Zn(phen)Cl2] (ZPCl, azul) e do complexo [Zn(phen)(apo)2] (ZPA, preta), na faixa de 1700 a 600 cm-1.



Figura 6- Espectros eletrônicos de absorção UV-Vis da apocinina livre (vermelho) e do complexo trans-[Zn(H2O)2(apo)2] (ZAA, preto) em solução de DMSO



Figura 7- Espectros eletrônicos de absorção UV-Vis dos complexos [Zn(phen)(apo)2] (ZPA, preto), do precursor [Zn(phen)Cl2] (ZPCl, azul) e da apocinina livre (vermelho) em solução de DMSO.



Figura 8 - Voltamograma do complexo ZAA.



Figura 9 - Voltamograma do complexo ZPA.

CÓDIGO: ET1522

AUTOR: LUNNA TARVINO DE SOUZA

ORIENTADOR: LUCIANO RODRIGUES DA SILVA

TÍTULO: Estudo do Impacto da Formação de Opinião sobre o Mercado Financeiro

Resumo

A literatura científica aponta que discursos políticos podem atuar como estímulos que alteram o comportamento de índices macroeconômicos. Mapear a organização dessas redes de opiniões fornece uma base sólida para investigar como os discursos se correlacionam com instabilidades no mercado financeiro. Esse trabalho visa analisar quantitativamente o impacto de discursos políticos na volatilidade dos mercados financeiros do Brasil e Estados Unidos. Através de métodos de redes complexas e física estatística, a pesquisa investiga a correlação entre a estrutura lexical do vocabulário utilizado por líderes políticos e a volatilidade registrada pelos principais índices econômicos oficiais de ambos países.

Palavras-chave: Econofísica; Redes Complexas; Volatilidade; Discurso Político

TITLE: Study of the Impact of Opinion Formation on the Financial Market

Abstract

Scientific literature indicates that political speeches can act as stimuli that alter the behavior of macroeconomic indices. Mapping the organization of these opinion networks provides a solid foundation for investigating how speeches correlate with instabilities in the financial market. This work aims to quantitatively analyze the impact of political speeches on the volatility of financial markets in Brazil and the United States. Through methods of complex networks and statistical physics, this research investigates the correlation between the lexical structure of the vocabulary used by political leaders and the volatility recorded by the main official economic indices of both countries.

Keywords: Econophysics; Complex Networks; Volatility; Political Speech

Introdução

A ciência das redes tem ganhado crescente destaque no meio científico devido à sua natureza interdisciplinar, permitindo descrever sistemas complexos em áreas que

abrangem desde a Matemática e a Física até as Ciências Sociais. Esses sistemas são representados por meio da Teoria dos Grafos, que modela os componentes de um sistema como "nós" e as interações entre eles como arestas. No contexto deste estudo, os nós representam discursos políticos de líderes políticos e as arestas quantificam as correlações estatísticas e semelhanças léxicas entre esses discursos.

Em uma sociedade contemporânea, o fluxo de informações ocorre de maneira acelerada, onde narrativas e opiniões competem constantemente pela atenção do público. Esse fenômeno promove processos de fragmentação do sistema em subgrupos que não afetam apenas a esfera social, mas estendem-se ao mercado financeiro. Acontecimentos, discursos e rumores podem ser estudados como perturbações que geram tendências econômicas específicas, as quais podem ser modeladas através de Redes Complexas.

A Sociofísica e a Econofísica surgem como campos fundamentais para compreender essa interdependência. Enquanto a primeira analisa a dinâmica social e a formação de opinião como processos físicos de difusão e ruído, a segunda permite tratar a volatilidade do mercado financeiro como uma agitação térmica resultante de estímulos informativos. Identificar como as informações se organizam e se propagam é crucial para a detecção de instabilidades e para a compreensão de movimentos.

A motivação deste trabalho reside na necessidade de investigar se a geometria estatística e a assinatura linguística de cada orador possuem um acoplamento estocástico com comportamentos no mercado financeiro. Busca-se investigar como lideranças podem atuar, sejam como figuras estabilizadoras na economia (quando ocupam posições elevadas de centralidade, *Hubs*, na Rede de Opiniões) sejam como agitadoras, representando fontes de ruídos (quando se encontram mais isolados na Rede).

Metodologia

O presente trabalho emprega uma abordagem interdisciplinar que integra o tratamento computacional dos discursos, a ciência das redes e a física estatística para analisar quantitativamente como discursos políticos impactam no mercado financeiro. O processo metodológico foi estruturado nas seguintes etapas:

Preparação e Filtragem do Corpus Linguístico:

Para que os discursos possam ser analisados por modelos físicos, eles precisam primeiro ser convertidos de linguagem falada para dados estruturados. Esta etapa utiliza o Processamento de Linguagem Natural (PLN) como um refinamento de dados que consiste na remoção de stopwords de domínio, que são tanto palavras que funcionam apenas como conectivos gramaticais quanto termos recorrentes do cenário político que não carregam densidade informativa para a análise. Essa filtragem é essencial para isolar tokens limpos, que representam o conjunto dessas palavras significantes que resistiram à filtragem, garantindo que seja possível extrair a geometria do vocabulário de cada líder político. Para garantir a paridade dimensional da matriz termo-documento e a validade das correlações semânticas entre líderes de estado distintos, o corpus foi integralmente constituído pelas transcrições oficiais em língua inglesa disponibilizadas pelo portal das Nações Unidas.

Análise de Distribuição e Riqueza Lexical:

Para investigar a estrutura estatística dos discursos, evitou-se o uso de regressões lineares simples, as quais podem introduzir erros sistemáticos ao tentar linearizar gráficos do tipo log-log. Em substituição, foi aplicada a Estimativa de Máxima Verossimilhança (MLE) para determinar com precisão o expoente alfa da distribuição de probabilidade de cada vocabulário. Este parâmetro quantifica a taxa de decaimento da hierarquia dos textos: valores reduzidos de alfa indicam um decaimento mais lento e a formação de uma cauda pesada, o que traduz uma maior retenção de palavras raras e, consequentemente, maior riqueza lexical no discurso. Inversamente, valores de alfa sugerem uma cauda leve, apontando para a dominância de poucos termos repetitivos e um vocabulário estruturalmente mais pobre.

A fim de verificar a aderência da hierarquia das palavras à Lei de Zipf, utilizou-se a Razão de Verossimilhança de Vuong (R) acompanhada do p-valor, o qual atua como indicador de significância, quantificando a probabilidade de o resultado de R ser fruto do mero acaso. Adotou-se o limiar padrão de 0,05 , onde resultados maiores que esse, seriam interpretados como empates técnicos. Esse teste permitiu avaliar os modelos de Lei de Potência e Lognormal, o que permitiu identificar se as variações na região das palavras raras favoreciam uma distribuição em detrimento da outra.

A mensuração da riqueza lexical foi estruturada para garantir uma comparação justa entre oradores com volumes de fala distintos através da métrica MATTR (Moving Average Type-Token Ratio). Esta técnica consiste no cálculo da média das razões tipo-token em uma janela móvel com dimensões parametrizadas pelo menor volume de tokens limpos identificado no corpus. Essa abordagem assegura a invariância ao comprimento da amostra, permitindo isolar a diversidade vocabular como um traço nativo do estilo do orador e não como um artefato do volume total de palavras proferidas.

Posteriormente, aplicou-se a Estatística de Honoré Como validação de produtividade lexical. Esse termo compensa a tendência natural de queda na taxa de palavras únicas à medida que o volume do discurso aumenta, permitindo identificar oradores que mantêm uma alta energia de renovação vocabular mesmo em discursos longos.

Modelagem de Redes e Estudo de Percolação Topológica:

Para transformar o corpus textual em um elemento geométrico, construiu-se uma Matriz de Correlação de Pearson a partir de uma matriz termo-documento (TDM), que é uma estrutura que classifica a frequência de cada termo em relação a cada discurso, permitindo assim, tratar os textos como vetores. A partir deste método, aplicou-se o Coeficiente de Correlação de Pearson para quantificar o sincronismo entre os padrões de distribuição léxica dos oradores. Devido à natureza esparsa (alta presença de zeros) das matrizes termo-documento, ressalta-se que o coeficiente de Pearson, neste contexto, captura a similaridade volumétrica global entre os discursos, agrupando oradores tanto pelas coocorrências de vocabulário quanto pela ausência conjunta de termos específicos. A definição de quais conexões seriam consideradas significativas foi fundamentada na análise do ponto de fragmentação topológica, visando garantir a estabilidade geométrica da rede e evitar a escolha arbitrária de limiares. Realizou-se uma varredura sistemática do parâmetro de similaridade (θ) robustez do grande aglomerado do sistema. O objetivo

foi identificar o limiar exato de percolação imediatamente anterior ao colapso estrutural da rede, marcando o crossover topológico de um sistema macro-conectado para um sistema de aglomerados disjuntos.

Econofísica e Acoplamento termodinâmico:

Esta etapa correlaciona a topologia da rede de opiniões à dinâmica financeira, que correlaciona a posição topológica do orador à assinatura de volatilidade dos ativos, permitindo verificar se a centralidade informativa na rede de opiniões dita o nível de estabilidade nos índices econômicos. Fundamentada na Econofísica, a volatilidade dos ativos é tratada como agitação térmica sob perturbação informativa, sendo calculada por log-retornos diários para garantir invariância de escala e neutralizar distorções. A análise aplica um estudo de eventos com janela de mais ou menos 5 dias úteis ao redor do pronunciamento ("Dia Zero"), o que filtra ruídos intradiários sem expor os dados a choques de longo prazo. O impacto termodinâmico é avaliado nos índices IBOVESPA e S&P 500, complementado por testes de robustez no NASDAQ e na paridade cambial (USDBRL) para validar a propagação da instabilidade em canais de fluxo de capital e risco-país.

Resultados e Discussões

Os resultados empíricos alcançados nesta pesquisa evidenciam o acoplamento progressivo entre a linguística computacional, a topologia de redes e a termodinâmica financeira. O corpus foi estruturado em 8 pares temporais de discursos (Brasil e Estados Unidos) proferidos nas Assembleias da ONU nos anos de 2011, 2014, 2016, 2017, 2019, 2021, 2023 e 2025. Para elucidar a dinâmica de informação nesse sistema, a análise segue o percurso natural dos dados: da estrutura vocabular à formação da rede, e desta para o impacto nos índices econômicos.

Assinatura Linguística e Geometria do Vocabulário:

A avaliação quantitativa da estrutura estocástica revelou que a aplicação da Estimativa de Máxima Verossimilhança (MLE) favorece o modelo Lognormal em detrimento da Lei de Zipf pura. Esse fenômeno foi evidenciado pelos resultados negativos da Razão de Verossimilhança de Vuong (R) em todo o *corpus*, indicando que a distribuição de palavras raras não segue uma lei de potência perfeita. O discurso isolado de Luiz Inácio Lula da Silva (2025) registrou o teto máximo do expoente (alfa = 3.000) indicando um decaimento abrupto que afasta o vocabulário da hierarquia zipfiana. De forma complementar, as métricas de produtividade confirmaram a inovação informacional do orador: o discurso obteve a maior diversidade lexical no índice MATTR *(0.8511)* e na Estatística de Honoré. Isso evidencia que, independentemente do volume de fala, a riqueza semântica atuou como um traço estilístico nativo, independente do volume do texto.
Em contraste, Donald Trump (2025), detentor do maior discurso absoluto da amostra, obteve os menores índices de diversidade lexical. Essa elevada redundância estrutural

destacou um estilo de discurso atípico e de baixa entropia informacional, fator que desfavoreceria diretamente a sua correlação no modelo de redes subsequente.

Percolação Topológica e Intermediação da Rede:

A transposição da matriz semântica para a arquitetura geométrica, calculada pelo coeficiente de correlação de Pearson, exigiu a definição de um limiar de estabilidade topológica.

Sob esse regime de similaridade mínima, o sistema exibiu uma Entropia de Shannon elevada (*3.55*), indicando uma distribuição descentralizada de conexões. A topologia revelou-se organizada em um núcleo institucional e margens isoladas. Barack Obama (2011) consolidou-se como o vértice de centralidade máxima do sistema com grau igual a 7. Contudo, o papel estrutural crítico de transmissão informacional coube a Dilma Rousseff (2014, grau 5). Apresentando a maior centralidade de intermediação de rede *(0.2476*) aliada a um baixo coeficiente de aglomeração *clustering*, a oradora não se limitou a um agrupamento fechado. Ela operou como a principal ponte conectiva entre os blocos discursivos brasileiro e estadunidense. Sem essa intermediação, o limite de percolação fragmentaria o sistema em dois grupos incomunicáveis.

No extremo oposto, a redundância semântica identificada na etapa anterior refletiu-se diretamente na topologia: discursos de ruptura como os de Jair Bolsonaro (2019 e 2021) e Donald Trump (2025) não encontraram ressonância com o padrão institucional sendo ejetados para o isolamento na rede, com grau 0.

Acoplamento Termodinâmico e Agitação Estocástica:

A superposição da topologia de redes às flutuações diárias dos ativos financeiros (em janelas de mais ou menos 5 dias úteis) demonstrou um acoplamento assimétrico entre semântica política e o mercado.

No mercado estadunidense, a maciça inércia termodinâmica na S&P 500 e na NASDAQ atuou como um macroestado de alta capacidade de absorção de ruído. O nó isolado de Trump (2025) colidiu contra essa estabilidade, sendo dissipado sem gerar instabilidade estocástica sustentada. Em contraste, o vértice de centralidade máxima, Obama (2011), apresentou volatilidade elevada e persistente em ambos os índices. A atribuição mais parcimoniosa para essa agitação reside no contexto macroeconômico contemporâneo ao pronunciamento , e não em um choque semântico direto. Isso ilustra um limite fundamental da modelagem: sua capacidade preditiva encontra-se condicionada à ausência de choques macroeconômicos exógenos de magnitude comparável.

No Brasil, observou-se a extrema suscetibilidade no canal de transmissão de risco-país. O nó isolado de Lula (2025), embora inerte no índice acionário (IBOVESPA), deflagrou uma escalada progressiva e sustentada de agitação estocástica no Dólar (USDBRL) nos dias subsequentes ao pronunciamento. O comportamento dos nós de alta conectividade também demonstrou como variáveis externas afetam o sistema. Enquanto o discurso de Lula (2023) manteve a estabilidade esperada em ambos os ativos, Temer (2017, grau 2) exibiu um colapso cambial prévio e agudo, evidenciando que o cenário de severa instabilidade política do período neutralizou o impacto da métrica oratória sobre os ativos.

Conclusão

Os resultados confirmam que a estrutura estatística dos discursos políticos afeta a volatilidade do mercado, mas esse impacto depende diretamente da maturidade do sistema financeiro. Mercados maduros, como o dos Estados Unidos, possuem estabilidade suficiente para absorver discursos atípicos sem sofrer grandes abalos. Em contraste, mercados emergentes, como o do Brasil, mostram-se muito mais sensíveis a flutuações de curto prazo, especialmente na taxa de câmbio.

Observou-se que oradores isolados na rede, aqueles que fogem do padrão e injetam um vocabulário imprevisível, têm o potencial de gerar picos imediatos de tensão financeira, refletidos diretamente na alta do Dólar. Conclui-se que a união da Econofísica com a teoria das redes complexas oferece um método robusto para medir o peso da informação política na economia. Contudo, para estudos futuros, destaca-se a necessidade de desenvolver modelos que consigam separar o impacto isolado da fala do orador de outras crises políticas ou econômicas intensas que ocorram no mesmo período.

Referências

- ZIPF, G. K. Human Behavior and the Principle of Least Effort: An Introduction to Human Ecology. Cambridge: Addison-Wesley, 1949.
- CLAUSET, A.; SHALIZI, C. R.; NEWMAN, M. E. J. Power-Law Distributions in Empirical Data. SIAM Review, v. 51, n. 4, p. 661-703, 2009.
- COVINGTON, M. A.; MCFALL, J. D. Cutting the Gordian Knot: The Moving-Average Type–Token Ratio (MATTR). Journal of Quantitative Linguistics, v. 17, n. 2, p. 94-100, 2010.
- SHANNON, C. E. A mathematical theory of communication. Bell System Technical Journal, v. 27, p. 379-423, 1948.
- ALBERT, R.; BARABÁSI, A. L. Statistical mechanics of complex networks. Reviews of Modern Physics, v. 74, n. 1, p. 47-97, 2002.
- SONG, C.; HAVLIN, S.; MAKSE, H. A. Self-similarity of complex networks. Nature, v. 433, p. 392-395, 2005.
- ŁEPEK, M.; MAKULSKI, K.; FRONCZAK, A.; FRONCZAK, P. An algorithm for determining the fractal dimension of complex networks using a fixed number of boxes of flexible diameter. arXiv preprint, 2025.
- MANTEGNA, R. N.; STANLEY, H. E. An Introduction to Econophysics: Correlations and Complexity in Finance. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- ONNELA, J.-P. et al. Dynamics of market correlations: Taxonomy and portfolio analysis. Physical Review E, v. 68, n. 5, 2003.

- BIRD, S.; KLEIN, E.; LOPER, E. Natural Language Processing With Python: Analyzing Text With the Natural Language Toolkit. Sebastopol: O'Reilly Media, 2009.

Anexos



Matriz de Pearson



Rede de opiniões políticas



Acoplamento termodinâmico do brasil



Acoplamento termodinâmico dos EUA

CÓDIGO: ET1526

AUTOR: RAMON CÂNDIDO JALES DE BARROS

COAUTOR: MARIANA TIMBO DE OLIVEIRA

COAUTOR: JEREMIAS PINHEIRO DE ARAUJO ANDRADE

ORIENTADOR: MATHEUS DA SILVA MENEZES

TÍTULO: Desenvolvimento de Banco de Dados e Estudo de Redes Neurais Aplicadas ao Reconhecimento do Melão Amarelo

Resumo

A fruticultura irrigada, com destaque para o cultivo do melão amarelo, é uma das principais atividades econômicas do Rio Grande do Norte. Contudo, o setor enfrenta desafios no controle de qualidade e na detecção precoce de patologias, processos geralmente realizados de forma manual e suscetíveis a falhas. Este projeto de Iniciação Científica teve como objetivo desenvolver uma infraestrutura de dados e aplicar técnicas de Inteligência Computacional para o reconhecimento visual do melão amarelo. Foi construída uma base de dados inédita contendo imagens do fruto em diferentes condições (sadios e com patologias/danos físicos). A metodologia consistiu no pré-processamento das imagens utilizando técnicas de visão computacional (OpenCV e Scikit-Image) para realce de contraste e segmentação, seguido pelo treinamento de Redes Neurais Convolucionais (CNNs). Utilizando a linguagem Python e frameworks de Deep Learning, foram avaliadas arquiteturas baseadas em detecção de objetos (YOLO). Os resultados experimentais demonstraram a eficácia dos modelos, alcançando métricas de acurácia e F1-score superiores a 90% na validação, comprovando a viabilidade da aplicação de aprendizado de máquina para automação do controle de qualidade agrícola. O banco de dados gerado representa um marco para futuras pesquisas em visão computacional aplicada à agricultura regional.

Palavras-chave: Visão Computacional. Redes Neurais. Melão Amarelo. Deep Learning.

TITLE: Database Development and Study of Neural Networks Applied to Yellow Melon Recognition

Abstract

Irrigated agriculture, particularly yellow melon cultivation, is one of the main economic activities in Rio Grande do Norte, Brazil. However, the sector faces challenges in quality control and early detection of pathologies, processes that are generally performed manually and are prone to errors. This research project aimed to develop a data infrastructure and apply Computational Intelligence techniques for the visual recognition of yellow melons. A novel database was built containing images of the fruit under various conditions (healthy and with pathologies/physical damage). The methodology consisted of image pre-processing using computer vision techniques (OpenCV and Scikit-Image) for contrast enhancement and segmentation, followed by the training of Convolutional Neural Networks (CNNs). Using Python and Deep Learning frameworks, object detection architectures (such as YOLO) were evaluated. The experimental results demonstrated the effectiveness of the models, achieving accuracy and F1-score metrics above 90% during validation. This proves the feasibility of applying machine learning to automate agricultural quality control. The generated database represents a milestone for future research in computer vision applied to regional agriculture.

Keywords: Computer Vision. Neural Networks. Yellow Melon. Deep Learning.

Introdução

A fruticultura irrigada é uma das principais atividades econômicas do estado do Rio Grande do Norte, com destaque absoluto para o cultivo do melão amarelo (Cucumis melo L.). A produção estadual é amplamente voltada à exportação e ao abastecimento do mercado interno, exigindo um rigoroso controle de qualidade para atender aos padrões comerciais e fitossanitários internacionais. No entanto, o setor produtivo ainda enfrenta desafios significativos relacionados à avaliação de características visuais que impactam diretamente a produtividade, bem como na detecção de patologias, danos físicos e defeitos morfológicos nos frutos. Tradicionalmente, esse processo de triagem é realizado por inspeção visual humana, um método que, além de oneroso e demorado, é altamente subjetivo e suscetível à fadiga.

Nas últimas décadas, a aplicação de técnicas de Inteligência Computacional tem se mostrado uma alternativa altamente promissora para o reconhecimento de padrões em imagens agrícolas. O uso de Redes Neurais Convolucionais (CNNs) tem revolucionado a visão computacional, possibilitando o desenvolvimento de sistemas inteligentes capazes de extrair características complexas de imagens com alta precisão. Contudo, o principal gargalo para a viabilização e aplicação prática dessa tecnologia na fruticultura local é a escassez de conjuntos de dados (datasets) públicos, robustos e bem estruturados, focados especificamente nas características e nos problemas do melão amarelo cultivado no semiárido nordestino.

Este projeto de iniciação científica e tecnológica se insere exatamente neste contexto, preenchendo essa lacuna. A pesquisa propõe a criação de uma base de dados especializada, composta por imagens do melão amarelo categorizadas em diferentes condições de sanidade, e o estudo aprofundado de técnicas de aprendizado de máquina (Deep Learning) aplicadas à identificação desses padrões. O desenvolvimento desta infraestrutura de dados e a validação de arquiteturas computacionais modernas (como a família YOLO) não apenas contribuem para o avanço do estado da arte em

processamento de imagens agrícolas, mas também estabelecem uma base sólida para a futura criação de hardwares e softwares que apoiem decisões agronômicas automatizadas, gerando valor e inovação para o setor primário do estado.

Metodologia

O desenvolvimento metodológico do projeto foi estruturado em duas fases complementares: (1) Construção da Base de Dados e (2) Modelagem Computacional e Análise Experimental, adotando-se uma abordagem empírico-analítica e quantitativa.

Na Fase 1, concentraram-se os esforços no levantamento e estruturação do banco de dados. Devido à ausência de bases públicas consolidadas sobre o melão amarelo, foi necessário formatar um dataset primário. As imagens foram capturadas sob diferentes condições de iluminação e ângulos, refletindo cenários reais de esteiras de triagem (packing houses) e ambiente de campo. Os frutos foram categorizados em classes principais, englobando "Sadios", "Com Danos Físicos" (arranhões, queimaduras de sol) e "Com Patologias" (infecções fúngicas visíveis na casca). Em seguida, os dados passaram por um rigoroso processo de anotação e rotulação (bounding boxes) para permitir o treinamento de algoritmos de detecção de objetos. Para garantir a robustez dos modelos contra o sobreajuste (overfitting), foi aplicada a técnica de Data Augmentation, gerando variações sintéticas das imagens originais através de rotações, ajustes de brilho, zoom e espelhamentos.

Na Fase 2, procedeu-se à modelagem computacional. Todo o pipeline foi desenvolvido utilizando a linguagem Python. Inicialmente, as imagens passaram por etapas de pré-processamento utilizando as bibliotecas OpenCV e Scikit-Image. Foram aplicados filtros para suavização de ruídos, algoritmos de realce de contraste (como a equalização de histograma) e segmentação de fundo, a fim de destacar as características morfológicas da casca do melão e isolar a região de interesse.

O núcleo de inteligência do projeto baseou-se na implementação e avaliação de Redes Neurais Convolucionais (CNNs). O ecossistema de desenvolvimento contou com os frameworks PyTorch e TensorFlow. O foco experimental recaiu sobre arquiteturas de detecção de objetos de estágio único, especificamente a arquitetura YOLO (You Only Look Once), devido ao seu excelente balanço entre precisão preditiva e velocidade de inferência, o que é crítico para futuras implementações em tempo real na indústria.

O treinamento foi executado dividindo o banco de dados em conjuntos de treinamento (70%), validação (15%) e teste (15%). As métricas selecionadas para a avaliação de desempenho dos modelos foram a Acurácia global, Precisão (Precision), Revocação (Recall), F1-Score e o Mean Average Precision (mAP). Os hiperparâmetros (taxa de aprendizado, tamanho do lote e número de épocas) foram ajustados empiricamente buscando a convergência ideal da função de perda (loss function).

Resultados e Discussões

A execução do cronograma resultou, primeiramente, na consolidação do banco de dados especializado. O dataset final foi composto por centenas de imagens originais de melões amarelos, que, após o processo de Data Augmentation, totalizou um volume robusto de amostras, balanceadas entre as classes de "Melão Sadio", "Dano Físico" e "Patologia". A estruturação desse banco de dados de forma padronizada atende a um dos principais objetivos específicos do projeto, fornecendo uma infraestrutura de dados essencial que poderá ser explorada em pesquisas futuras do próprio laboratório e da comunidade científica.

No que tange ao processamento digital, as rotinas desenvolvidas com OpenCV e Scikit-Image mostraram-se eficazes na extração de ruído de fundo (como partes de esteiras ou folhagens). Observou-se que a conversão do espaço de cores RGB para HSV facilitou significativamente a etapa de segmentação prévia, dado que a cor amarela característica do fruto isola-se com maior facilidade no canal de matiz (Hue), mitigando os efeitos negativos provocados por variações de iluminação nas capturas fotográficas.

Durante a fase de modelagem com Redes Neurais Convolucionais, o modelo baseado na arquitetura YOLO demonstrou uma rápida convergência durante o treinamento. A análise das curvas de perda (loss) de treinamento e validação não indicou divergências acentuadas, o que comprova que as técnicas de regularização e aumento de dados cumpriram seu papel em evitar o overfitting.

Na fase de testes com imagens inéditas para o modelo, a arquitetura alcançou resultados altamente satisfatórios. O sistema obteve uma Acurácia média superior a 92% na classificação correta das condições do fruto. A métrica de Precisão revelou que o modelo tem uma baixa taxa de falsos positivos na identificação de doenças, um fator crucial para evitar o descarte desnecessário de frutos saudáveis na indústria. Paralelamente, o F1-Score manteve-se em patamares próximos a 0.90 para a classe de patologias.

A discussão dos resultados perante a literatura confirma que arquiteturas profundas (Deep Learning) superam expressivamente algoritmos clássicos de extração de características manuais (como LBP ou HOG combinados com SVM) para este tipo de problema agrícola. Um desafio mapeado durante as predições foi a ocasional confusão que a rede fez entre sujidades superficiais profundas (como terra aderida à casca) e lesões fúngicas incipientes. Esse comportamento era esperado devido à semelhança visual das texturas e aponta para a necessidade futura de incorporar dados multiespectrais ou expandir a amostragem específica dessas "hard edges" (casos limítrofes).

De modo geral, o desempenho computacional da rede e os tempos de inferência observados por imagem (na casa de milissegundos) atestam que a solução proposta é perfeitamente viável para ser embarcada em hardware de baixo custo no futuro, operando diretamente no ambiente de produção da fruticultura irrigada potiguar.

Conclusão

O projeto cumpriu com êxito os objetivos delineados em seu plano de trabalho. A criação do banco de dados inédito focado no melão amarelo representa uma importante contribuição tecnológica, suprindo uma carência de dados estruturados para a principal cultura de exportação do estado do Rio Grande do Norte. Este repositório servirá como fundação para a continuidade de estudos em visão computacional e qualidade agrícola na instituição.

O estudo e a implementação prática das Redes Neurais Convolucionais evidenciaram que modelos baseados em YOLO são altamente eficientes para a tarefa de inspeção visual automatizada, alcançando elevados índices de precisão e recall na distinção entre frutos sadios e com avarias físicas ou patológicas. O uso das bibliotecas Python (OpenCV, Scikit-Image, PyTorch/TensorFlow) permitiu um fluxo de trabalho ágil e reprodutível.

Como conclusões secundárias, destaca-se o desenvolvimento de competências fundamentais na formação do discente, abrangendo desde a engenharia de dados até a modelagem avançada de inteligência artificial. Para trabalhos futuros, sugere-se a ampliação contínua da base de dados, a inclusão de imagens térmicas ou multiespectrais para detectar patologias assintomáticas sob espectro visível, e a implementação dos modelos validados neste projeto em dispositivos de borda (Edge Computing) para testes em tempo real em esteiras de classificação da indústria.

Referências

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. Análise Numérica. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. Métodos Numéricos para Engenheiros. 6. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2010.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. Digital Image Processing. 4. ed. New York: Pearson, 2018.

GOODFELLOW, I.; BENGIO, Y.; COURVILLE, A. Deep Learning. Cambridge: MIT Press, 2016.

REDMON, J.; FARHADI, A. YOLOv3: An Incremental Improvement. arXiv preprint arXiv:1804.02767, 2018.

RUSSELL, S.; NORVIG, P. Artificial Intelligence: A Modern Approach. 4. ed. New Jersey: Pearson, 2020.

SCIKIT-IMAGE. Image processing in Python. Disponível em: https://scikit-image.org. Acesso em: 10 ago. 2026.

OPENCV. Open Source Computer Vision Library. Disponível em: https://opencv.org. Acesso em: 10 ago. 2026.

CÓDIGO: ET1533

AUTOR: SOPHIA BARROS ARAUJO

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: Estudo de Catalisadores Baseados em LaNiO2 e Al2O3 para a Produção Sustentável de Hidrogênio via Reforma de Biometano

Resumo

A transição energética impulsionou o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para a produção de energia, destacando-se o hidrogênio renovável obtido a partir do aproveitamento do biometano. Neste projeto, foram desenvolvidos catalisadores à base de $LaNiO_3$ e Al_2O_3 para aplicação na reforma a seco do metano (DRM), visando à conversão de CH_4 e CO_2 em H_2 e CO. Os materiais foram sintetizados por combustão assistida por micro-ondas e síntese hidrotermal e caracterizados por técnicas como DRX, MEV, EDS, FTIR, BET e TG. Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de leito fixo, com análise dos produtos por cromatografia gasosa, permitindo avaliar o desempenho dos catalisadores quanto à atividade catalítica e à resistência à formação de coque, bem como identificar as formulações que apresentaram melhor desempenho.

Neste trabalho, os pellets foram confeccionados a partir de Al_2O_3, água e diferentes agentes aglutinantes, incluindo PAC, CMC, goma xantana e bentonita. Após as etapas de calcinação e caracterização, observou-se que o pellet produzido com bentonita apresentou comportamento distinto em relação às demais amostras, destacando-se por apresentar maior resistência mecânica e menor quantidade de alumina em sua composição.

Palavras-chave: LaNiO2; Al2O3; biometano; reforma a seco do metano; hidrogênio

TITLE: Study of LaNiO2 and Al2O3 Catalysts for Sustainable Hydrogen Production via Biomethane Reforming

Abstract

The energy transition has driven the development of sustainable alternatives for energy production, with renewable hydrogen standing out as a promising energy carrier. In this context, biomethane presented potential as a feedstock for dry reforming of methane (DRM), a process that converts CH_4 and CO_2 into H_2 and CO. The project aimed to develop and optimize $LaNiO_3$- and Al_2O_3-based catalysts for DRM applications, using synthesis methods, physicochemical characterization, statistical mixture design, and machine learning techniques. The materials were evaluated regarding their structure, morphology, composition, surface area, catalytic activity, and resistance to coke formation. Catalytic tests were conducted in a fixed-bed tubular reactor, with the reaction products analyzed by gas chromatography. The results obtained allowed different catalyst formulations and their relationship with reaction performance to be evaluated, contributing to the development of alternatives for sustainable hydrogen production and technologies associated with a low-carbon economy.

In this study, the pellets were prepared using Al_2O_3, water, and different binding agents, including PAC, CMC, xanthan gum, and bentonite. After the calcination and characterization steps, the pellet produced with bentonite exhibited distinct behavior compared to the other samples, showing greater mechanical strength and a lower alumina content in its composition.

Keywords: Pelletization; Alumina; Pellet; Catalyst; Lanthanum; Extrusion.

Introdução

A transição energética global tem impulsionado a busca por fontes renováveis e sustentáveis de energia, sendo o hidrogênio verde um dos principais vetores nesse cenário. No Brasil, o aproveitamento do biogás — subproduto de processos agroindustriais e de tratamento de resíduos — representa uma oportunidade estratégica para a produção de hidrogênio renovável. Nesse contexto, o biometano, fração purificada do biogás, surge como matéria-prima promissora para processos catalíticos como a reforma a seco do metano (Dry Reforming of Methane – DRM), que permite a conversão de CH_4 e CO_2 em H_2 e CO, agregando valor a resíduos e contribuindo para a mitigação de gases de efeito estufa.

Este projeto propõe o estudo e o desenvolvimento de catalisadores à base de perovskita $LaNiO_3$ suportada em Al_2O_3, visando aplicações na DRM do biometano. Os catalisadores serão obtidos com base em formulações nanoestruturadas desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM), utilizando ferramentas de planejamento estatístico de misturas e técnicas de inteligência artificial (machine learning) para otimização das composições. O projeto será estruturado em quatro fases principais: planejamento, desenvolvimento, operação e validação.

Os resultados esperados incluem a seleção das formulações catalíticas mais eficientes, bem como a validação técnica do processo de preparação e aplicação dos catalisadores. Além do potencial tecnológico, o projeto busca promover a inserção de estudantes de

graduação no desenvolvimento científico em temas estratégicos ligados à economia de baixo carbono, ampliando a formação de recursos humanos qualificados em Química, Engenharia Química e Engenharia de Materiais.

Metodologia

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica na base de dados científica “Scopus”, com o objetivo de identificar metodologias adequadas para a produção de pellets à base de Al2O3 destinados à aplicação como suporte de catalisadores. A partir dos métodos reportados na literatura, foram conduzidos testes experimentais empregando diferentes materiais como agentes aglutinantes, incluindo goma xantana, policloreto de alumínio (PAC), carboximetilcelulose (CMC) e bentonita.

Para as formulações contendo goma xantana, PAC e CMC, foi utilizada uma concentração de 20% de aglutinante em relação à massa de 5,0 g de Al2O3. Para a formulação contendo bentonita, empregou-se 1% em massa de bentonita em relação à massa de alumina, buscando evitar a alteração das propriedades catalíticas do suporte, com a adição de 1,25 mL de água, a fim de promover a homogeneização da mistura e conferir a plasticidade necessária à conformação dos pellets.

Após a homogeneização dos componentes, as formulações foram submetidas à etapa de conformação para obtenção dos pellets. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80 ºC durante 24 h, visando à remoção da umidade presente no material. Posteriormente, os pellets secos foram submetidos à calcinação a 600 ºC durante 3 h, com o objetivo de promover a decomposição e/ou eliminação dos componentes voláteis e orgânicos provenientes dos aglutinantes, além de favorecer a estabilidade estrutural e as propriedades mecânicas do material obtido.

Os suportes foram caracterizados quanto à sua composição química por fluorescência de raios-X (FRX), usando um equipamento EDX-720 operando entre 14 kV e 50 kV.

Os materiais produzidos foram caracterizados quanto à sua estrutura cristalina por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, equipado com radiação Cu Kα (λ = 0,154 nm), operando a 30 kV e 30 mA. As análises foram realizadas na faixa de 20º a 80º (2θ), com passo de 0,02º e velocidade de varredura de 2º.min-1.

Resultados e Discussões

Tabela 1:

A tabela apresenta diferentes materiais, aglutinantes e métodos utilizados na produção de pellets, destacando as condições de conformação, secagem e calcinação. Os métodos

mais empregados foram extrusão, prensagem hidráulica e disco de peletização, com diferentes aglutinantes, como CMC, amido, estearato de magnésio e Methocel.

De modo geral, os estudos demonstram que as condições de secagem e calcinação influenciam diretamente a resistência mecânica, estabilidade térmica, homogeneidade e manutenção da forma dos pellets. Para a alumina, por exemplo, a utilização de amido e extrusão apresentou boa manutenção da forma, enquanto a extrusão repetida aumentou a homogeneidade. Esses resultados fornecem referências para a escolha das condições mais adequadas de peletização de materiais catalíticos

Tabela 2: A tabela apresenta a composição química dos materiais analisados por Fluorescência de Raios-X (FRX). Observa-se uma elevada predominância de Al_2O_3, com valores superiores a 92% em todas as amostras, sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras PAC (98,678%), GX (98,460%) e CMC (98,265%). A amostra BENT apresentou menor teor de Al_2O_3 (92,114%) e maior presença de SiO_2 (5,710%) e Fe_2O_3 (1,548%). Os demais óxidos aparecem em menores proporções, indicando que os materiais, especialmente CMC, GX e PAC, apresentam elevada predominância de alumina.

O óxido não foi detectado na amostra

A análise por fluorescência de raios X (FRX) evidencia a elevada predominância de Al2O3 em todas as amostras produzidas com aglutinantes orgânicos, sendo observadas apenas pequenas quantidades de óxidos de outros elementos. Esse resultado indica que o emprego de goma xantana, PAC e CMC não promoveu alterações significativas na composição inorgânica da alumina após a etapa de calcinação.

Por outro lado, a amostra peletizada com bentonita apresentou quantidades significativas de SiO2 e Fe2O3, o que está de acordo com a composição mineralógica típica dessa argila, que apresenta silicatos e óxidos de ferro em sua constituição. Dessa forma, diferentemente dos aglutinantes orgânicos, a utilização de bentonita promove a incorporação de espécies inorgânicas à matriz de Al2O3, resultando em alterações na composição química do material peletizado.

A presença de SiO2 e Fe2O3 pode ser relevante para a aplicação desses pellets como suporte catalítico, uma vez que a incorporação desses óxidos pode modificar propriedades importantes da alumina, como acidez superficial, basicidade, área superficial e interação metal-suporte. Consequentemente, embora a bentonita possa favorecer a conformação e a resistência mecânica dos pellets, sua utilização pode introduzir modificações químicas capazes de influenciar o desempenho catalítico do material.

Os difratogramas das amostras PAC, GX, CMC e BENT apresentam reflexões bem definidas, indicando que os materiais possuem caráter predominantemente cristalino. De modo geral, as amostras contendo os aglutinantes orgânicos (PAC, goma xantana e CMC) apresentam padrões bastante semelhantes entre si, com reflexões características da γ-Al2O3. Essa fase apresenta reflexões típicas em aproximadamente 2θ = 32º, 37º, 39º, 46º, 61º e 67º, atribuídas, respectivamente, aos planos cristalográficos da estrutura tipo espinélio da γ-Al2O3. (Rutkowska et al., 2021)

Nos difratogramas apresentados pelas amostras, destacam-se especialmente as reflexões próximas a 37-38º, 39-40ºº, 45-46º, 51-52º, 64-66º, observadas nas quatro amostras. A presença dessas reflexões e a elevada similaridade entre os padrões indicam que o processo de peletização e a utilização dos diferentes aglutinantes não promoveram alterações significativas na estrutura cristalina da alumina após a calcinação a 600 °C.

Esse resultado é particularmente relevante para os aglutinantes orgânicos. Durante a etapa de calcinação, a goma xantana e a CMC, por exemplo, são submetidas à decomposição térmica, enquanto o PAC também sofre transformações e eliminação de espécies voláteis. Assim, após a calcinação, não são observadas novas fases cristalinas atribuíveis a esses materiais. Portanto, os resultados de DRX corroboram a interpretação obtida por FRX de que esses aglutinantes apresentam baixa contribuição inorgânica residual para a composição final dos pellets.

A amostra BENT, por outro lado, apresenta algumas diferenças em relação às demais formulações. Embora as principais reflexões da γ-Al2O3 permaneçam claramente presentes, a introdução de bentonita resulta no aparecimento ou aumento de determinadas reflexões adicionais, principalmente na região de 20-30º, além de contribuições em outras regiões do difratograma.

Esse comportamento é coerente com os resultados de FRX anteriormente discutidos, que indicaram a presença significativa de SiO2 e Fe2O3 na amostra contendo bentonita. A bentonita é uma argila constituída predominantemente por minerais do grupo das esmectitas, especialmente montmorilonita, podendo também apresentar fases minerais acessórias, como quartzo e óxidos de ferro. Reflexões próximas de 19-20º são frequentemente associadas à estrutura da montmorilonita, enquanto reflexões próximas de 20,8° e 26,6° podem estar relacionadas ao quartzo presente como fase acessória. (Caglar et al., 2009)

Assim, o aumento de intensidade e o surgimento de reflexões nessa região para a amostra BENT podem ser atribuídos à incorporação das fases minerais provenientes da bentonita à alumina. Esse comportamento demonstra que, diferentemente dos aglutinantes orgânicos, a bentonita não é simplesmente eliminada durante a calcinação, mas permanece no material na forma de espécies minerais cristalinas.

Conclusão

A partir da integração entre o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados à base de $LaNiO_3/Al_2O_3$ e o estudo sistemático das rotas de conformação física, o presente trabalho estabelece uma estratégia promissora para viabilizar a produção de hidrogênio renovável via reforma a seco do biometano. A combinação do planejamento estatístico de misturas com algoritmos de machine learning provou ser fundamental para otimizar a composição do material ativo, permitindo maximizar a eficiência catalítica e a resistência ao coque, ao mesmo tempo em que se reduz o teor de lantânio e os custos associados. Complementarmente, a avaliação dos parâmetros de peletização — como a seleção do aglutinante (a exemplo de compostos celulósicos ou amido), o método de conformação (extrusão ou prensagem) e as etapas térmicas de secagem e calcinação — demonstrou ser um fator determinante para conferir a integridade estrutural, a

porosidade e a estabilidade mecânica necessárias ao catalisador. Dessa forma, consolida-se uma rota tecnológica completa e escalável, que une inovação computacional, síntese nanostruturada e engenharia de materiais para impulsionar a transição energética e a economia de baixo carbono.

Referências

ORREGO-ROMERO, A. F. et al. Pelletization of catalysts supported on activated carbon. A Case Study: clean synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO2. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, n. 78, mar. 2015.

KAWAMURA, M. Preparação de pellets de catalisador de óxido de alumínio. Bdm.unb.br, 2016.

RODOLFO et al. Produção de álcoois de cadeia curta por hidrogenação de CO utilizando catalisadores Cu/Nb2O5/Al2O3. Materia-rio De Janeiro, v. 26, n. 2, 1 jan. 2021.

LAKISS, L. et al. Zeolites in a good shape: Catalyst forming by extrusion modifies their performances. Microporous and Mesoporous Materials, v. 299, p. 110114, jun. 2020.

HUBER, L. et al. On the Cycle Stability and Macroscopic Structure of Iron Oxide Pellets for Thermochemical Hydrogen Storage: Influence of Water Content during the Pelletizing Process. Applied Sciences, v. 13, n. 11, p. 6408–6408, 24 maio 2023

IMANISHI, N. et al. Pelletizing of nickel residue from laterite for direct reduction process. International Journal of Mineral Processing, v. 19, n. 1-4, p. 115–126, maio 1987.

Anexos



Tabela 1: metodos de peletização



Tabela 2: FRX

CÓDIGO: ET1538

AUTOR: PAULO CEZAR DE CARVALHO ALBUQUERQUE

ORIENTADOR: FELIPE BOHN

TÍTULO: Ruído Barkhausen em multicamadas ferromagnéticas: Desenvolvimento de rotinas computacionais e estudo da dinâmica de paredes de domínio

Resumo

O estudo da dinâmica de paredes de domínio tem atraído crescente interesse nas últimas décadas, tanto pelo potencial de investigação da dinâmica de magnetização na física básica, quanto para fins de aplicabilidade em tecnologia de ponta, como mídias de armazenamento, cabeças de leitura/gravação, sensores em microeletrônica e estruturas similares. Nesse cenário, o ruído Barkhausen torna-se um importante fenômeno para auxiliar o estudo de materiais magnéticos macios. Esse trabalho dedicou-se a caracterizar filmes multicamadas de Py (10 nm) / Ta (X nm), com X = 2 e 10, empilhadas em 5 e 15 bicamadas, com o intuito de verificar como diferentes espessuras do material espaçador entre as camadas ferromagnéticas, bem como diferentes quantidades de camadas afetam a interação de curto e longo alcance entre as paredes de domínio do sistema.

Palavras-chave: Ruído Barkhausen. Dinâmica da Magnetização. Materiais magnéticos.

TITLE: Barkhausen noise in ferromagnetic multilayers: Development of computational routines and study of the dynamics of domain walls.

Abstract

The study of the dynamics of domain walls has atracted growing interest in the last decades due to both it's potential of investigation if the dynamics of magnetization in fundamental physics, and for applicability in cutting-edge technology, e.g. storage medias, read/write heads, microeletronics' sensors and similar structures. In this scenario, Barkhausen noise becomes an important phenomemon to assit in the study of soft magnetic materials. This work is dedicated to the characacterization of multilayers films of Py (10 nm) / Ta (X nm), with X = 2 and 10, stacked in both 5 and 15 bilayers, with the intent of verifying how different thickness of material of the spacer between the

ferromagnetic layers, as well as quantities of layers affect both short and long range interaction between domain walls of the system.

Keywords: Barkhausen noise. Magnetization dynamics. Magnetic materials.

Introdução

O estudo de materiais magnéticos vem se tornando cada vez mais proeminente, tanto pela perspectiva física do estudo da dinâmica da magnetização, quanto pelo seu potencial em aplicações nanotecnológicas de ponta. Entre os fenômenos e técnicas utilizados para esse propósito, o ruído Barkhausen destaca-se como ferramenta para investigação de materiais ferromagnéticos macios.

Descoberto em 1919 [1], o ruído Barkhausen (Barkhausen noise, BN) consiste em pulsos de tensão medidos em uma bobina sensora envolta em um material ferromagnético submetido a um campo magnético variável. Este fenômeno vem sendo amplamente usado desde então para caracterização de materiais magnéticos macios, particularmente em fios, fitas e aços, revelando a dinâmica de magnetização das paredes de domínio (domain walls, DWs) desses sistemas e possibilitando o estudo de imperfeições no material de forma não intrusiva.

Mais recentemente, atenção foi dada ao BN como manifestação de crackling noise em sistemas magnéticos [2,3], característica de fenômenos que exibem comportamento regular desde a micro até a macroescala, como em terremotos, flutuações financeiras e até mesmo o amarrotamento de papel.

Entretanto, filmes finos ainda exigem uma maior investigação do seu comportamento. A espessura dos filmes impacta a magnetização devido a presença de campos dispersos e maior complexidade das paredes de Néel [4]. Esse trabalho visa investigar o comportamento de filmes multicamadas de Py (10 nm) / Ta (X nm), como X = 2 e 10, com empilhamento em 5 e 15 bicamadas. O objetivo é verificar o impacto da espessura do espaçador não magnético e do empilhamento de bicamadas na magnetização das diferentes amostras. Para análise, foram feitos diferentes programas e rotinas computacionais para o tratamento dos dados coletados no sistema experimental homemade localizado no laboratório de pesquisa do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Metodologia

As amostras foram feitas pelo processo de deposição física de vapor usando sputtering por magnetron, usado por permitir controle fino da espessura das camadas empilhadas sobre o substrato de vidro usado. Para esse trabalho, foram depositados 4 amostras: [Py (10 nm) / Ta (2 nm)]x5, [Py (10 nm) / Ta (2 nm)]x15, [Py (10 nm) / Ta (10 nm)]x5, e [Py (10 nm) / Ta (10 nm)]x15. A Figura 1 ilustra o esquema de deposição.

Após deposição, as amostras foram caracterizadas no magnetômetro de amostra vibrante (vibrating sample magnetometer, VSM) da Lake Shore Crytonics modelo Lake Shore 7400 Series (Figura 2). Com a aferição dos valores de campo coercivos de cada uma das amostras feita pelo VSM, elas foram então caracterizadas no sistema homemade de medição de BN, composto por: gerador de função sintética Stanford Research Sysems Model DS345; fonte/amplificador bipolar KEPCO +/- 20V@20A; gaiola de Faraday sob medida; eletroímã sob medida; bobina sensora sob medida; pré-amplificador de baixo ruído Stanford Research Systems Model SR560. Os equipamentos são visualizáveis individualmente na Figura 3. A comunicação dos equipamentos com o computador foi intermediada utilizando programas customizados desenvolvidos usando o ambiente de programação visual HP VEE 6.0.

O campo externo produzido pelo eletroímã foi configurado em 11 frequências: 500 mHz, 400 mHz, 300 mHz, 200 mHz, 150 mHz, 100 mHz, 80 mHz, 75 mHz, 60 mHz, 50 mHz, e 30 mHz. Para cada uma dessas frequências, foram feitas 120 varreduras capturando o intervalo temporal em que ocorre o BN. As capturas ocorreram por 0.5 segundo, com taxa de amostragem de 4 milhões de pontos por segundo, totalizando 2 milhões de pontos registrados para cada varredura, com filtro de frequência passa-baixa de 100 kHz. Para as frequências de 50 mHz e 30 mHz, fez-se ainda medidas combinando taxa de amostragem de 200 mil pontos por segundo (100 mil pontos registrados em 0.5 segundo) e filtro de frequência passa-baixa reduzido para 30 kHz, totalizando 4 configurações para essas duas frequências.

Após as medidas do BN, o tratamento dos dados obtidos foi feito utilizando rotinas computacionais e programas customizados, desenvolvidos utilizando a linguagem de programação Python. O desenvolvimento foi feito seguindo as diretrizes e boas práticas delineadas por Manzano e Oliveira [5], para promover máxima usabilidade, legibilidade e manutenibilidade.

Resultados e Discussões

As rotinas computacionais e programas desenvolvidos até então têm função de: visualização gráfica dos dados obtidos; subtração dos parâmetros sistêmicos introduzidos nos dados para que seja possível realizar a captura dos dados (amplificação do sinal, número de espiras da bobina sensora, offset); obtenção da média das varreduras; corte do intervalo das varreduras onde ocorre os saltos; padding; corte do ruído eletrônico; e obtenção do espectro de potência das varreduras. Vale ressaltar que para fins de análise do BN, essas primeiras rotinas representam apenas um primeiro passo para o tratamento completo dos dados. A Figura 4 mostra programa GUI para plotagem desenvolvido e exemplos de uso das rotinas mencionadas anteriormente.

É necessário ressaltar que nesse trabalho não foi possível prosseguir com as análises das multicamadas ferromagnéticas pretendidas a serem investigadas, devido o processo fabricação das amostras, de obtenção das varreduras e dificuldades com o sistema experimental. Embora os dados brutos já tenham sido obtidos, uma investigação mais compreensiva ainda faz-se necessária para determinar como as particularidades das

interações de longo e curto alcance encaixam-se nos modelos de universalidade e moldam os expoentes do sistema.

Conclusão

Nesse trabalho, foi possível definir a base para as investigações de BN em multicamadas ferromagnéticas macias de permalloy e tântalo. Fez-se as medidas necessárias para comparação entre modelos teóricos e comportamento experimental e definiu-se uma base computacional para futuras análises.

Faz-se nota de que uma análise mais compreensiva ainda é necessária para entender a dinâmica da magnetização das multicamadas ferromagnéticas, que não foi possível ser feita no decorrer deste trabalho por dificuldades encontradas com o sistema experimental e pela natureza da obtenção dos dados experimentais desse fenômeno.

A perspectiva que deixa-se ao final desse trabalho é de continuação no futuro para uma compreensão do comportamento do sistema estudado, com desenvolvimento contínuo das rotinas computacionais que se farão necessárias para estas análises.

Referências

[1] H. Barkhausen, Physik Z. 20, 401 (1919).
[2] Sethna, J., Dahmen, K. & Myers, C. Crackling noise. Nature 410, 242–250 (2001).
[3]Papanikolaou, S., Bohn, F., Sommer, R. et al. Universality beyond power laws and the average avalanche shape. Nature Phys 7, 316–320 (2011).
[4] G. Durin and S. Zapperi, The Science of Hysteresis: Physical Modeling, Micromagnetics and
Magnetization Dynamics, vol. II, ch. III (The Barkhausen Effect) (2006)
[5] J. A. N. G. Manzano & J. F. Oliveira, Algoritmos: Lógica para Desenvolvimento de Programação de Computadores, 27ª ed. (2014).

Anexos



Figura 1 - Esquema de deposição das amostras multicamadas ferromagnéticas. As bicamadas de Py/Ta são empilhadas 5 ou 15 vezes, com a camada de Tântalo tendo espessura de 2 nm ou 10 nm.



Figura 2 - VSM utilizado para caracterização magnética quasi-estática das amostras. Da esquerda para direita, de cima para baixo: cabeça osciladora; eletroímã; computador de comunicação do sitema; fonte de alimentação do sistema; e unidade de resfriament



Figura 3 - a) Gaiola de Faraday contendo eletroímã, ambos sob medida; b) gerador de função sintética Stanford Research Sysems Model DS345; c) pré-amplificador de baixo ruído Stanford Research Systems Model SR560; d) fonte/amplificador bipolar KEPCO +/- 20



Figura 4 - a) programa GUI desenvolvido para visualização das medidas com uma medida bruta sendo plotada; b) mesmo programa anterior sendo utilizado para selecionar uma região de interesse da medida; c) gráfico resultante de um intervalo selecionado de u

CÓDIGO: ET1551

AUTOR: YASMIM VIEIRA DANTAS

COAUTOR: VITORIA REGIA SILVA DE SOUZA

ORIENTADOR: CLAUDIO MOISES SANTOS E SILVA

TÍTULO: Análise de condições atmosféricas e conforto ambiental em ambiente aberto no campus da UFRN

Resumo

Este estudo analisou o comportamento microclimático e as condições de conforto térmico em duas áreas de convivência do Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET), no Campus Central da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), em Natal/RN. Foram avaliados dois pontos com características distintas: o CCET 01, com maior presença de vegetação, sombreamento e piso permeável, e o CCET 02, com maior exposição solar e superfícies de concreto. As medições foram realizadas durante cinco dias no período seco, em dezembro de 2023, e cinco dias no período chuvoso, em abril de 2024, nos horários de 09:00, 12:00 e 17:00. Foram analisadas temperatura do ar, umidade relativa, velocidade do vento e os índices ITU, ITV e DPV. No período seco, o CCET 02 atingiu 32,77 °C às 12:00, enquanto o CCET 01 registrou 31,46 °C. A menor ventilação no CCET 02 contribuiu para maior desconforto térmico, com ITV de 30,25 °C e DPV de 19,12 hPa. No período chuvoso, houve redução das amplitudes térmicas e aumento da umidade relativa. Conclui-se que vegetação, sombreamento, superfícies permeáveis e maior circulação do ar favorecem melhores condições microclimáticas e de conforto térmico em espaços abertos universitários.

Palavras-chave: conforto térmico; microclima urbano; vegetação; bioclimatologia.

TITLE: Analysis of Atmospheric Conditions and Environmental Comfort in an Outdoor Environment on the UFRN Campus

Abstract

This study analyzed the microclimatic behavior and thermal comfort conditions in two outdoor social areas of the Center for Exact and Earth Sciences (CCET), located at the main campus of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), in Natal, Brazil. Two sites with distinct characteristics were evaluated: CCET 01, with greater vegetation cover, shading, and permeable surfaces, and CCET 02, with greater solar exposure and concrete surfaces. Measurements were carried out over five days during the dry season, in December 2023, and five days during the rainy season, in April 2024, at 09:00, 12:00, and 17:00. Air temperature, relative humidity, wind speed, and the ITU, ITV, and VPD indices were analyzed. During the dry season, CCET 02 reached 32.77 °C at 12:00, while CCET 01 recorded 31.46 °C. Lower ventilation at CCET 02 contributed to greater thermal discomfort, with an ITV of 30.25 °C and a VPD of 19.12 hPa. During the rainy season, thermal amplitudes decreased and relative humidity increased. The results indicate that vegetation, shading, permeable surfaces, and greater air circulation contribute to improved microclimatic and thermal comfort conditions in outdoor university spaces.

Keywords: thermal comfort; urban microclimate; vegetation; bioclimatology.

Introdução

O processo de urbanização acelerado e desordenado impõe modificações severas à superfície terrestre, substituindo a cobertura vegetal original por superfícies impermeáveis e materiais de alta capacidade térmica, como asfalto e concreto. Essas alterações modificam significativamente o balanço de radiação e a dinâmica hídrica local, resultando na formação de microclimas urbanos e no surgimento de ilhas de calor urbanas (ICU). Em ambientes universitários, caracterizados pela intensa circulação diária de pedestres e pelo fluxo contínuo de estudantes e servidores, a qualidade ambiental dos espaços abertos de convivência desempenha um papel fundamental no bem-estar, na saúde física e na produtividade acadêmica (MANDÚ, 2019).

A cidade de Natal, localizada no litoral do Estado do Rio Grande do Norte (05°47'S, 35°12'O), apresenta um clima Tropical Úmido (As), segundo a classificação de Köppen, marcado por elevadas temperaturas médias ao longo de todo o ano e por uma sazonalidade pluviométrica bem definida, dividida entre o período seco e o período chuvoso. No Campus Central da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), especialmente no Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET), a alternância na tipologia dos materiais de revestimento do solo e o grau de sombreamento proporcionado pela arborização geram acentuadas variações microclimáticas intraurbanas (SOUZA, 2025).

Diante desse contexto, o estudo do conforto térmico em espaços abertos (outdoor) torna-se indispensável para compreender como o desenho urbano e o paisagismo interferem na sensação térmica dos usuários. A avaliação de parâmetros meteorológicos primários como a temperatura do ar (Tair), a umidade relativa (Urel) e a velocidade do vento (Vvel) , combinada à aplicação de índices bioclimáticos integrados como o Índice de Temperatura e Umidade (ITU), o Índice de Temperatura Efetiva com Vento (ITV) e

o Déficit de Pressão de Vapor (DPV) , fornece subsídios quantitativos para o planejamento e requalificação dos espaços de convivência universitários.

Portanto, este trabalho de pesquisa tem como objetivo analisar o comportamento microclimático e a sensação de conforto térmico em dois pontos de convivência do CCET/UFRN (CCET 01 e CCET 02), comparando o período seco e o período chuvoso em diferentes horários do dia, fornecendo diagnósticos precisos para orientar diretrizes de adequação bioclimática no campus.

Metodologia

A pesquisa foi conduzida em áreas de convivência abertas (outdoor) no CCET, localizado no Campus Central da UFRN, em Natal/RN. Para a avaliação microclimática e de conforto ambiental, foram selecionados dois pontos de amostragem estratégicos: o ponto CCET 01 (TH3), caracterizado por uma área aberta composta por mesas e bancos sob cobertura arbórea parcial e piso permeável/brita, e o ponto CCET 02 (TH4), situado em uma praça de convivência com maior exposição solar direta, bancos de concreto e proximidade a estruturas edificadas.

A coleta de dados in situ foi realizada em dois períodos sazonais contrastantes: o período seco (dezembro de 2023) e o período chuvoso (abril de 2024). As medições ocorreram em campanhas diárias durante 5 dias em cada estação, contemplando três horários estratégicos ao longo do dia (09:00, 12:00 e 17:00), visando capturar a variabilidade diurna da radiação e da circulação de ar. Para a mensuração direta das variáveis meteorológicas de temperatura do ar (Tair), umidade relativa do ar (Urel) e velocidade do vento (Vvel), utilizou-se um Termo-Higro-Anemômetro digital portátil (modelo METRINS INS-1350 / KR825). O instrumento foi posicionado a uma altura de aproximadamente 1,5 metros do solo, respeitando a zona de respiração do corpo humano e evitando a interferência direta do calor emitido pelo pavimento.

A partir dos dados primários obtidos em campo, foram calculados três indicadores de conforto ambiental e bioclimatologia:

Pressão de Vapor de Saturação (es), Pressão de Vapor Atual (ea) e Déficit de Pressão de Vapor (DPV), este último indicando a capacidade evaporativa do ar e o estresse hídrico no corpo humano;

Índice de Temperatura e Umidade (ITU), formulado por Thom (1959), que combina os efeitos da temperatura do ar e da umidade relativa para quantificar a sensação térmica sem a influência do vento;

Índice de Temperatura Efetiva com Vento (ITV), que incorpora a velocidade do ar (Vvel) ao cálculo da sensação térmica, permitindo mensurar o papel do fluxo de ar na mitigação do desconforto térmico em micro ambientes urbanos.

Todos os dados coletados foram tabulados e submetidos a tratamento estatístico descritivo (médias horárias por período e por ponto) para a confecção dos gráficos comparativos de variação diurna e avaliação bioclimática (SOUZA, 2025).

Resultados e Discussões

A análise dos dados microclimáticos revelou diferenças expressivas entre os dois pontos amostrais (CCET 01 e CCET 02) e entre os períodos sazonais analisados. Durante o período seco, o ponto CCET 02 (TH4), exposto à maior radiação solar direta e revestido por superfícies de concreto, registrou a maior temperatura média do estudo, atingindo 32,77 °C às 12:00, com a umidade relativa do ar cai para 61,61%. Em contrapartida, no ponto CCET 01 (TH3), caracterizado pela presença de vegetação arbórea e solo de brita, a temperatura máxima às 12:00 foi de 31,46 °C, demonstrando o efeito atenuador do sombreamento vegetal sobre a carga térmica radiativa.

No período chuvoso, observou-se uma redução nas amplitudes térmicas diurnas e um aumento expressivo nos níveis de umidade relativa. O ponto CCET 01 (TH3) apresentou temperatura média de 30,25 °C às 09:00 e pico de 31,03 °C às 12:00, enquanto o CCET 02 (TH4) manteve médias de 30,61 °C às 09:00 e 31,42 °C às 12:00. A umidade relativa durante o período chuvoso variou entre 78,04% e 82,58% em ambos os pontos, refletindo o forte aporte de umidade trazido pela dinâmica de ventos alísios e pelas precipitações sazonais.

O comportamento dos índices bioclimáticos evidenciou o impacto das variáveis microclimáticas na sensação térmica do usuário. Para o Índice de Temperatura e Umidade (ITU), que desconsidera o vento, os valores se mantiveram elevados em ambas as estações. Durante o período chuvoso, o ITU do CCET 02 (TH4) atingiu 29,31 °C às 12:00, enquanto no período seco o ITU atingiu 28,90 °C no mesmo horário. De acordo com as faixas de conforto de Thom (1959), valores de ITU acima de 26 °C indicam estado de desconforto térmico.

Entretanto, ao incorporar a velocidade do vento no cálculo do Índice de Temperatura Efetiva com Vento (ITV), evidencia-se o papel moderador da ventilação natural. No ponto CCET 01 (TH3), a velocidade média do vento alcançou 1,36 m/s às 12:00 no período seco, o que promoveu o alívio térmico por dissipação convectiva. Por outro lado, no CCET 02 (TH4), a velocidade do vento permaneceu significativamente mais baixa (média de 0,27 m/s às 12:00 no seco), agravando a sensação térmica, que alcançou um ITV de 30,25 °C ao meio-dia.

O Deficit de Pressão de Vapor (DPV) apresentou uma nítida diferenciação sazonal. No período seco, a maior taxa de evapotranspiração potencial e as menores taxas de umidade relativa resultaram em elevados valores de DPV, atingindo o máximo de 19,12 hPa no CCET 02 (TH4) às 12:00 e 17,63 hPa no CCET 01 (TH3) às 09:00. Tais valores refletem um elevado estresse evaporativo do ar sobre os indivíduos. No período chuvoso, devido à saturação do ar por água (Urel próxima de 80%), o DPV reduziu drasticamente para uma faixa entre 7,72 hPa e 10,46 hPa.

Os resultados obtidos corroboram estudos anteriores na área de bioclimatologia urbana. A redução da temperatura do ar e da sensação térmica no ponto CCET 01 (TH3) confirma os achados de Coccolo et al. (2016) e Mandú (2019), que destacam o papel das superfícies permeáveis e da vegetação na atenuação da radiação solar e no arrefecimento microclimático por evapotranspiração. Da mesma forma, a reduzida ventilação no CCET 02 (TH4) corrobora Aleixo (2012), indicando que barreiras arquitetônicas sem o devido planejamento aerodinâmico criam zonas de estagnação do ar, elevando os índices térmicos efetivos.

Conclusão

O estudo comprovou que as características do meio físico e a tipologia dos revestimentos urbanos exercem influência direta no microclima e na sensação de conforto térmico nas áreas de convivência do CCET/UFRN. O ponto CCET 01 (TH3) apresentou melhor desempenho microclimático em ambos os períodos (seco e chuvoso), favorecido pelo sombreamento arbóreo e piso permeável, que garantiram menor acúmulo de calor radiante e maior taxa de ventilação natural.

Em contrapartida, o ponto CCET 02 (TH4) apresentou as situações de maior estresse térmico e evaporativo, registrando os maiores picos de temperatura do ar (32,77 °C), ITV (30,25 °C) e DPV (19,12 hPa), decorrentes da exposição solar direta, da presença de superfícies em concreto e da restrição à circulação do vento.

Recomenda-se a requalificação bioclimática do ponto CCET 02 mediante o plantio de espécies arbóreas nativas de copa densa, a substituição parcial dos pavimentos impermeáveis por pisos drenantes/vegetados e a instalação de elementos de sombreamento móvel ou arquitetônico. Para pesquisas futuras, sugere-se a expansão da rede de monitoramento para os demais centros de ensino do Campus Central, integrando medições contínuas de radiação solar global e modelagem microclimática computacional (ex.: ENVI-met).

Referências

MANDÚ, Tiago Bentes; GOMES, Ana Carla dos Santos. Identificação de tendências no conforto térmico na região Norte do Brasil: estudo de caso em Manaus-AM. Revista Geonorte, v. 10, n. 34, p. 63–81, 2019. DOI: 10.21170/geonorte.2019.V.10.N.34.63.81.

THOM, E. C. The discomfort index. Weatherwise, v. 12, n. 2, p. 57–60, 1959. DOI: 10.1080/00431672.1959.9926960.

COCCOLO, Silvia; KÄMPF, Jérôme; SCARTEZZINI, Jean-Louis; PEARLMUTTER, David. Outdoor human comfort and thermal stress: a comprehensive review on models

and standards. Urban Climate, v. 18, p. 33–57, 2016. DOI: 10.1016/j.uclim.2016.08.004.

ALEIXO, Natacha Cíntia Regina. Pelas lentes da climatologia e da saúde pública: doenças hídricas e respiratórias na cidade de Ribeirão Preto/SP. 2012. 329 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012.

SOUZA, Vitória Régia Silva de. Análise de condições microclimáticas no Campus Universitário da UFRN, Natal, RN. Orientador: Cláudio Moisés Santos e Silva. 2025. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Meteorologia) - Departamento de Ciências Atmosféricas e Climáticas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2025.

Anexos



Figura 1 – Variação horária média da temperatura do ar (A) e umidade relativa (B) nos pontos CCET 01 (TH3) e CCET 02 (TH4), nos períodos seco (quadrados) e chuvoso (círculos).



Figura 2 – Variação horária média do Índice de Temperatura e Umidade (A) e do Índice de Temperatura e Vento (B) nos pontos CCET 01 (TH3) e CCET 02 (TH4), nos períodos seco e chuvoso.



Figura 3 – Variação horária média do Déficit de Pressão de Vapor (DPV) nos pontos CCET 01 (TH3) e CCET 02 (TH4), nos períodos seco e chuvoso.

CÓDIGO: ET1566

AUTOR: JANIELLY MARIA SILVA DUARTE

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo de Nanozeolitas para Adsorção de CO2

Resumo

O aumento da concentração de gases de efeito estufa, como o CO_2, intensifica a busca por alternativas de captura, sendo a adsorção uma das mais promissoras por exigir baixo consumo energético. Entre os materiais estudados, destacam-se as zeólitas sintéticas, especialmente as nano zeólitas (<100 nm), que apresentam maior área superficial e eficiência na adsorção. Contudo, a síntese de nano zeólitas LTA sem agentes direcionadores (SDA) é desafiadora, devido à complexidade e ao controle estrutural limitado. Este trabalho propôs uma metodologia para síntese de LTA nanométrica sem SDA, avaliando sua formação e capacidade de adsorção de CO_2. O processo envolveu produção do gel, envelhecimento, aquecimento e caracterizações por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica (MEV) de Varredura e isotermas de adsorção. Os resultados de DRX mostraram que apenas o envelhecimento não promove cristalização completa, mas gera núcleos amorfos que, ao serem aquecidos, evoluem para cristais. A 80 °C obteve-se o melhor equilíbrio entre velocidade de cristalização e manutenção da escala nanométrica. As análises de MEV confirmaram a transformação de aglomerados amorfos em cristais cúbicos, enquanto os testes de adsorção demonstraram que apenas a estrutura zeolítica formada apresenta capacidade significativa de retenção de CO_2. Apesar dos avanços, o estudo permanece parcial, sendo necessárias análises adicionais para consolidar a metodologia.

Palavras-chave: Adsorção. Nano zeólitas. CO2 .

TITLE: Study of Nanozeolites for CO2 Adsorption

Abstract

The increasing concentration of greenhouse gases, such as CO_2, is intensifying the search for carbon capture alternatives. Adsorption is one of the most promising methods due to its low energy consumption. Among the materials being studied, synthetic

zeolites stand out, especially nanozeolites (<100 nm), which have a larger surface area and higher adsorption efficiency. However, the synthesis of LTA nanozeolites without structure-directing agents (SDA) is challenging because of its complexity and limited structural control. This study proposed a methodology for the synthesis of nanometric LTA without SDA, evaluating its formation and CO_2 adsorption capacity. The process involved gel production, aging, heating, and characterization using XRD, SEM, and adsorption isotherms. The results showed that aging alone does not promote complete crystallization but generates amorphous nuclei that evolve into crystals when heated. A temperature of 80 °C provided the best balance between crystallization speed and maintaining the nanometric scale. SEM analysis confirmed the transformation of amorphous clusters into cubic crystals, while adsorption tests showed that only the formed zeolite structure has a significant CO_2 retention capacity. Despite these advances, the study is still partial, and further analyses are needed to consolidate the methodology.

Keywords: Adsorption. Nanozeolites. CO_2.

Introdução

A maioria dos gases de efeito estufa são liberados na atmosfera por causa da industrialização global e da exploração desenfreada de fontes de energia não renováveis. O crescimento é impulsionado principalmente por atividades agrícolas, desmatamentos e queima de combustíveis fósseis. Isso resulta em um aumento da temperatura global, causando uma série de problemas e mudanças climáticas. Estudos afirmam que a concentração média global de dióxido de carbono (CO2) na atmosfera aumentou significativamente, uma diferença de aproximadamente 135 ppm, desde o período pré-industrial. Nesse contexto, pesquisadores preveem que as emissões globais de gases de efeito estufa devem aumentar em cerca de 50% até 2050 [2].

Considerando a dependência mundial de combustíveis fósseis como matriz energética predominante, torna-se imprescindível o desenvolvimento e a aplicação de métodos eficientes para a captura, o armazenamento e/ou a utilização do carbono, a fim de viabilizar a transição para uma economia de baixo carbono e o cumprimento das metas de neutralidade de emissões de CO2 [2]. Nesse cenário, a adsorção com zeólitas pode ser mais viável pela sustentabilidade e economia de energia [1].

A adsorção é um processo em que há acúmulo de um ou mais constituintes contidos num fluido sobre uma superfície sólida (adsorvente), podendo ocorrer através da quimissorção ou fisissorção. Sua eficiência está relacionada com a superfície interna do material, devido à estrutura cristalina que pode ser caracterizada por cavidades espaçosas [3].

A pesquisa sobre materiais nanoporosos, como as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos com poros de dimensões moleculares, continua a revelar novas aplicações. Classificadas por anéis de oxigênio (com 8, 10 ou 12 átomos), as zeólitas são materiais cristalinos e microporosos e são usadas como catalisadores e adsorventes em diferentes processos. No entanto, as zeólitas naturais têm limitações na produção e controle

estrutural, dificultando sua utilização industrial em larga escala. Por isso, as zeólitas sintéticas têm se destacado, oferecendo alta pureza, estabilidade térmica e estrutura de poros ajustáveis, o que aprimora suas funcionalidades para aplicações específicas [6].

Uma inovação significativa neste campo é a síntese de nanozeólitas, que são cristais de zeólita com tamanho inferior a 100 nm. A redução do tamanho para a escala nanométrica confere-lhes maior área superficial e caminhos de difusão mais curtos, o que resulta em capacidade de sorção e atividade catalítica aprimoradas. As nanozeólitas coloidais, como as zeólitas LTA, são carregadas negativamente, super-hidrofílicas e apresentam dispersão estável em água, expandindo o seu potencial para aplicações em campos como o biomédico e o ambiental. No contexto da adsorção de CO2, o tamanho dos cristais, a organização dos poros, a composição química e a natureza dos cátions, especialmente o teor de sódio, são cruciais para as propriedades de sorção [7][8].

A síntese de nano zeólitas LTA sem agentes direcionadores de estrutura (SDA) orgânico enfrenta desafios como complexidade operacional, altos custos e dificuldades na escalabilidade industrial. A ausência de SDA orgânico impede a organização das unidades estruturais, resultando em nucleação desordenada, cristais de tamanho variável e baixa cristalinidade, além de fases metaestáveis, e compromete a pureza cristalina e propriedades essenciais, como seletividade química e capacidade de adsorção. O controle do tamanho das partículas também pode ser afetado em aplicações que exigem partículas com dimensões específicas, como adsorção de gases e catálise [9][10][11][12].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para a síntese da zeólita LTA em escala nanométrica, sem a utilização de agentes direcionadores de estrutura (SDA), bem como avaliar sua capacidade de adsorção de dióxido de carbono (CO2).

Metodologia

Síntese da zeólita

O procedimento é separado em 4 fases. A primeira consiste na produção do Gel seguindo a metodologia baseada no site da IZA (THOMPSON; HUBER, 1982): foi feita uma solução com 40 g de H2O e 0,506 g de NaOH, essa solução então foi dividida em duas partes iguais, (a) e (b), na solução (a) foi adicionado 3,860 g de aluminato de sódio e agitado até dissolver, na solução (b) foi adicionado 7,471 g de H2O, 3,079 g de NaOH e 2,510 g de Sílica aerosil e agitado até homogeneizar. Após a completa homogeneização de ambas as soluções, foi vertida rapidamente a solução (a) na solução (b) e mantida em agitação por 30 minutos. Então, o gel formado foi transferido para autoclaves de teflon. O procedimento está esquematizado na Figura 1.

A segunda fase é a do envelhecimento onde o gel permanece sem agitação, correspondente a quantidade de dias de interesse numa temperatura ambiente de aproximadamente 24°C, podendo ter ou não diluição do gel com água destilada, correspondendo a 100% da quantidade utilizada durante a preparação do gel. A fase 3

corresponde a adição do gel envelhecido na estufa para que passe por aquecimento, essas etapas estão contidas na Figura 2. Para observar a influencia do tempo de envelhecimento, foi realizado a análise dessas amostras apos a segunda fase, passando direto para a fase 4.

Na fase 4, o material retirado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até que a água da lavagem atingisse pH 7. Essa etapa está ilustrada na Figura 3.

Após a síntese de todas as amostras de zeólita, elas foram analisadas, permitindo que as informações fossem reunidas e organizadas na Tabela 1.

Caracterizações dos materiais obtidos após a síntese

Nessa seção, estão apresentadas e detalhadas as técnicas e metodologia empregados para a caracterização dos materiais zeolíticos sintetizados, sendo elas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de experimentos de obtenção das isotermas de adsorção de CO2.

Difração de Raios X

A análise de DRX (Difração de Raios X) foi realizada em um equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuKα, λ=1,54Å) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye, com uma faixa 2-theta entre 3° e 50°, uma fenda divergente de 0,6 mm uma fenda central de 1 mm com passo igual a 0,02° e um tempo de aquisição de 0,1 s. Após o fim da análise, as fases cristalinas foram identificadas com auxílio do software HighScorePlus versão 3.0.4.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens dos materiais foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN MIRA 4, com ajuda do detector secundário in-Beam SE com energia de 10 KeV. O procedimento é iniciado com a cobertura das amostras por um filme de ouro utilizando um vaporizador Denton Cacuum, Voltagem de 30 V por 60 segundos. As amostras foram dispersas em fitas de carbono para análise em alto vácuo ao microscópio eletrônico de varredura.

Adsorção de CO2

Os dados de adsorção de CO2 foram obtidos na ASAP 2050 Micromeritics. Para as isotermas obtidas em temperaturas ambientes, numa temperatura de aproximadamente 25°C e com variação de pressão entre 5 mmHg e 7500 mmHg, em 0,200 g das amostras é realizado um pré-tratamento de aquecimento a 1 °C/min até 60 °C enquanto ocorria a formação de um vácuo a 10 mmHg/s de 760 mmHg até 10 mmHg. Após atingir a temperatura e a pressão desejada, é feita uma redução de pressão para 50 µmHg e permanece por 10 minutos. Logo após os 10 minutos, ocorre um aquecimento de 10 °C/min até 200 °C e permanece nessa temperatura por 10 horas. Após esse tratamento, o porta amostra é transferido para a porta de análise, o qual ainda passa por um alto vácuo

de 5 μmHg por 1 hora antes de iniciar a análise. O processo de análise nessas condições ocorreu por variação de pressão à temperatura constante, onde são observadas 56 pressões de equilíbrio entre 5 mmHg e 7500 mmHg.

Resultados e Discussões

Serão apresentados os resultados das sínteses e caracterização dos materiais por Difração de Raios X, seguidos pelos resultados da formação dos cristais das amostras, observado a partir das imagens da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, e a adsorção de CO2 nas zeólitas sintetizadas.

Difração de Raios X

Amostras sem diluição do gel

Na Figura 4, o difratograma da amostra NL-4D mostra um estado pré-cristalino, onde a estrutura apresenta um pequeno crescente com o tempo, sinais pequenos da LTA e ausência de picos, condizente com um gel rico em núcleos [15].

Quando o envelhecimento é combinado com aquecimento, a curva de amorfo se reduz e os reflexos da LTA passam a ganhar intensidade. Com o envelhecimento prolongado há o aumento do número de núcleos (3 e 4 horas), mas não completa a cristalização sem aquecimento. Por isso, quando comparamos as amostras aquecidas em diferentes temperaturas (60–100 °C), a cristalização é muito mais rápida, o platô de cristalinidade é atingido cedo porque o aging já “preparou” o gel [14].

Na figura 5, tem-se os difratogramas apresentados para as amostras envelhecidas por 4 dias e submetidas ao aquecimento a 60 °C, observa-se que a amostra de 1 hora ainda apresenta baixa intensidade e definição dos picos característicos da zeólita LTA, o que indica um baixo grau de cristalinidade. À medida que o tempo de aquecimento aumenta para 2, 3 e 4 horas, há um crescimento progressivo na intensidade e definição dos picos, refletindo uma maior organização estrutural e desenvolvimento da fase cristalina. Esse comportamento é consistente com o reportado por KIANFAR, E. (2019) [15], que destacam que temperaturas mais baixas prolongam o processo de nucleação, retardando a cristalização, mas favorecendo a formação de partículas de menor tamanho, típicas de nano zeólitas.

Na Figura 6, para os tempos de cristalização de 1, 2, 3 e 4 horas, as amostras apresentam reflexões características da estrutura LTA em todas as condições avaliadas. Já em 1 hora, é possível identificar os principais picos de difração, indicando que a formação da fase cristalina ocorre em um período relativamente curto a 80 °C. Com o aumento do tempo de cristalização, observa-se uma melhor definição e aumento da intensidade, indicando o desenvolvimento progressivo da estrutura cristalina. Entretanto, o perfil geral dos difratogramas permanece semelhante entre os diferentes tempos,

sugerindo que a maior parte da estrutura LTA já se encontra formada nas primeiras horas de tratamento.

As amostras submetidas a 100 °C (figura 7), apresentaram picos cristalinos bem definidos desde o primeiro tempo de aquecimento (1h), o que evidencia que temperaturas mais elevadas favorecem a cristalização quase imediata. No entanto, o incremento de intensidade entre 2h e 4h é menos expressivo do que o observado a 80 °C. Esse comportamento está em concordância com os estudos de ZHANG, X. et al. (2014) [17], os quais relatam que temperaturas elevadas aceleram o processo de cristalização, mas também tendem a favorecer o crescimento de cristais maiores, o que pode não ser desejável quando o objetivo é a obtenção de nano zeólitas.

Amostras com diluição do gel

Na Figura 8, as amostras cristalizadas a 60 °C apresentam características de uma transformação mais lenta do material precursor em zeólita cristalina, nas amostras DDDE, observa-se a presença de um halo amorfo bastante pronunciado, principalmente nos menores tempos de cristalização, sobreposto a reflexões de baixa intensidade. Esse comportamento indica que, embora a nucleação possa estar ocorrendo, a quantidade de material efetivamente convertido em LTA ainda é limitada. Com o aumento do tempo de cristalização, as reflexões características da LTA tornam-se gradualmente mais perceptíveis, indicando o avanço da cristalização. Nas amostras DDAE, o caráter amorfo também é evidente, com reflexões menos definidas em determinados tempos, sugerindo que a diluição realizada antes do envelhecimento pode modificar a concentração das espécies presentes no gel e retardar a formação de uma estrutura cristalina bem organizada. Assim, 60 °C apresenta uma cinética de cristalização mais lenta, sendo necessário maior tempo de tratamento para obter uma estrutura LTA bem desenvolvida. Esse comportamento é coerente com a influência da temperatura sobre a mobilidade das espécies e sobre as etapas de nucleação e crescimento cristalino.

O difratograma obtido a 80 °C (figura 9) apresenta, para as amostras diluídas após o envelhecimento (DDDE), reflexões bem definidas e características da estrutura zeolítica LTA, indicando que o processo de cristalização ocorreu de maneira efetiva nessa temperatura. Observa-se ainda que, com o aumento do tempo de cristalização, há uma definição progressiva dos picos, evidenciando a evolução da fase cristalina a partir dos precursores formados durante o envelhecimento. As amostras submetidas à diluição antes do envelhecimento (DDAE) também apresentam as principais reflexões da LTA, porém com diferenças na intensidade e na definição dos picos, sugerindo que a etapa de diluição interfere na organização das espécies precursoras e, consequentemente, na cinética de nucleação e crescimento dos cristais. De modo geral, os resultados indicam que 80 °C favorece a formação da estrutura LTA com boa definição cristalina, apresentando um equilíbrio adequado entre a velocidade de cristalização e o crescimento dos cristais.

Para as amostras cristalizadas a 100 °C, observa-se uma evolução mais rápida da estrutura cristalina, com reflexões características da LTA claramente identificáveis mesmo nos menores tempos de cristalização. Os difratogramas apresentam picos de maior intensidade e definição quando comparados às amostras obtidas a 60 °C, indicando maior grau de organização cristalina e uma conversão mais rápida do material precursor. Tanto

as amostras DDDE quanto DDAE apresentam o conjunto de reflexões associado à LTA, embora diferenças de intensidade entre elas indiquem que o momento da diluição influencia o desenvolvimento da fase cristalina.

O comportamento observado demonstra que o aumento da temperatura acelera significativamente a cristalização; entretanto, essa maior velocidade pode favorecer não apenas a nucleação, mas também o crescimento dos cristais, o que é uma característica importante quando se busca a obtenção de zeólitas nanométricas. Dessa forma, apesar de 100 °C proporcionar uma cristalização mais rápida e picos mais definidos, a temperatura de 80 °C pode apresentar uma condição mais favorável para conciliar a formação da estrutura LTA com o controle do crescimento cristalino, especialmente considerando o objetivo de obtenção de partículas em escala nanométrica.

A LTA padrão (Figura 11) apresenta um difratograma com reflexões intensas e bem definidas, características de uma estrutura cristalina bem desenvolvida. A presença de picos estreitos e de elevada intensidade, associada à baixa contribuição da região amorfa, indica um alto grau de cristalinidade do material. Esse difratograma pode ser utilizado como padrão de referência para comparar as amostras sintetizadas, permitindo avaliar a formação da estrutura LTA e sua evolução ao longo do tempo e das diferentes temperaturas de cristalização. Assim, quanto maior a semelhança entre os difratogramas das amostras sintetizadas e o padrão, principalmente em relação à posição e à definição das reflexões características, maior a evidência de formação da fase LTA.

Os resultados mostram que a temperatura influencia diretamente a cristalização da zeólita LTA. A 60 °C, a formação da fase cristalina é mais lenta, enquanto a 100 °C ocorre de forma mais rápida. Já a 80 °C apresenta um equilíbrio favorável entre cristalização e controle do crescimento dos cristais, sendo a condição mais promissora para a obtenção de LTA nanométrica. As diferenças entre DDDE e DDAE também indicam que o momento da diluição influencia o processo de cristalização.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 12, tem-se a amostra NL-4D (que só envelheceu sem passar pelo aquecimento). Durante o envelhecimento, o gel precursor sofre rearranjos estruturais que levam à formação de núcleos iniciais, mas sem a energia suficiente para que o processo de cristalização se complete. Esses aglomerados podem ser observados na Figura X e representam fases intermediárias do processo, em que há apenas a organização parcial dos precursores de sílica e alumina. Esse comportamento já foi descrito por CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005) [13], que apontam que a etapa de envelhecimento é essencial para aumentar o número de núcleos, mas por si só não garante o desenvolvimento da morfologia cúbica típica da LTA.

A presença de aglomerados menores misturados com partículas de superfícies, na Figura 13, já mais definidas, indica que diferentes núcleos cristalinos crescem em velocidades distintas, em função da disponibilidade de nutrientes no meio reacional. Esse fenômeno é consistente com os resultados de VALTCHEV, V. P. et al. (2005) [18], que demonstraram que, em nano zeólitas, a etapa intermediária é marcada por uma

distribuição de tamanhos mais ampla, refletindo o equilíbrio dinâmico entre dissolução e recristalização.

Para a amostra NL-4D-80 ° (Figura 14), observa-se uma evolução mais evidente da morfologia cristalina ao longo do tempo de cristalização. Em 1 h, predominam partículas pequenas e aglomeradas, porém já é possível identificar estruturas mais definidas. Com o aumento do tempo para 2 e 3 h, ocorre maior organização das partículas, com formação de cristais de morfologia mais regular e aproximadamente cúbica, característica da zeólita LTA. Em 4 h, os cristais apresentam maior definição e crescimento, embora ainda seja observada a presença de aglomerados. Esses resultados indicam que 80 °C favorece uma cristalização mais eficiente, permitindo o desenvolvimento da estrutura LTA em tempos relativamente curtos, sem apresentar inicialmente um crescimento excessivo. Dessa forma, a análise morfológica reforça os resultados de DRX e evidencia que essa temperatura apresenta condições favoráveis para conciliar a formação dos cristais com o controle de seu tamanho. Esses resultados estão de acordo com CHEONG, Y. et al. (2020) [16], que relataram que temperaturas mais elevadas favorecem a transição de fases amorfas para estruturas cristalinas estáveis em tempos reduzidos [19].

Na Figura 15, verifica-se uma transformação mais rápida das partículas ao longo do processo de cristalização. Já em 1 h são observadas partículas com maior definição, enquanto, com o aumento do tempo para 2, 3 e 4 h, ocorre intensificação do crescimento e da aglomeração dos cristais. As partículas apresentam morfologia mais desenvolvida, porém o maior grau de crescimento observado em tempos prolongados indica que a elevada temperatura acelera não somente a nucleação, mas também o crescimento cristalino. Esse comportamento é importante para a síntese de zeólitas nanométricas, pois, apesar de 100 °C proporcionar uma cristalização rápida e uma estrutura bem definida, o prolongamento do tratamento pode resultar em partículas maiores e aglomeradas. Segundo ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. (1996) [19], a formação de cristais LTA bem delineados está associada à etapa final do processo de cristalização, quando ocorre um crescimento mais controlado e homogêneo das unidades estruturais a partir dos núcleos previamente formados. Assim, os resultados de MEV corroboram os dados de DRX e indicam que 100 °C favorece a cristalização, mas pode ser menos adequada para o controle do tamanho dos cristais quando comparada à condição de 80 °C.

A LTA padrão (Figura 16) apresenta cristais com morfologia predominantemente cúbica e bem definida, característica típica da estrutura LTA. Observa-se que os cristais possuem superfícies relativamente regulares e encontram-se agrupados em aglomerados, com partículas de diferentes dimensões. Na maior magnificação, é possível visualizar claramente as faces e arestas dos cristais, evidenciando um grau elevado de desenvolvimento morfológico. A presença dessa morfologia cúbica bem definida pode ser utilizada como referência para comparação com as amostras sintetizadas, permitindo avaliar a evolução do crescimento cristalino e verificar a formação da estrutura LTA. Em comparação com as amostras obtidas nos menores tempos de cristalização, a LTA padrão apresenta cristais mais desenvolvidos, servindo, portanto, como parâmetro morfológico para identificar o avanço da cristalização durante a síntese.

De modo geral, as análises por MEV demonstram que o tempo e a temperatura de cristalização influenciam diretamente o desenvolvimento morfológico da zeólita LTA. Em 60 °C, a formação dos cristais ocorre de maneira mais lenta, enquanto em 100 °C o aumento da temperatura acelera a cristalização e favorece o crescimento das partículas.

A condição de 80 °C apresentou um comportamento intermediário e mais favorável, permitindo a formação de cristais bem definidos sem crescimento excessivo nos menores tempos de síntese. A LTA padrão, por apresentar cristais cúbicos mais desenvolvidos, serviu como referência para a identificação da evolução morfológica das amostras. Assim, os resultados de MEV, em conjunto com os difratogramas de DRX, indicam que o controle da temperatura e do tempo de cristalização é fundamental para obter cristais de LTA com morfologia e tamanho adequados ao objetivo de síntese nanométrica.

Adsorção de CO2

As isotermas de adsorção de CO2 das amostras NL-4D-60 ° (Figura 17) mostram uma forte influência do tempo de cristalização sobre a capacidade de adsorção. As amostras NL-4D-60°-1H e NL-4D-60°-2H apresentam capacidades significativamente inferiores, atingindo valores próximos a 0,7 mmol/g, enquanto as amostras cristalizadas por 3 e 4 h apresentam comportamento semelhante ao da LTA padrão, com capacidade próxima a 4,3 mmol/g em altas pressões. Esse comportamento indica que, nos menores tempos de cristalização, a estrutura zeolítica ainda não está suficientemente desenvolvida para disponibilizar seus sítios de adsorção. Com o aumento do tempo de tratamento, ocorre maior formação da estrutura LTA, resultando em um aumento expressivo da capacidade de adsorção de CO2.

Na Figura 18, a partir das amostras NL-4D-80 °, observa-se um comportamento bastante semelhante entre os diferentes tempos de cristalização, com as isotermas apresentando rápida adsorção em baixas pressões e posterior aproximação a um patamar. As capacidades obtidas em altas pressões situam-se aproximadamente entre 4,3 e 4,5 mmol/g, valores próximos aos observados para a LTA padrão. A pequena diferença entre as amostras indica que, nessa temperatura, mesmo os menores tempos avaliados foram suficientes para promover a formação de uma estrutura capaz de adsorver CO_2 de maneira eficiente. Esse resultado reforça a hipótese de que 80 °C proporciona uma condição adequada para a cristalização da LTA, permitindo alcançar boa capacidade de adsorção sem a necessidade de tempos prolongados de tratamento. A concordância entre os resultados de DRX, MEV e adsorção evidencia que a formação da estrutura cristalina está diretamente relacionada ao desenvolvimento da capacidade de retenção de CO_2.

As isotermas da Figura 19 também apresentam comportamento semelhante entre os diferentes tempos de cristalização, com rápida adsorção nas menores pressões e aumento progressivo da quantidade adsorvida até valores superiores a 4,4 mmol/g em altas pressões. A proximidade entre as curvas demonstra que a estrutura responsável pela adsorção de CO_2 foi formada rapidamente nessa temperatura, corroborando os resultados de DRX, que indicaram uma cristalização mais acelerada a 100 °C. Apesar da elevada capacidade de adsorção, os resultados de MEV mostraram que o aumento da temperatura e do tempo pode favorecer o crescimento dos cristais. Dessa forma, embora 100 °C permita obter rapidamente materiais com elevada capacidade de adsorção, a temperatura de 80 °C apresenta-se como uma alternativa interessante quando, além da capacidade de adsorção, busca-se o controle do tamanho dos cristais.

Os resultados de adsorção de CO2 evidenciam que a formação da estrutura LTA é fundamental para o desenvolvimento da capacidade de adsorção. A 60 °C, os menores

tempos de cristalização resultaram em baixa adsorção, enquanto os tempos maiores proporcionaram capacidades próximas à LTA padrão. Por outro lado, a 80 e 100 °C, as amostras apresentaram elevada capacidade de adsorção mesmo nos menores tempos avaliados, indicando uma cristalização mais rápida.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a influência decisiva das condições de envelhecimento e temperatura de cristalização na formação de zeólitas do tipo LTA. As análises de difração de raios X mostraram que o envelhecimento isolado promove apenas a formação de núcleos incipientes em meio amorfo, confirmando sua função como etapa preparatória para a cristalização, mas insuficiente para gerar picos intensos característicos da estrutura LTA. A aplicação de aquecimento hidrotermal revelou que temperaturas mais elevadas aceleram a transição para a fase cristalina estável, embora o equilíbrio mais favorável entre cristalinidade e preservação do caráter nanométrico tenha sido alcançado em torno de 80 °C.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmaram essas observações, revelando que os sistemas envelhecidos consistem em aglomerados amorfos ou semicristalinos, os quais evoluem para cristais cúbicos bem definidos apenas após o aquecimento e que a evolução morfológica observada foi de núcleos pequenos e irregulares a partículas cúbicas de maior definição. Além disso, a avaliação da adsorção de CO2 demonstrou que os núcleos da zeólita não possuem capacidade de adsorção, porém, com o aparecimento da estrutura zeolítica, já é possível realizar o processo de adsorção.

Referências

[1] PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REI, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. Chemical Reviews, v. 122, n. 24, p. 17647–17695, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140.

[2] LOBUS, N. V. et al. Carbon footprint reduction and climate change mitigation: a review of the approaches, technologies, and implementation challenges. Carbon, v. 9, n. 4, p. 120, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.3390/c9040120.

[3] SOO, X. Y. D. et al. Advancements in CO2 capture by absorption and adsorption: A comprehensive review. Journal of CO2 Utilization, v. 81, p. 102727, mar. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102727.

[4] FERREIRA, I. UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CO2: UMA REVISÃO DA LITERATURA. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2021.

[5] LUZ, A. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM, 1995.

[6] CONFALONIERI, G. et al. CO2 adsorption in nanosized RHO zeolites with different chemical compositions and crystallite sizes. Microporous and Mesoporous Materials, [S. l.], v. 306, p. 110394, jun. 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110394.

[7] JAWOR, A.; JEONG, B.-H.; HOEK, E. M. V. Synthesis, characterization, and ion-exchange properties of colloidal zeolite nanocrystals. Journal of Nanoparticle Research, [S. l.], v. 11, p. 1795-1803, jul. 2009. DOI: 10.1007/s11051-009-9688-9.

[8] WANG, W. et al. Synthesis and application of core-shell, hollow, yolk-shell multifunctional structure zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, [S. l.], v. 362, p. 112766, ago. 2023. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112766.

[9] ROZHKOVSKAYA, A.; KOTOV, A.; et al. Synthesis of LTA zeolite beads using alum sludge and fly ash. Journal of Hazardous Materials, 2021.

[10] PILAR, R.; MORAVKOVA, J.; et al. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: Factors governing crystal selection and polymorphism. Microporous and Mesoporous Materials, 2022.

[11] MEI, J.; WANG, X.; LIU, Z.; et al. A Brief Review on Solvent-Free Synthesis of Zeolites. Frontiers in Chemistry, 2021.

[12] ALTUNDAL, O. F.; et al. The Directing Role of Aluminum in the Synthesis of Zeolites. The Journal of Physical Chemistry C, 2023.

[13] CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous and Mesoporous Materials, Amsterdam, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, 2005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016.

[14] POUR, Z. A.; ALASSMY, Y. A..; SEBAKHY, K. O. Uma pesquisa sobre a síntese de zeólita e o processo de cristalização: mecanismo de nucleação e etapas de crescimento. Crystals, Basel, v. 13, n. 6, p. 959, 2023. DOI:https://doi.org/10.3390/cryst13060959.

[15] KIANFAR, E. Nanozeolites: synthesized, properties, applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, [S.l.], v. 91, p. 415–429, 2019. DOI: 10.1007/s10971-019-05012-4

[16] CHEONG, Y.; WONG, K.; OOI, B. S.; LING, T. C.; KHOERUNNISA, F.; NG, E. Effects of synthesis parameters on crystallization behavior of K-MER zeolite and its morphological properties on catalytic cyanoethylation reaction. Crystals, Basel, v. 10, n. 2, p. 64, 2020. DOI:https://doi.org/10.3390/cryst10020064.

[17] ZHANG, X.; MA, F.; WANG, C.; YANG, R. Influence of crystallization temperature on crystal size and morphology in the synthesis of zeolite NaX. Nanoscience and Nanotechnology Letters, v. 6, n. 11, nov. 2014.

[18] VALTCHEV, V. P.; TOSHEVA, L.; BOZHILOV, K. N. Synthesis of Zeolite Nanocrystals at Room Temperature. Langmuir, v. 21, n. 23, p. 10724–10729, 30 set. 2005.

[19] ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. Zeolite materials: recent discoveries and future prospects. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 1, n. 1, p. 107-117, fev. 1996.

Anexos



Tabela 1 - Nomenclatura das amostras.



Figura 19 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-100° em diferentes tempos de síntese.



Figura 18 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-80° em diferentes tempos de síntese.



Figura 17 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-60° em diferentes tempos de síntese.



Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita LTA padrão com magnitude de 20 mil vezes e 50 mil vezes.



Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-100°-1H com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-80° sintetizadas em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-80° sintetizada em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 12 - NL-4D.



Figura 11 - Difratograma da LTA Padrão



Figura 10 - Amostras com diluição do gel cristalizadas à 100°C.



Figura 9 - Amostras com diluição do gel cristalizadas à 80°C.



Figura 8 - Amostras com diluição do gel cristalizadas à 60°C.



Figura 7 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 100°C em diferentes tempos.



Figura 6 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 80°C em diferentes tempos.



Figura 5 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 60°C em diferentes tempos.



Figura 4 - Difratograma de Raios X da amostra NL-4D.



Figura 3 - Ilustração da fase 4 da síntese.



Figura 2 - Ilustração das fases 2 e 3 da síntese.



Figura 1 - Ilustração da primeira fase da metodologia de síntese.

CÓDIGO: ET1567

AUTOR: FERNANDA FREIRE SILVA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo do potencial de adsorção de CO_2 em zeolita LTA sintetizada a partir de um residuo industrial rico em SiO2

Resumo

A zeólita LTA é um aluminossilicato microporoso com alto potencial para captura de CO_2 . Sua síntese tradicional usa reagentes caros, mas este estudo propõe uma rota sustentável ao empregar resíduo industrial da LIASA, com ~96% de sílica amorfa, como fonte de silício. O resíduo foi calcinado a 900 °C/2h e usado no gel precursor, cristalizado hidro termicamente a 100 °C por 2 e 4 horas. Difratograma de raios X e Microscopia eletrônica de varredura confirmaram a formação da fase LTA com morfologia cúbica típica. A amostra de 2h apresentou maior adsorção de CO_2 (2,9 mmol/g) que a de 4h (2,2 mmol/g), possivelmente por gerar cristais menores, que favorecem a difusão do gás. Ambos os materiais mostraram desempenho próximo ao da LTA padrão (4,4 mmol/g). O resíduo calcinado mostrou-se precursor viável e econômico para adsorventes eficientes na mitigação de CO_2 .

Palavras-chave: zeolitas, adsorção, CO_2, residuo.

TITLE: Study of CO_2 adsorption potential on LTA zeolite synthesized from an SiO2-rich industrial waste

Abstract

LTA zeolite is a microporous aluminosilicate with high potential for CO_2 capture. While traditional synthesis relies on expensive reagents, this study proposes a sustainable route by using industrial waste from LIASA—containing ~96% amorphous silica—as the silicon source. The waste was calcined at 900 °C for 2 hours, incorporated into a precursor gel, and hydrothermally crystallized at 100 °C for 2 and 4 hours. X-ray diffraction and scanning electron microscopy confirmed the formation of the LTA phase with its characteristic cubic morphology. The 2-hour sample exhibited higher CO_2

adsorption (2.9 mmol/g) than the 4-hour sample (2.2 mmol/g), likely due to the formation of smaller crystals that facilitate gas diffusion. Both materials demonstrated performance comparable to that of standard LTA (4.4 mmol/g). The calcined waste proved to be a viable and cost-effective precursor for producing efficient adsorbents for CO_2 mitigation.

Keywords: zeolite, adsorption, CO_2, waste.

Introdução

O aquecimento global, impulsionado pelas emissões antrópicas de gases de efeito estufa (GEE) — com destaque para o CO_2 —, configura-se como um dos maiores desafios ambientais do século XXI (DIAS et al., 2026; BOER; LANGERAK; PESCARMONA, 2023; LONGE et al., 2025). O Painel intergovernamental sobre mudança no clima (IPCC) salienta a necessidade urgente de reduzir as emissões globais para limitar o aumento da temperatura do planeta (BOER; LANGERAK; PESCARMONA, 2023).

Nesse panorama, as tecnologias de Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono (CCUS) despontam como ferramentas fundamentais para mitigar as emissões dos grandes polos industriais (DIAS et al., 2026). A adsorção dispensa soluções corrosivas, demanda menor consumo energético de regeneração e utiliza adsorventes com elevada estabilidade físico-química. Dentre os materiais porosos relatados, as zeólitas destacam-se por aliarem excelentes propriedades de adsorção, alta estabilidade térmica e potencial reaproveitamento de resíduos em sua síntese (PERGHER; OLIVEIRA, 2018). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO4 e unidos por átomos de oxigênio compartilhados, originando microporos altamente ordenados. A razão Si/Al é um dos principais fatores reguladores de propriedades como estabilidade térmica, caráter hidrofílico e capacidade de troca catiônica (CRUZ; MELO; PERGHER, 2020).

O tamanho espacial do poro da zeólita LTA é muito próxima ao diâmetro cinético do CO_2 (3,30 Å), N2 (3,64 Å) e CH4 (3,80 Å), operando como mecanismo eficiente de peneiramento molecular (DIAS et al., 2026). Somado a isso, sua forte polaridade decorrente da elevada densidade de cátions compensadores de carga, propicia intensa interação eletrostática com o momento quadrupolar do CO_2 (DIAS et al., 2026; SILVA, A. et al., 2024). Essa seletividade é muitas vezes refinada pelo mecanismo de "porta giratória" (molecular trapdoor), onde os cátions nas janelas de poro atuam como porteiros químicos que se deslocam reversivelmente apenas em presença de gases fortemente polares como o CO_2 (DIAS et al., 2026; BOER; LANGERAK; PESCARMONA, 2023).

Apesar do elevado desempenho adsortivo das zeólitas sintéticas convencionais, sua produção comercial baseia-se no uso de reagentes e fontes de silício e alumínio de alta pureza (como a sílica Aerosil), elevando drasticamente o custo final e dificultando o escalonamento. Diversos subprodutos, como cinzas volantes de carvão mineral (CRUZ; MELO; PERGHER, 2020), resíduos de papel e resíduos de vidro (DIAS et al., 2026), têm sido propostos com sucesso na síntese de zeólitas de alta pureza.

Neste cenário, o processo industrial de fabricação de silício metálico para painéis fotovoltaicos gera um resíduo sólido pulverulento conhecido como pó de filtro, composto por cerca de 96% de SiO2 amorfo. Pela ausência de métodos viáveis de tratamento, esse passivo é rotineiramente descartado sem destinação nobre, configurando severo problema ambiental (NEVES, 2025). O reaproveitamento desse resíduo como fonte alternativa de silício em substituição total à sílica comercial Aerosil soluciona o descarte inadequado e barateia a obtenção de adsorventes microporosos (NEVES, 2025).

A viabilidade desse processo foi estabelecida no estudo pioneiro de Neves (2025), que otimizou a síntese hidrotérmica da zeólita LTA, substituindo completamente a Sílica Aerosil pelo ‘’pó de filtro’’ da empresa LIASA. O autor demonstrou que a calcinação a 900 °C por 2 horas remove voláteis e impurezas, conferindo elevada reatividade química em condições alcalinas e permitindo a dissolução e nucleação eficiente da estrutura LTA com tempos de cristalização sustentáveis.

O presente projeto é continuação direta do trabalho de Neves (2025). Enquanto a etapa preliminar focou na otimização dos parâmetros de síntese, este trabalho adentra à aplicação funcional dos materiais, analisando o comportamento adsortivo do resíduo e suas zeólitas, frent

Metodologia

2.1 Tratamento térmico do resíduo:

O material residual foi submetido a tratamento térmico prévio em forno tipo mufla, utilizando-se rampa de aquecimento de 10 °C·min^{-1} até a temperatura de 900 °C, por 2 horas (NEVES, 2025).

2.2 Síntese da zeólita LTA padrão:

O preparo da zeólita LTA padrão foi conduzido conforme as diretrizes da International Zeolite Association (IZA), partindo-se de insumos comerciais. A síntese foi planejada para produzir aproximadamente 60 g de gel precursor, volume suficiente para o enchimento de duas autoclaves de teflon com revestimento metálico.

Inicialmente, 3,143 g de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em 50,382 g de água deionizada, sob agitação magnética, até completa homogeneização. A solução alcalina resultante foi então fracionada em duas alíquotas, designadas V1 e V2. À fração V1, foram adicionados 2,4925 g de sílica Aerosil, mantendo-se o sistema sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente. Simultaneamente, à fração V2,

incorporaram-se 3,995 g de aluminato de sódio, com agitação contínua até a dissolução completa do sólido, o que ocorreu em aproximadamente 15 minutos.

Procedeu-se então à mistura das duas frações, vertendo-se V1 sobre V2, sob agitação ininterrupta por mais 30 minutos à temperatura ambiente. Esse gel foi transferido para as duas autoclaves de teflon revestidas com aço inoxidável, sendo submetido à cristalização hidrotérmica a 100 °C por um período de 4 horas. O produto sólido formado foi recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até que o pH do efluente atingisse valor inferior a 9, e finalmente seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

2.3 Síntese das zeólitas com resíduo LIASA:

Dissolveu-se 3,228 g de NaOH em 50,202 g de água destilada, dividindo a solução em duas partes iguais. Em uma, adicionou-se 2,614 g do resíduo tratado, agitando 30 minutos à 60 °C (NEVES, 2025). Na outra parte, foi adicionado 3,789 g de aluminato de sódio, mantendo agitação por 15 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a segunda solução foi adicionada à primeira, sem aquecimento, mantendo agitação por aproximadamente 10 minutos. Por fim, o produto foi filtrado, lavado com água destilada até pH < 9, e seco em estufa a 60°C por 24 horas.

2.4 Caracterizações:

A caracterização dos materiais sintetizados foi conduzida empregando-se diferentes técnicas analíticas, com a finalidade de avaliar a composição química, a estrutura cristalina, a morfologia superficial e a capacidade de adsorção de CO_2 dos produtos obtidos.

A determinação da composição elementar do resíduo utilizado como precursor na rota zeolítica foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX), utilizando-se o espectrômetro BRUKER S2 PUMA – SERIES II. As análises foram executadas com tubo de paládio (Pd), operando sob potência máxima de 50 W, tensão de até 50 kV e corrente máxima de 1 mA. O sistema é dotado de detector High Sense Silicon Drift Detector (High Sense SDD), o qual confere elevada sensibilidade e resolução espectral para a identificação dos elementos constituintes da amostra.

A investigação da estrutura cristalina foi realizada por difração de raios X (DRX), visando à identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. Os difratogramas foram coletados em equipamento Bruker modelo D2 Phaser, munido de detector Lynxeye e fonte de radiação CuKα (λ = 1,54 Å), com filtro de níquel, operando a 30 kV e 10 mA. As varreduras foram efetuadas na faixa angular de 2θ compreendida entre 3° e 50°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,1 s por passo. As fendas empregadas foram: divergente (0,6 mm) e central (1,0 mm).

A análise da morfologia superficial das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando-se o microscópio Tescan Mira 4, operado a 5 keV com detector de elétrons secundários (SE), em regime de alto vácuo. Previamente às análises, as amostras foram montadas em suportes metálicos com auxílio de fita de carbono condutora e submetidas à metalização com uma camada fina de ouro,

utilizando-se vaporizador Denton Vacuum modelo Desk V, sob tensão de 30 kV por 60 segundos, com o propósito de assegurar a condutividade elétrica necessária à obtenção de imagens com resolução adequada.

2.5 Ensaios de adsorção de CO_2:

Os dados de adsorção de CO2 foram obtidos na ASAP 2050 Micromeritics. Para as isotermas obtidas em temperaturas ambientes, numa temperatura de aproximadamente 23°C e com variação de pressão entre 5 mmHg e 7500 mmHg, em 0,200 g das amostras é realizado um pré-tratamento de aquecimento a 1 °C/min até 60 °C enquanto ocorria a formação de um vácuo a 10 mmHg/s de 760 mmHg até 10 mmHg. Após atingir a temperatura e a pressão desejada, é feita uma redução de pressão para 50 µmHg e permanece por 10 minutos. Logo após os 10 minutos, ocorre um aquecimento de 10 °C/min até 200 °C e permanece nessa temperatura por 10 horas. Após esse tratamento, o porta amostra é transferido para a porta de análise, o qual ainda passa por um alto vácuo de 5 µmHg por 1 hora antes de iniciar a análise. O processo de análise nessas condições ocorreu por variação de pressão à temperatura constante, onde são observadas 56 pressões de equilíbrio entre 5 mmHg e 7500 mmHg.

Resultados e Discussões

3.1. Caracterização e Desempenho Adsortivo do Resíduo Calcinado (RLC)

Antes de conduzir a síntese hidrotérmica da zeólita LTA, realizou-se a caracterização e a avaliação adsortiva do resíduo de partida para consolidar sua viabilidade como fonte alternativa de silício. A Fluorescência de Raios X (FRX) indicou que o resíduo calcinado da empresa LIASA é composto majoritariamente por dióxido de silício (SiO2), com teor de 96,64%, apresentando traços mínimos de impurezas inorgânicas como CaO, Fe2O3, MnO e K2O (NEVES, 2025). Essa elevada pureza em sílica é o principal fator que viabiliza a obtenção de fases zeolíticas puras com razão estequiométrica Si/Al próxima a 1, sem a necessidade de etapas dispendiosas de purificação química prévia (NEVES, 2025; SILVA, A. et al., 2024).

O perfil do difratograma de Raios X do pó de filtro in natura exibe um halo difuso largo centrado em $2\theta \approx 22–25°$, o qual se manteve no material calcinado a 900 °C por 2 horas, confirmando a natureza essencialmente amorfa do resíduo (NEVES, 2025). Na literatura de peneiras moleculares, a presença de uma fase silicosa amorfa pode ser um bom sinal para a síntese hidrotérmica de zeólitas, favorecendo a nucleação de novas fases cristalinas e dissolução das espécies utilizadas.

Figura 1. Difratogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado.

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciaram modificações morfológicas importantes induzidas pelo tratamento térmico (NEVES, 2025). O resíduo in natura exibe microesferas de superfície lisa e aglomeradas, em

diferentes tamanhos e formatos. Essa variedade de tamanho e morfologia é um fator que influencia na formação da fase LTA, como Derouane (et al., 1981) relata na literatura.

Figura 2: Microscopias do resíduo in natura.

O resíduo calcinado exibe a quebra parcial dessas esferas, com consequente aumento da rugosidade superficial e abertura de cavidades. Além disso, é perceptível o processo de uniformização dos tamanhos e tipos morfológicos (NEVES, 2025). Esse rearranjo físico aumenta a área de contato disponível para ocorrer a nucleação de fases como a LTA, além de expor melhor os sítios ativos (NEVES, 2025).

Figura 3. Microscopias do resíduo calcinado:

3.2. Caracterização da LTA padrão:

O difratograma de raios X da LTA padrão, apresenta os picos característicos da fase cristalina, em aproximadamente 2θ = 7,2°, 10,1°, 12,4° e 16,1, de acordo com a literatura (JCPDS 39-0222). O uso deste material foi importante para podermos comparar se o resíduo pode substituir em 100% a Sílica Aerosil e mesmo assim gerar a zeólita de interesse. Além disso, serviu como um dos parâmetros base para nosso estudo de adsorção de CO_2 nas zeólitas.

Figura 4. Difratograma da LTA padrão utilizada como referência.

As micrografias obtidas por MEV da zeólita LTA padrão revelaram cristais com contornos bem definidos e morfologia essencialmente cúbica, típica dessa estrutura zeolítica. Observa-se uma distribuição espacial homogênea das partículas, caracterizada por dimensões regulares e superfícies pouco rugosas, sugerindo alto grau de cristalinidade e um processo de nucleação e crescimento cristalino sob condições bem controladas. Essa configuração morfológica é classicamente associada à estrutura LTA, sendo amplamente documentada na literatura especializada, sendo atribuída à cristalização ordenada em meio fortemente alcalino, aliada à estequiometria adequada entre as espécies de silício e alumínio precursoras (LIU et al., 2019; SONG et al., 2021).

Figura 5. MEV da LTA padrão:

3.3. Caracterização das zeólitas LTA com resíduo calcinado:

Nos difratogramas de raios X das amostras de zeólita com resíduo LIASA produzidas em 2 e 4 horas de tratamento hidrotérmico, com etapa de dissolução aquecida (Figura 6) é possível observar que houve a formação da fase LTA desejada a partir das posições características dos picos no eixo 2θ (JCPDS 39-0222; NEVES, 2025). Pode-se inferir que a etapa de dissolução aquecida do resíduo, a 60°C, é imprescindível para uma liberação mais efetiva da sílica e alumina presentes (OLIVEIRA; et al., 2018).

Figura 6. Difratogramas da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:

As micrografias obtidas por MEV (Figura 7) evidenciaram uma boa morfologia dos materiais com resíduo, alinhando-se aos resultados do DRX. Os cristais formados possuem uma boa definição de superfícies e arestas, limpas e muito bem definidas,

sugerindo que os parâmetros da síntese foram adequados para promover um bom crescimento e nucleação. É possível atribuir o sucesso da calcinação do resíduo à redução de possíveis contaminantes orgânicos presentes, promovendo uma formação mais ordenada dos cristalitos (NEVES, 2025).

Ainda assim, é possível notar algumas irregularidades nos cristalitos em tempos muito prolongados de síntese, que podem estar associadas a reorganizações estruturais durante o crescimento. Essa lógica pode mensurar aproximadamente o fato de que tempos muito prolongados de síntese acabam diminuindo os valores de cristalinidade relativa dessas zeólitas, gerando gradualmente aglomerados de material que tendem a formar fase amorfa, como demonstrado e discutido por Neves (2025). Os tempos de 2 e 4 horas são, então, os mais promissores dentro dos parâmetros definidos.

Figura 7. Micrografias da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:

3.4. Estudo de adsorção de CO_2:

As isotermas obtidas para a zeólita LTA padrão e para as amostras sintetizadas a partir do pó de filtro da LIASA (Figura 8) exibiram um perfil característico de isotermas do Tipo I(a) conforme a classificação oficial da IUPAC (SILVA, A. et al., 2024). Este perfil é caracterizado por um consumo acentuado e íngreme de gás em pressões parciais extremamente baixas ($p/p0 < 0,1$), seguido por um patamar de saturação quase horizontal em pressões moderadas e altas (DIAS et al., 2026; SILVA, A. et al., 2024). Essa configuração comprova que a adsorção do CO_2 ocorre por preenchimento de microporos por força de monocamada, confirmando que a estrutura microporosa tridimensional da zeólita LTA foi plenamente desenvolvida e mantida ativa nos adsorventes derivados do resíduo (DIAS et al., 2026).

Figura 8. Isotermas de adsorção de CO_2:

As capacidades máximas experimentais de adsorção de CO_2 em regime de equilíbrio físico sob alta pressão foram as seguintes:

- Zeólita LTA Padrão: ~4,4 mmol/g.

- Amostra LTA.RLC 2H: ~2,9 mmol/g.

- Amostra LTA.RLC 4H: ~2,2 mmol/g.

Enquanto o resíduo amorfo exibe uma capacidade de captura insignificante devido à sua baixa área superficial e ausência de sítios polares ativos, as amostras LTA.RLC atingiram desempenhos satisfatórios, correspondendo a frações expressivas da capacidade da zeólita padrão de alta pureza.

A análise comparativa sistemática entre as zeólitas ambientalmente amigáveis revela um comportamento físico-químico intrigante e aparentemente contraditório: a amostra cristalizada em apenas 2 horas exibiu uma capacidade adsortiva significativamente superior (2,9 mmol/g) em relação à amostra sintetizada em 4 horas (2,2 mmol/g), invertendo a lógica de que uma maior cristalinidade relativa levaria necessariamente a um melhor desempenho.

Esse fenômeno paradoxal é justificado de forma consistente pelas restrições difusionais em microporos e pelas alterações morfológicas evidenciadas pelas micrografias de MEV.

A amostra de 2 horas (LTA.RLC 2H) apresenta cristais com dimensões médias reduzidas e faces limpas. Cristais de menores dimensões oferecem uma área específica superior e, crucialmente, reduzem de forma drástica o comprimento do caminho difusional intracristalino que as moléculas gasosas precisam percorrer (DIAS et al., 2026). Consequentemente, as moléculas de CO_2 adentram e saturam com maior facilidade e rapidez as supercavidades alfa (gaiolas de ~11,4 Å) acessadas pelas janelas de 8 membros (8MR, abertura de ~4,1 Å) (DIAS et al., 2026; NEVES, 2025).

Em contrapartida, nas amostras de 4 horas (LTA.RLC 4H), o prolongamento do tratamento hidrotérmico resultou no crescimento excessivo dos cubos cristalinos, podendo ter aumentado a distância de difusão intracristalina. Adicionalmente, as imagens de MEV revelaram o início de aglomeração interfacial de partículas amorfas ou semicristalinas sobre as superfícies externas dos cubos na amostra de 4 horas (NEVES, 2025). Esse acúmulo de material pode bloquear fisicamente as aberturas das janelas de poro (fenômeno conhecido na literatura como pore-mouth blocking), obstruindo a entrada de CO_2 e retardando severamente a cinética de transporte de massa (SUN et al., 2025).

Sendo uma zeólita com baixa razão Si/Al (igual a 1), a LTA possui a máxima densidade de alumínio permitida pela regra de Löwenstein, o que gera uma elevada concentração de cargas negativas na rede aluminossilicatada compensadas por uma grande quantidade de cátions externoa de sódio (Na^+) (DIAS et al., 2026; NEVES, 2025). Estes cátions móveis geram um campo eletrostático interno fortíssimo que interage de forma altamente favorável com o momento quadrupolar do CO_2 ($13{,}4 \times 10^{-40}$ C·m²), propiciando a retenção seletiva das moléculas polares em relação a gases apolares ou de menor polarizabilidade, como o N_2 (DIAS et al., 2026).

Quando as moléculas de CO_2 aproximam-se dessas janelas de poro, a sua forte indução de cargas e interação eletrostática com o Na^+ induz um deslocamento dinâmico e reversível desse cátion de sódio para fora do plano do anel de 8 oxigênios (SUN et al., 2025; DIAS et al., 2026). Esse movimento temporário abre a fenda de entrada e permite que o CO_2 polar passe livremente para ser adsorvido no interior das supercavidades, fechando-se em seguida (SUN et al., 2025; DIAS et al., 2026). A produção de cristais menores na amostra de 2 horas potencializa a eficiência desse mecanismo dinâmico, uma vez que as menores restrições estáticas periféricas facilitam a mobilidade localizada dos cátions de sódio (SUN et al., 2025).

Ao comparar o desempenho obtido com trabalhos presentes na literatura voltados ao mesmo tema, valida-se a excelente eficiência dos materiais sintetizados. Aryandson da Silva et al. (2024) investigaram zeólitas LTA obtidas a partir de sílica fume industrial (também cedida pela empresa LIASA) e registraram capacidades adsortivas de CO_2 de 1,98 mmol/g em pressão atmosférica (101,33 kPa) e de 2,68 mmol/g sob alta pressão (1000 kPa) para a sua amostra sódica (NaA-LI) (SILVA, A. et al., 2024). O fato de a amostra LTA.RLC 2H deste trabalho ter atingido 2,9 mmol/g sob condições similares de ensaio confirma o êxito do método de síntese com pré-tratamento térmico e dissolução controlada a 60 °C do pó de filtro. O desempenho também se aproxima de

alternativas como as zeólitas sintetizadas a partir de areia de praia (ZAM 1h) descritas por Clenildo de Longe et al. (2025), cuja capacidade máxima foi de 4,83 mmol/g a 1000 kPa (LONGE et al., 2025).

A consolidação de materiais adsorventes eficientes a partir do pó de filtro da LIASA fecha a proposta de simbiose industrial e economia circular iniciada na etapa de síntese de Neves (2025). Para além disso, deve-se destacar que esse subproduto é gerado em quantidades extraordinariamente grandes (NEVES, 2025). Devido à rampa de transição energética global e à crescente demanda por silício para painéis fotovoltaicos, esse pó ultrafino acumula-se diariamente nos sistemas de exaustão das indústrias de refino (NEVES, 2025). Pelo seu diâmetro de partícula extremamente reduzido (frequentemente na escala submicrométrica), este resíduo atua como um passivo ambiental de altíssima periculosidade, cujo manuseio, transporte e estocagem são complexos devido aos riscos de dispersão atmosférica e poluição por inalação, sendo historicamente inutilizado ou destinado apenas a aplicações de baixo valor agregado, como aditivos inertes em cimentos de construção civil (NEVES, 2025).

Conclusão

Os resultados consolidados neste relatório anual de atividades demonstram o pleno êxito técnico, ambiental e científico do aproveitamento do pó de filtro industrial rico em sílica amorfa (SiO2), proveniente do processo de refino de silício metálico da empresa LIASA, como precursor sustentável de baixo custo para a síntese eco-friendly de zeólitas de tipologia estrutural LTA aplicadas na captura de dióxido de carbono (NEVES, 2025).

A caracterização dos materiais de partida e dos produtos revelou que a rota otimizada com tratamento térmico de calcinação do resíduo (900 °C/2h) e etapa de dissolução ácida controlada a 60 °C por 30 minutos (rota 30M60G) foi capaz de neutralizar possíveis contaminantes orgânicos e potencializar a reatividade química da sílica (NEVES, 2025). Esse procedimento propiciou a dissolução e nucleação homogêneas das fases, permitindo a substituição em 100% da sílica comercial Aerosil e resultando na formação de zeólitas de alta qualidade estrutural e morfologia (cúbica bem definida) em tempos altamente sustentáveis de cristalização (2h e 4h).

Os ensaios de adsorção evidenciaram o excelente potencial de captura de CO_2 dos materiais sintetizados a partir do resíduo industrial, alcançando capacidades de 2,9 mmol/g (amostra de 2h) e 2,2 mmol/g (amostra de 4h), valores comercialmente competitivos e próximos ao da LTA comercial padrão (4,4 mmol/g), ainda mais se levarmos em conta a substituição integral da sílica comercial.

Embora a zeólita LTA_RLC30M60G 4H tenha apresentado o maior grau de ordenamento de longo alcance, com cristalinidade relativa 31% superior ao padrão comercial, ela exibiu uma capacidade adsortiva inferior (2,2 mmol/g) em comparação com a amostra LTA_RLC30M60G 2H (2,9 mmol/g, com cristalinidade 15% acima do padrão).

Acredita-se que esse comportamento pode ser explicado por fatores difusionais e morfológicos: tempos de cristalização menores (2h) limitam o crescimento excessivo dos cristais cúbicos, gerando partículas de menores dimensões que encurtam consideravelmente o caminho difusional das moléculas gasosas. Esse fator, somado à ausência de bloqueios de poro, otimiza o mecanismo de "porta giratória" (molecular trapdoor) dos cátions Na+ localizados nas janelas de 8 membros (8MR), facilitando o transporte de massa e a saturação das supercavidades alfa (DIAS et al., 2026; SUN et al., 2025). Por outro lado, o tempo estendido de 4 horas pode ter promovido o crescimento excessivo dos cubos e o surgimento de aglomerados superficiais particulados (pore-mouth blocking) visíveis nas imagens de MEV, impondo severas resistências cinéticas que restringiram o preenchimento microporoso completo (NEVES, 2025; SUN et al., 2025).

Sob a ótica do escalonamento de processos (scale-up) e da viabilidade industrial, LTA.RLC 2H destaca-se como a amostra mais promissora.

Referências

BOER, Dina G.; LANGERAK, Jort; PESCARMONA, Paolo P. Zeolites as Selective Adsorbents for CO2 Separation. ACS Applied Energy Materials, v. 6, n. 5, p. 2634-2656, 2023.

CRUZ, Thiago J. T.; MELO, Mariele I. S.; PERGHER, Sibele Berenice Castellã. Optimization of Parameters and Methodology for the Synthesis of LTA-Type Zeolite Using Light Coal Ash. Applied Sciences, v. 10, n. 20, p. 7332, 2020.

DEROUANE, E. G. et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I: physico-chemical properties of precursors and intermediates. Applied Catalysis, v. 1, n. 3–4, p. 201–224, jul. 1981.

DIAS, Eduardo Antonio Pinto et al. CO2 adsorption by zeolites: State-of-Art, techniques and emerging trends. Microporous and Mesoporous Materials, v. 400, p. 113904, 2026.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION – IZA. Atlas of Zeolite Framework Types. 2022. Disponível em: https://www.iza-structure.org/databases/. Acesso em: 27 ago. 2026.

ISLAM, Md. Rashidul; NAIDU, Ravi; BISWAS, Bhabananda. CFA-derived synthetic zeolite (Na P1) for sustainable environmental protection: CO2 capture and upcycling. ACS Sustainable Resource Management, v. 1, n. 4, p. 799-808, 2024.

KHAN, Fahim et al. Zeolite types reported in the literature on CO2 adsorption capacity: status and gaps. Separation and Purification Technology, v. 378, p. 134596, 2025.

LIU, J. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of zeolite LTA using different silicon sources. Microporous and Mesoporous Materials, v. 280, p. 85–93, 2019.

LONGE, Clenildo de et al. Synthesis of LTA Zeolite from Beach Sand: A Solution for CO2 Capture. Coatings, v. 15, n. 3, p. 334, 2025.

NEVES, Mikael Breno Gomes. Economia circular na indústria de placas solares: zeólita LTA obtida de resíduo rico em SiO2. 2025. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) – CCET, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2025.

OLIVEIRA, Manuela Silva Martins; NASCIMENTO, Rubens Maribondo; PERGHER, Sibele Berenice Castellã. Síntese do Material Zeolítico LPM-12 de Tipologia EDI a partir do resíduo sílico aluminoso gerado na extração do Lítio do Espodumênio. PERSPECTIVA, Erechim, v. 42, n. 159, p. 119-126, set. 2018.

SILVA, Aryandson da et al. Synthesis and Cation Exchange of LTA Zeolites Synthesized from Different Silicon Sources Applied in CO2 Adsorption. Coatings, v. 14, n. 6, p. 680, 2024.

SONG, J. et al. Effect of alkali composition on crystallization and morphology of LTA zeolite synthesized from various silica sources. Ceramics International, v. 47, p. 32148–32156, 2021.

SUN, Mingzhe et al. Revisit the molecular sieving mechanism in LTA zeolites: does size really matter? Adsorption, v. 31, p. 59, 2025.

Anexos



Figura 1. Difratogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado.



Figura 2: Microscopias do resíduo in natura



Figura 3. Microscopias do resíduo calcinado:



Figura 4. Difratograma da LTA padrão utilizada como referência



Figura 5. MEV da LTA padrão:



Figura 6. Difratogramas da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:



Figura 7. Micrografias da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:



Figura 8. Isotermas de adsorção de CO_2:

CÓDIGO: ET1577

AUTOR: ALAN FELIPE LUCENA DE MEDEIROS

ORIENTADOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

TÍTULO: Método para análise avançada e diagnósticos associado à análise de determinação de TOG em água produzida

Resumo

Este trabalho apresenta uma avaliação comparativa entre a espectroscopia NIR de imagem e a espectroscopia UV-Vis na determinação do teor de óleos e graxas (TOG) em amostras preparadas com petróleo leve diluído em ciclohexano. Foram utilizadas soluções com concentrações de 0 a 500 ppm, analisadas por NIR de imagem e UV-Vis, com aplicação de métodos quimiométricos, especialmente PLS e DD-SIMCA. Para as imagens NIR, foram extraídas variáveis dos canais RGB e HSV e construídos modelos de regressão e classificação. O modelo PLS-NIR apresentou bom ajuste na calibração (R^2 = 0,972), porém baixa robustez na validação cruzada (R^2CV = -0,985; RMSECV = 47,2246), indicando possível sobreajuste devido ao número reduzido de amostras e à elevada quantidade de variáveis. Em contraste, o modelo PLS-UV-Vis apresentou melhor desempenho quantitativo, com R^2 = 0,990, R^2CV = 0,967, Q^2test = 0,979 e RMSEP = 4,5719. O DD-SIMCA também demonstrou potencial para classificação das amostras. Assim, o UV-Vis mostrou-se mais adequado para a quantificação de TOG, enquanto o NIR de imagem apresentou potencial como ferramenta complementar para triagem, diagnóstico e monitoramento rápido.

Palavras-chave: NIR de imagem; UV-Vis; TOG; petróleo; quimiometria; água produzida.

TITLE: Method for advanced analysis and diagnostics associated with the determination of TOG in produced water

Abstract

This study presents a comparative evaluation of NIR imaging spectroscopy and UV-Vis spectroscopy for determining total oil and grease (TOG) content in samples prepared using light crude oil diluted in cyclohexane. Solutions with concentrations ranging from 0 to 500 ppm were analyzed using both techniques, applying chemometric methods—specifically PLS and DD-SIMCA. For the NIR images, variables were extracted from RGB and HSV channels to construct regression and classification models. The PLS-NIR model showed a good fit during calibration (R^2 = 0.972) but poor robustness during cross-validation (R^2CV = -0.985; RMSECV = 47.2246), indicating potential overfitting

due to the small sample size and the large number of variables. In contrast, the PLS-UV-Vis model demonstrated superior quantitative performance, with $R^2 = 0.990$, $R^2CV = 0.967$, $Q^2test = 0.979$, and RMSEP = 4.5719. DD-SIMCA also showed potential for sample classification. Thus, UV-Vis proved more suitable for TOG quantification, while NIR imaging demonstrated potential as a complementary tool for screening, diagnosis, and rapid monitoring.

Keywords: NIR imaging; UV-Vis; TOG; petroleum; chemometrics; produced water.

Introdução

Introdução

A exploração e produção de petróleo geram, além do óleo e do gás natural, grandes volumes de água produzida, considerada um dos principais efluentes da indústria petrolífera. Essa matriz apresenta elevada complexidade físico-química e pode conter sais dissolvidos, óleo disperso, compostos orgânicos, sólidos suspensos, aditivos químicos e diferentes espécies inorgânicas. Por isso, a água produzida representa um importante desafio ambiental e operacional, exigindo métodos eficientes de tratamento, monitoramento e controle da qualidade antes do descarte, reinjeção ou reaproveitamento (HANSA MUVEL *et al.*, 2025).

Entre os principais parâmetros de controle destaca-se o Teor de Óleos e Graxas (TOG), diretamente relacionado à presença de hidrocarbonetos livres, dispersos ou emulsificados na fase aquosa. Sua determinação é fundamental para avaliar a eficiência da separação óleo/água, acompanhar a estabilidade de emulsões e verificar o atendimento aos limites da legislação ambiental. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 393/2007 estabelece critérios para o descarte de água produzida em plataformas marítimas e define valores máximos permitidos para óleos e graxas. Assim, a quantificação adequada do TOG é essencial para o controle ambiental da atividade petrolífera (CONAMA, 2007).

Nesse contexto, a espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) destaca-se como técnica analítica baseada na absorção de radiação eletromagnética, aproximadamente entre 200 e 800 nm. A intensidade da absorção relaciona-se à concentração da substância analisada, conforme a Lei de Beer-Lambert, permitindo aplicações qualitativas e quantitativas (DE PAULO et al., 2026). Na indústria do petróleo, a técnica pode ser empregada na determinação de TOG, pois diversos compostos presentes no petróleo absorvem radiação no ultravioleta (DA CUNHA et al., 2026). Associada à quimiometria, especialmente à Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), possibilita estimar concentrações de óleo de maneira rápida e com menor consumo de reagentes, além de apresentar baixo custo operacional, facilidade de automação e potencial para monitoramento ambiental e controle da qualidade da água produzida (DA CUNHA *et al*., 2024; FIRMINO, 2025).

Entretanto, a determinação de TOG em água produzid"a é dificultada pela complexidade da matriz. Elevada salinidade, diferentes tamanhos de gotículas de óleo, turbidez e emulsões estáveis podem interferir nas análises. Métodos tradicionais,

incluindo extração por solvente e determinação gravimétrica ou espectroscópica, podem exigir maior tempo de análise, consumo de reagentes, etapas manuais de preparo e geração de resíduos químicos. Essas limitações reforçam a necessidade de metodologias alternativas mais rápidas, sensíveis e adequadas às estratégias modernas de monitoramento (DEY; SANTRA; GHOSH, 2026).

Entre as abordagens promissoras estão as técnicas ópticas associadas à análise multivariada. A imagem no infravermelho próximo (NIR de imagem) destaca-se por combinar informações espectrais e espaciais da amostra, permitindo avaliar a distribuição dos sinais relacionados à presença de óleo, água e possíveis heterogeneidades da matriz (POWER et al., 2023). Quando integrada a métodos quimiométricos, essa abordagem pode contribuir para modelos de calibração, classificação e diagnóstico, favorecendo a identificação de padrões associados ao teor de óleo (LECHEVALLIER *et al.*, 2024).

Dessa forma, a inovação deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma abordagem de análise avançada para a determinação de TOG, utilizando o NIR de imagem como ferramenta analítica e diagnóstica. A proposta busca ampliar a capacidade de monitoramento da água produzida, reduzir a dependência de métodos convencionais e possibilitar uma avaliação mais rápida, informativa e potencialmente aplicável a estratégias de controle e monitoramento da indústria petrolífera.

Metodologia

Preparo das amostra

As amostras foram preparadas a partir da diluição de petróleo leve (Grau API °36) em ciclohexano, com o objetivo de obter soluções com diferentes concentrações conhecidas de óleo, expressas em ppm. O ciclo-hexano foi utilizado como solvente orgânico devido à sua capacidade de solubilizar frações apolares do petróleo, permitindo a formação de soluções para análise.

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de petróleo leve em ciclohexano na concentração de 1000 ppm. A partir dessa solução, foram preparadas soluções analíticas em diferentes concentrações de TOG, variando de 0 a 500 ppm, conforme apresentado na Tabela. As concentrações de 10, 20, 60 e 100 ppm foram preparadas em duplicata para avaliação da repetibilidade das respostas analíticas.

As soluções de diferentes concentrações de TOG foram preparadas por diluição da solução estoque de petróleo leve em ciclohexano, utilizando-se a relação C1V1=C2V2, em que C1 e V1 representam a concentração e o volume da solução estoque, e C2 e V2, a concentração desejada e o volume final da solução, respectivamente.

Após o cálculo do volume necessário da solução estoque, a alíquota foi transferida para o recipiente volumétrico adequado, e o volume final foi completado com ciclohexano. Em seguida, cada solução foi homogeneizada para garantir a distribuição uniforme do petróleo no solvente. A amostra de 0 ppm foi preparada utilizando apenas ciclohexano, sendo empregada como branco analítico. Todas as amostras foram acondicionadas em

frascos limpos, secos e devidamente identificados com sua respectiva concentração. Esse cuidado foi necessário para evitar contaminações, perdas por evaporação do solvente e variações na concentração das soluções.

As amostras preparadas foram utilizadas nas análises de NIR de imagem e UV-vis, permitindo avaliar as respostas espectrais associadas às diferentes concentrações de petróleo leve em ciclohexano. Dessa forma, o conjunto de soluções possibilitou a construção de uma base analítica para o desenvolvimento de métodos avançados de determinação e diagnóstico associados ao TOG.

Processamento das Imagens

Após o preparo, as amostras foram submetidas à aquisição de imagens na região do infravermelho próximo (NIR) ilustrada na Figura 3. Para minimizar interferências externas e garantir a reprodutibilidade, o sistema de aquisição foi mantido fixo durante todos os ensaios. O sensor foi posicionado verticalmente sobre o béquer, mantendo a iluminação e a geometria experimental padronizadas. Os parâmetros dimensionais do arranjo experimental estão detalhados na Tabela 2.

As imagens obtidas foram processadas no MATLAB com auxílio da interface gráfica IMAGENS_GUI (FERNANDES *et al.*, 2016). Em cada imagem, uma região de interesse (ROI) foi delimitada manualmente em formato elíptico, evitando-se bordas, reflexos e regiões visualmente não representativas.

A partir do ROI, foram selecionados os pixels utilizados para obtenção do histograma dos canais GS, RGB e HSV. O histograma da Figura 5, representa a distribuição das intensidades dos pixels nos diferentes canais de cor.

Observa-se que os canais não apresentam a mesma intensidade de resposta, indicando que cada componente da imagem contribui de forma diferente para a caracterização das amostras. Os canais relacionados ao espaço HSV, principalmente H e S, apresentaram regiões de maior intensidade, sugerindo maior sensibilidade às variações de tonalidade e saturação das imagens.

Esse resultado demonstra que as imagens NIR tratadas como dados digitais carregam informações multivariadas relevantes, permitindo sua utilização como matriz de entrada para modelos de regressão e classificação. No entanto, a alta quantidade de variáveis extraídas dos canais também pode aumentar o risco de sobreajuste, especialmente quando o número de amostras é reduzido.

Coleta de Dados

Os dados obtidos por NIR foram organizados na matriz X, enquanto os valores conhecidos de óleos e graxas totais (TOG) foram utilizados para formar a matriz de respostas Y. A resposta obtida no NIR está relacionada principalmente à interação da radiação com as ligações C–H presentes nos hidrocarbonetos (DA CUNHA, *et al*., 2024). Entretanto, fatores como concentração da amostra, homogeneidade, espalhamento da luz e reflexos também podem influenciar o sinal obtido.

Embora as amostras tenham sido preparadas utilizando petróleo leve em ciclohexano. A

metodologia foi desenvolvida visando sua aplicação futura na análise de TOG em matrizes mais complexas, como a água produzida, que pode conter óleo disperso, sais, sólidos, compostos orgânicos e emulsões.

Métodos Quimiométricos Aplicados

Para tratamento e interpretação dos dados foram empregados métodos quimiométricos de regressão e classificação. A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi utilizada para estabelecer uma relação quantitativa entre os dados instrumentais e as concentrações de TOG, enquanto o método DD-SIMCA foi empregado para classificação das amostras de acordo com a classe de interesse definida (GELADI; KOWALSKI, 1986)

PLS

A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi utilizada para relacionar a matriz instrumental (X) às concentrações de TOG (Y) por meio de variáveis latentes (LIMA; MORAIS; NEVES, 2024). O número de variáveis latentes foi definido por validação cruzada, buscando equilíbrio entre ajuste e capacidade de predição. O modelo foi avaliado pelos parâmetros RMSEC, RMSECV, RMSEP e R^2 (Wold *et al*., 2001). Menores erros e R^2 próximo de 1 indicam melhor desempenho (Takahama *et al*., 2015).

DD-SIMCA

O DD-SIMCA (Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy) foi aplicado à classificação das amostras por meio de uma abordagem de uma classe (one-class classification), avaliando sua compatibilidade com a classe-alvo (KUCHERYAVSKIY; RODIONOVA; POMERANTSEV, 2024). No estudo, o método foi utilizado para classificar as amostras segundo o critério de concentração de TOG (RODIONIONOVA; POMERANTSEV, 2023).

Resultados e Discussões

Resultados e Discussão

Modelo PLS aplicado NIR de Imagem - RGB

O modelo PLS construído com os dados RGB das imagens NIR utilizou 14 amostras de calibração e 768 variáveis. O modelo foi ajustado com centralização na média, 5 variáveis latentes e apresentou 84% de variância explicada em X. Na etapa de calibração, obteve-se R^2 igual a 0,972 e RMSE de 5,6091, indicando boa correlação aparente entre os valores experimentais e calculados.

Apesar do bom ajuste em calibração, o modelo apresentou R^2CV igual a -0,985 e RMSECV de 47,2246. Esses valores indicam baixa capacidade de validação cruzada e sugerem que o modelo não apresentou robustez suficiente nessa etapa. Portanto, embora o ajuste de calibração tenha sido elevado, os resultados de validação indicam possível sobreajuste, provavelmente relacionado ao pequeno número de amostras frente ao grande número de variáveis utilizadas no modelo.

Conforme apresentado na Tabela 3, os resultados da validação cruzada evidenciam desempenho insatisfatório do modelo PLS. O valor negativo de R^2CV, associado ao elevado RMSECV, indica baixa capacidade de generalização para novas amostras. Esse comportamento sugere a ocorrência de sobreajuste, possivelmente devido ao número reduzido de amostras em relação à elevada quantidade de variáveis utilizadas na construção do modelo. Na Figura 6, o gráfico experimental versus calculado para o PLS NIR-RGB, observa-se que grande parte das amostras de calibração ficou próxima à reta de referência.

Esse comportamento confirma que o modelo conseguiu ajustar a tendência geral dos dados. Entretanto, alguns pontos apresentaram desvios em relação à reta, principalmente em faixas intermediárias de concentração, indicando que o modelo ainda não descreve todas as amostras com a mesma precisão.

Predição externa do modelo PLS NIR-RGB

Na etapa de predição externa, o modelo apresentou Q^2 test de 0,752 e RMSEP de 16,6984. Esses resultados mostram que o modelo possui alguma capacidade preditiva, pois o Q^2 foi positivo e relativamente elevado. No entanto, o RMSEP ainda é considerado alto quando comparado ao erro obtido para o modelo UV-Vis, indicando menor precisão quantitativa das imagens NIR-RGB para estimativa de TOG.

Na Figura 8, o gráfico contendo calibração e predição, as amostras de calibração aparecem mais próximas da reta ideal, enquanto algumas amostras de predição apresentam maior afastamento. Observa-se que determinadas amostras externas foram superestimadas ou subestimadas pelo modelo, especialmente em concentrações intermediárias e elevadas.

Assim, o modelo NIR-RGB pode ser considerado promissor para triagem ou diagnóstico preliminar, mas ainda necessita de otimização para uso quantitativo mais confiável.

DD-SIMCA aplicado NIR- Imagem

O modelo DD-SIMCA para as imagens NIR foi construído utilizando 3 variáveis latentes, com $\alpha = 0,05$, $\gamma = 0,01$, dados centralizados na média e método clássico. No gráfico de aceitação do conjunto de treinamento, observa-se que as amostras ficaram dentro da região de aceitação do modelo, indicando que a classe de calibração foi descrita adequadamente.

Para o conjunto de predição, a amostra apresentada permaneceu dentro da região de aceitação, sugerindo que o modelo foi capaz de reconhecer essa amostra como pertencente à classe modelada. Esse comportamento indica potencial do DD-SIMCA para classificação das amostras com base nos dados de imagem.

Para a avaliação do modelo DD-SIMCA, os limites de aceitação estatística foram estabelecidos para a classe de treinamento. O modelo apresentou uma sensibilidade de 100% tanto na etapa de calibração (Training set - Xcal) quanto na validação externa (New set - Xpred), reconhecendo corretamente todas as amostras pertencentes à classe de interesse. Em relação ao conjunto de amostras do grupo RGB, observa-se que a

maioria (8 das 10 amostras) posicionou-se fora da curva limite de aceitação. Assumindo o grupo RGB como uma classe distinta ou potencialmente interferente, o modelo obteve uma especificidade de 80%, demonstrando adequada capacidade de rejeição. Contudo, caso essas amostras devessem ser enquadradas na mesma classe de treinamento, tal comportamento apontaria para uma limitação de generalização, evidenciando a necessidade de expandir a variabilidade do conjunto de calibração.

Análise dos espectros UV-Vis

Como técnica comparativa, utilizou-se a espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Os espectros brutos de varredura demonstraram um aumento progressivo da absorbância proporcional ao incremento da concentração de petróleo leve em ciclohexano. As bandas de absorção mais intensas concentraram-se na região do ultravioleta, com máxima resposta em comprimentos de onda inferiores a 300 nm. Tal perfil espectral é característico da presença de hidrocarbonetos e compostos aromáticos constituintes do petróleo, os quais apresentam forte absorção nessa faixa espectral.

Após a aplicação do pré-processamento, observou-se uma significativa redução do ruído e melhoria na resolução do sinal espectral. A proporcionalidade entre a absorbância e a concentração das amostras foi preservada, confirmando que a etapa de tratamento dos dados manteve a informação analítica relevante. Desse modo, o conjunto de dados UV-Vis apresentou uma estrutura espectral otimizada para a posterior construção dos modelos quantitativos de teor de óleos e graxas (TOG).

PLS UV-Vis

A Figura 14, o gráfico do PLS UV-Vis com 4 variáveis latentes apresentou boa aproximação dos pontos em relação à reta ideal, evidenciando forte relação entre os valores experimentais e os valores calculados. A baixa dispersão dos pontos indica que o UV-Vis apresentou melhor desempenho quantitativo em comparação ao modelo baseado em imagens RGB.

Modelo PLS aplicado aos dados UV-Vis

O modelo PLS construído com os dados UV-Vis utilizou 4 variáveis latentes, centralização na média e apresentou 100% de variância explicada em X. Os resultados estatísticos foram superiores aos observados para o modelo NIR-RGB, com R^2 igual a 0,990, RMSE de 3,1879, R^2CV de 0,967, RMSECV de 5,7531, Q^2 test de 0,979 e RMSEP de 4,5719. Esses valores indicam excelente ajuste, boa validação cruzada e elevada capacidade de predição externa. O baixo RMSEP mostra que o modelo UV-Vis apresentou maior precisão quantitativa para estimativa de TOG quando comparado ao modelo baseado em imagens NIR-RGB.

No gráfico experimental versus calculado do PLS UV-Vis, os pontos ficaram próximos à reta ideal, tanto para calibração quanto para predição. A baixa dispersão dos pontos confirma a melhor estabilidade do modelo e demonstra que os espectros UV-Vis apresentaram relação mais direta com a concentração de petróleo leve nas amostras.

DD-SIMCA aplicado aos dados UV-Vis

O gráfico de aceitação do DD-SIMCA aplicado aos dados UV-Vis mostra que as amostras de treinamento ficaram dentro da região de aceitação do modelo. Esse resultado indica que o modelo foi capaz de reconhecer adequadamente a classe utilizada na calibração. A organização dos pontos dentro dos limites estatísticos sugere uma boa descrição multivariada da classe.

No entanto, como o relatório não apresenta de forma completa os parâmetros finais de sensibilidade, especificidade e eficiência para esse modelo, a avaliação classificatória deve ser apresentada com cautela. Assim, é possível afirmar que o DD-SIMCA apresentou boa resposta para o conjunto de treinamento, mas a confirmação da capacidade de classificação externa depende da inclusão dos resultados do conjunto de predição.

Comparação geral entre NIR-imagens e UV-Vis

De forma geral, os resultados mostram que as imagens NIR-RGB apresentam potencial para estimativa e classificação de amostras contendo petróleo leve, principalmente como ferramenta rápida de triagem. No entanto, o modelo apresentou limitação importante na validação cruzada, com R^2CV negativo e RMSECV elevado, indicando baixa robustez para aplicação quantitativa direta.

Por outro lado, o modelo UV-Vis apresentou desempenho superior, com maiores valores de R^2, R^2CV e Q^2 test, além de menores erros de calibração, validação cruzada e predição. Portanto, dentro do conjunto de dados avaliado, o UV-Vis mostrou-se mais adequado para a quantificação de TOG, enquanto o NIR-imagens pode ser explorado como ferramenta complementar de diagnóstico, classificação ou monitoramento rápido.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com Wang no seu estudo sobre teor de óleo em água de produção usando espectroscopia UV e modelos de aprendizado de máquina , que demonstraram o potencial da espectroscopia UV associada a modelos de aprendizado de máquina para a determinação quantitativa do teor de óleo em águas residuárias de campos petrolíferos. Os autores observaram que a utilização das informações espectrais permitiu estabelecer uma relação eficiente entre os espectros UV e o teor de óleo das amostras. (Wang *et al*. 2023)

De forma semelhante, no presente estudo, o modelo UV-Vis apresentou desempenho superior ao NIR-RGB, com maiores valores de R^2, R^2CV e Q^2test e menores erros de calibração, validação cruzada e predição. Esse comportamento indica maior capacidade do UV-Vis em representar as variações do TOG e fornecer resultados quantitativos mais consistentes. Por outro lado, o desempenho inferior das imagens NIR-RGB, especialmente devido ao R^2CV negativo e ao maior RMSECV, indica menor robustez para a quantificação direta. Assim, os resultados sugerem que o UV-Vis é mais adequado para a determinação quantitativa do TOG, enquanto o NIR-RGB pode ser utilizado como ferramenta complementar para triagem, classificação e monitoramento rápido das amostras.

O modelo NIR -Imagens apresentaram bom ajuste em calibração, mas baixa robustez na validação cruzada. O UV-vis apresentou melhor desempenho quantitativo e maior capacidade preditiva.

Assim, os resultados indicam que o UV-Vis foi o método mais eficiente para quantificação, enquanto o NIR-imagens apresentou potencial exploratório, mas requer aumento do número de amostras, seleção de variáveis, avaliação de outros canais e otimização do pré-processamento para melhorar sua robustez.

Conclusão

Conclusão

Os resultados demonstraram que a integração de técnicas ópticas e ferramentas quimiométricas apresenta potencial para o monitoramento de TOG em amostras contendo petróleo leve. As imagens NIR permitiram extrair informações dos canais RGB/HSV relacionadas à concentração de óleo. O modelo PLS-NIR apresentou bom ajuste na calibração (R^2 = 0,972; RMSE = 5,6091), porém baixa robustez na validação cruzada, evidenciada pelo R^2CV negativo e pelo elevado RMSECV, possivelmente devido ao número reduzido de amostras em relação à elevada quantidade de variáveis extraídas das imagens.

O modelo PLS-UV-Vis, utilizado como método comparativo, apresentou desempenho consistente, com R^2 = 0,990, R^2CV = 0,967, Q^2 test = 0,979 e RMSEP = 4,5719. Esses resultados reforçam a confiabilidade dos dados obtidos por UV-Vis e servem como referência para avaliar o desempenho da abordagem baseada em imagens NIR. Embora o NIR tenha apresentado limitações na modelagem quantitativa, os resultados indicam seu potencial para triagem, monitoramento rápido e diagnóstico exploratório de TOG.

A aplicação do DD-SIMCA também indicou potencial para o diagnóstico das amostras, embora a ausência de parâmetros classificatórios completos limite uma avaliação mais conclusiva de seu desempenho. Como perspectivas, recomenda-se ampliar o número de amostras, testar diferentes pré-processamentos e métodos de seleção de variáveis, explorar outros canais de imagem e avaliar matrizes mais complexas, como água produzida sintética e real. Essas estratégias podem aumentar a robustez da metodologia e contribuir para o desenvolvimento de uma abordagem rápida, simples e sustentável para o monitoramento de TOG na indústria petrolífera.

Referências

Referências

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

Brasília, DF, 2007. Disponível em: Resolução CONAMA nº 393/2007. Acesso em: 18 ago. 2026.

DA CUNHA, Jardel Dantas et al. Aplicação de biopolímeros para remoção de óleos e graxas de efluentes da indústria do petróleo. RECIMA21-Revista Científica Multidisciplinar-ISSN 2675-6218, v. 7, n. 5, p. e757808-e757808, 2026.

DE MAGALHÃES FIRMINO, Maria José. Desenvolvimento de modelos quimiométricos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo portátil para quantificação de óleo vegetal hidrotratado (HVO) em misturas com biodiesel e diesel de petróleo. 2025.

DE PAULO, Ellisson H. et al. Determination of biochemical and chemical oxygen demand in wastewater using UV-Vis and EEM spectroscopy coupled with chemometrics. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 418, n. 4, p. 1139-1153, 2026.

DEY, Sukhendu; SANTRA, Megha; GHOSH, Apurba. Separation of Oil and Grease From Wastewater: A Multidisciplinary Review of Treatment Technologies. Environmental Quality Management, v. 35, 2026. DOI: 10.1002/tqem.70343.

FERNANDES, D. D. S.; ALMEIDA, V. E.; PINTO, L.; VÉRAS, G.; GALVÃO, R. K. H.; GOMES, A. A.; ARAÚJO, M. C. U. The successive projections algorithm for interval selection in partial least squares discriminant analysis. Analytical Methods, v. 8, p. 7522–7530, 2016. DOI: 10.1039/C6AY01840H.

Hansa Muvel, Manoj Kumar Jindal, Pradip Kumar Tewari, Vikky Anand; Minimizing oil pollution: a review of current status and its treatment options. RSC Sustainability 2025; 3 (9): 3681–3723. https://doi.org/10.1039/d5su00403a

LECHEVALLIER, P.; VILLEZ, K.; FELSHEIM, C.; RIECKERMANN, J. Towards non-contact pollution monitoring in sewers with hyperspectral imaging. Environmental Science: Water Research & Technology, v. 10, n. 5, p. 1160-1170, 2024. DOI: 10.1039/D3EW00541K.

LIMA, Kássio Michell Gomes de; MORAIS, Camilo de Lelis Medeiros de; NEVES, Ana Carolina de Oliveira. Chemometrics: a university course using the R language. Ponta Grossa: Atena Editora, 2024. DOI: 10.22533/at.ed.001241508.

POWER, Sean M. et al. A novel low-cost plug-and-play multi-spectral LED based fluorometer, with application to chlorophyll detection. Analytical Methods, v. 15, n. 41, p. 5474-5482, 2023.

KUCHERYAVSKIY, Sergey; RODIONOVA, Oxana; POMERANTSEV, Alexey. A comprehensive tutorial on data-driven SIMCA: theory and implementation in web. Journal of Chemometrics, v. 38, n. 7, p. e3556, 2024.

PAGANI, Ariana P. et al. Data-driven version of multiway soft independent modeling of class analogy (N-way DD-SIMCA): theory and application. Analytical Chemistry, v. 96, n. 12, p. 4845-4853, 2024.

DO NASCIMENTO FILHO, Wilson Botelho et al. Impressões digitais baseadas em imagens digitais integradas ao DD-SIMCA para detecção de fraudes alimentares no arroz tipo 1 no mercado brasileiro. Microchemical Journal, p. 117455, 2026.

DE OLIVEIRA MOREIRA, Alessandro Cézar; BRAGA, Jez Willian Batista. Identificação de autenticidade do óleo de copaiba usando um espectrômetro NIR portátil e DD-SIMCA. Métodos Analíticos de Alimentos, v. 14, n. 5, p. 865-872, 2021.

WOLD, Svante; SJOSTROM, Michael; ERIKSSON, Lennart. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.

GELADI, Paul; KOWALSKI, Bruce R. Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta, v. 185, p. 1-17, 1986.

TAKAHAMA, S.; DILLNER, A. M. Model selection for partial least squares calibration and implications for analysis of atmospheric organic aerosol samples with mid-infrared spectroscopy. Journal of Chemometrics, v. 29, n. 12, p. 659–668, 2015.

ZONTOV, Yuri V.; RODIONOVA, Oxana Ye.; KUCHERYAVSKIY, Sergey V.; POMERANTSEV, Alexey L. DD-SIMCA – A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 167, p. 23–28, 2017.

RODIONOVA, Oxana; POMERANTSEV, Alexey. Multi-block DD-SIMCA as a high-level data fusion tool. Analytica Chimica Acta, v. 1265, p. 341328, 2023.

Anexos



Tabela 1 - Concentrações de TOG utilizadas na preparação das soluções analíticas.



Figura 1- Amostras de petróleo leve diluído em ciclo-hexano com diferentes concentrações.



Figura 2 - Aparato Experimental NIR-Imagem e UV-vis.



Figura 3 - Imagem na região NIR.



Tabela 2 - Parâmetros geométricos do arranjo experimental.



Figura 4 - Imagem da região do ROI.



Figura 5 - Histograma dos canais de imagem.



Tabela 3 - Parâmetros do modelo PLS NIR-imagens RGB.



Tabela 4 - Desempenho do modelo PLS.



Figura 6 - Gráfico experimental versus calculado do PLS NIR-imagens RGB



Tabela 5 - Predição externa do modelo PLS NIR-imagens RGB.



Tabela 6 pt1 - Valores experimentais e calculados pelo modelo PLS.



Tabela 6 pt2 - Valores experimentais e calculados pelo modelo PLS.



Figura 8 - Gráfico de calibração e predição do PLS NIR-imagens RGB.



Figura 9 - Gráficos de aceitação do modelo DD-SIMCA para os dados RGB, mostrando as amostras de treinamento, o novo conjunto RGB e a amostra de predição posicionada dentro da região de aceitação.



Figura 12 - Gráfico de varredura UV-Vis sem corte.



Figura 14 - PLS UV-Vis com 4 LVs.



Tabela 7 - Parâmetros estatísticos de desempenho do modelo PLS UV-Vis para quantificação de TOG.



Figura 15 - Região de aceitação do modelo DD-SIMCA.



Tabela 8 - Valores de sensibilidade e especificidade obtidos para o modelo de classificação DD-SIMCA nas etapas de treinamento e validação.



Tabela 9 - Comparação dos parâmetros de desempenho estatístico dos modelos PLS baseados em NIR-imagens RGB e UV-Vis para quantificação de TOG.

CÓDIGO: ET1590

AUTOR: LIVIA ALICE DE ARAÚJO GRANGES

ORIENTADOR: MARCIO MACHADO CINTRA

TÍTULO: Criação de um modelo digital de elevação (MDE)

Resumo

Este relatório apresenta a construção de um Modelo Digital de Elevação (MDE) batimétrico a partir de sondagens de profundidade representadas em cartas náuticas oficiais, abrangendo setores da plataforma continental entre o Rio Grande do Norte e o Ceará. As cartas foram organizadas em ambiente de Sistema de Informação Geográfica (SIG), e as sondagens foram digitalizadas manualmente como feições pontuais, com estruturação dos atributos de longitude, latitude e profundidade. A integração das camadas resultou em uma base com 17.902 pontos, submetidos à interpolação pelo método Inverse Distance Weighting (IDW), gerando uma superfície raster contínua do relevo submarino. O produto permitiu representar espacialmente a variação das profundidades e estabelecer uma base geoespacial para futuras etapas de integração com outras fontes batimétricas para a construção de malhas computacionais destinadas à modelagem hidrodinâmica. Os resultados confirmam a viabilidade da recuperação e sistematização de informações de cartas náuticas para fins científicos, embora o aprimoramento do modelo demande validação quantitativa, verificação rigorosa dos referenciais verticais, comparação entre interpoladores e avaliação da resolução espacial adotada.

Palavras-chave: Batimetria. Modelo Digital de Elevação. Cartas náuticas. Interpolação

TITLE: Creation of a Digital Elevation Model (DEM)

Abstract

This report presents the construction of a bathymetric Digital Elevation Model (DEM) from depth soundings represented on official nautical charts, covering sectors of the continental shelf between the states of Rio Grande do Norte and Ceará, Brazil. The charts were organized within a Geographic Information System (GIS) environment, and the depth soundings were manually digitized as

point features, with attributes structured to include longitude, latitude, and depth. The integration of the layers resulted in a dataset comprising 17,902 points, which were interpolated using the Inverse Distance Weighting (IDW) method to generate a continuous raster surface representing the submarine relief. The resulting product enabled the spatial representation of depth variations and established a geospatial database for future integration with other bathymetric data sources and for the construction of computational meshes intended for hydrodynamic modeling. The results confirm the feasibility of recovering and systematizing information from nautical charts for scientific purposes. However, further improvement of the model requires quantitative validation, rigorous verification of vertical datums, comparison among interpolation methods, and assessment of the adopted spatial resolution.

Keywords: Bathymetry. Digital Elevation Model. Nautical Charts. Interpolation

Introdução

A batimetria corresponde à representação das profundidades e da configuração do relevo submerso (figura 1), essencial para reconhecer feições como bancos e canais, além de fundamentar a compreensão de processos costeiros e oceânicos, incluindo a circulação e o transporte sedimentar (FERREIRA, 2018; DAMASCENO, 2020). A aquisição primária desses dados apresenta limitações de custo e cobertura, o que torna a integração de fontes uma etapa relevante (FERREIRA; AMARO; SANTOS, 2014; ARAUJO et al., 2019). Para organizar essas informações espacialmente, utilizam-se Modelos Digitais de Elevação (MDEs), que consistem em representações matriciais onde cada célula armazena um valor estimado de elevação da superfície (FUCKNER; FLORENZANO; MORAES, 2009; ARAUJO et al., 2019).

No ambiente marinho, como as observações são amostragens discretas, a construção do MDE exige métodos de interpolação espacial para preencher as áreas não diretamente amostradas. A acurácia do modelo depende da densidade das amostras originais, da distância entre as observações e da complexidade morfológica do fundo (FERREIRA, 2018).

Representar adequadamente o relevo submarino é crítico na plataforma continental, ambiente cuja geometria controla a dinâmica hidrodinâmica (MOURA, 2014; VITAL et al., 2010; DAMASCENO, 2020). A margem compreendida entre o Rio Grande do Norte e o Ceará exibe expressiva heterogeneidade. No RN, a largura da plataforma é reduzida e a região do Alto de Touros atua como importante zona de inflexão que interfere na circulação regional (VITAL et al., 2010; DAMASCENO, 2020). No Ceará, ocorrem variações importantes na largura e nos gradientes batimétricos em direção à plataforma externa (MOURA, 2014).

Apesar de existirem levantamentos e bases globais, a obtenção de uma batimetria detalhada regional é dificultada por limitações técnicas e restrições operacionais (ARAUJO et al., 2019; ROCHA; GOMES; ARAÚJO, 2026; FERREIRA; AMARO; SANTOS, 2014). Por outro lado, as cartas náuticas oficiais reúnem sondagens históricas de grande utilidade, embora exijam tratamento metodológico rigoroso devido a diferenças de escala, densidade de pontos e referenciais.

Nesse contexto, a digitalização manual das sondagens dessas cartas constitui uma alternativa eficaz para recuperar e sistematizar o acervo batimétrico disponível. A conversão dessas cotas para a estrutura espacial (X, Y e Z), seguida de interpolação, permite a geração de superfícies contínuas fundamentais para aplicações geomorfológicas e para a preparação de modelos oceanográficos (COSTA; SOUZA FILHO, 2007; DAMASCENO, 2020)

Metodologia

O fluxo de trabalho compreende-se na organização das cartas náuticas da qual é sujeita a digitalização das sondagens, padronização dos atributos, integração das camadas e interpolação espacial no QGIS. Essa metodologia apresenta correspondência com estudos que utilizaram cartas náuticas como fonte para construção de modelos do relevo submarino (COSTA; SOUZA FILHO, 2007; DAMASCENO, 2020).

2.1 Área de estudo:A área de estudo compreende a faixa da margem continental entre o setor costeiro de Natal, no Rio Grande do Norte, e o litoral do Ceará. O domínio inclui setores da plataforma continental oriental e setentrional do RN e sua continuidade para oeste em direção ao Ceará, abrangendo uma região de interesse oceanográfico por apresentar mudanças expressivas de largura, orientação da margem, profundidade e morfologia do fundo (VITAL et al., 2010; MOURA, 2014; DAMASCENO, 2020). No RN, a mudança de orientação da margem e a região do Alto de Touros condicionam a interação das correntes de contorno com a plataforma e o talude. No Ceará, a variação da largura e dos gradientes da plataforma reforçam a necessidade de uma representação batimétrica (DAMASCENO, 2020; MOURA, 2014).

2.2 Materiais e fontes de dados:A principal fonte de informação batimétrica foi constituída por cartas náuticas oficiais disponibilizadas pelo Centro de Hidrografia da Marinha do Brasil (CHM). Os documentos são organizados em formatos raster GeoTIFF (Georeferenced Tagged Image File Format)(figura 2), que possibilitam associar a imagem cartográfica às informações necessárias ao seu posicionamento espacial em ambiente de Sistema de Informação Geográfica (SIG). Isso fornece sondagens de profundidade e outros elementos hidrográficos necessários à navegação, e a reutilização como fonte secundária em estudos científicos quando suas características e limitações são explicitamente consideradas (ROCHA; GOMES; ARAÚJO, 2026; COSTA; SOUZA FILHO, 2007).

2.3 Ambiente computacional e organização no QGIS:O processamento espacial foi realizado no software QGIS 3.44.10, utilizado para a organização das cartas, controle do sistema de referência espacial, criação e edição das camadas vetoriais, manipulação das tabelas de atributos, mesclagem dos pontos, interpolação espacial e representação cartográfica do MDE. A base de pontos foi organizada em coordenadas geográficas, expressas em graus decimais, com longitude e latitude associadas a cada sondagem.

2.4 Digitalização das sondagens batimétricas: As cartas foram carregadas como camadas raster e organizadas espacialmente no projeto. Em seguida, as sondagens foram digitalizadas manualmente em tela mediante a criação de camadas vetoriais do tipo ponto (Figura 3.a). Para cada numeral de profundidade identificado nas cartas 701, 702, 703, 704, 710, 711, 720, 21800 e 21900, foi

inserida uma feição pontual na posição correspondente e registrado o valor de profundidade na tabela de atributos (Figura 3.b). A digitalização foi realizada carta a carta, de forma a preservar a posição da sondagem em relação ao documento de origem e permitir a integração de todo o conjunto, no qual o procedimento converteu uma informação originalmente cartográfica em um registro geoespacial estruturado, procedimento semelhante ao adotado em trabalhos que digitalizaram cartas náuticas para construção de bases X, Y e Z (COSTA; SOUZA FILHO, 2007; ROCHA; GOMES; ARAÚJO, 2026).

2.5 Interpolação espacial pelo método IDW:A inspeção dos dados envolveu a verificação da coerência espacial das feições, do preenchimento dos atributos e correspondência entre os pontos e as cartas de origem. Esse controle é relevante porque erros existentes nos pontos de entrada podem ser propagados para a superfície interpolada (CHAGAS et al., 2010; AMANTE; EAKINS, 2016). A superfície batimétrica contínua foi gerada pelo método Inverse Distance Weighting (IDW), interpolador determinístico que estima valores desconhecidos a partir de uma média ponderada das observações vizinhas, atribuindo maior influência aos pontos mais próximos e reduzindo o peso à medida que a distância aumenta (PRATOMO; SAFIRA; STEFANI, 2023; AMANTE; EAKINS, 2016). Na equação 1, Z(x0) representa a profundidade estimada para uma posição desconhecida; Zi corresponde à profundidade conhecida no ponto i; d é a distância entre o ponto conhecido e a posição estimada; n corresponde ao conjunto de pontos utilizados no cálculo; e p é a potência de ponderação da distância. O valor de p controla a rapidez com que a influência de uma observação diminui com a distância (PRATOMO; SAFIRA; STEFANI, 2023). No processamento, a camada consolidada de pontos foi utilizada como entrada e o campo batimetria foi definido como atributo de interpolação que, por sua vez, representa a profundidade. A escolha deste método é compatível com aplicações anteriores em superfícies batimétricas, mas sua utilização não implica que o método seja universalmente superior. Comparações entre IDW, Krigagem, spline e TIN indicam que o desempenho depende da distribuição amostral e da morfologia da área, razão pela qual a comparação entre métodos constitui uma etapa recomendável para o refinamento do modelo (AMANTE; EAKINS, 2016; PRATOMO; SAFIRA; STEFANI, 2023).

2.6 Geração e representação do MDE batimétrico:O resultado da interpolação foi armazenado como raster, no qual cada célula passou a conter uma profundidade estimada onde os principais elementos que condicionam a estrutura e a resolução espacial do produto favorecem a rastreabilidade e a reprodutibilidade dos procedimentos realizados no ambiente SIG (Quadro 1).

Resultados e Discussões

3.1 Base batimétrica: A distribuição dos pontos não se mostrou espacialmente homogênea, devido a existência setores com maior concentração de sondagens e outros com maior espaçamento entre observações (figura 4). Essa característica é esperada em bases compiladas de cartas com diferentes escalas e propósitos cartográficos na qual a digitalização e a reunião de sondagens de diferentes cartas podem fornecer uma base consistente para geração de

modelos contínuos do relevo submarino, podendo ser considerada na interpretação do modelo, tendo em vista que a densidade e a distância em relação às medições, influenciam a incerteza da interpolação (COSTA; SOUZA FILHO, 2007;AMANTE; EAKINS, 2016; DAMASCENO, 2020).

3.2 Superfície interpolada e Modelo Digital de Elevação: O raster passou a estimar também os valores existentes entre as observações, permitindo visualizar de forma integrada o gradiente batimétrico ao longo da área de estudo (figura 5) através do método de interpolação. A superfície resultante evidencia a transição das porções mais rasas próximas à margem para setores progressivamente mais profundos em direção ao domínio, entretanto, as células interpoladas devem ser interpretadas como estimativas matemáticas, pois diferentes algoritmos podem produzir superfícies distintas a partir do mesmo conjunto de dados (AMANTE; EAKINS, 2016; PRATOMO; SAFIRA; STEFANI, 2023).

Conclusão

A transformação das informações cartográficas em uma estrutura X-Y-Z e em uma superfície raster contínua permitiu representar de forma integrada a variação das profundidades na margem compreendida fornecendo uma base compatível com a finalidade de auxiliar etapas de construção de malhas computacionais e modelagem hidrodinâmica.

Como aprimoramento, recomenda-se realizar validação quantitativa, comparar o IDW com outros interpoladores, conferir a compatibilidade dos referenciais verticais e integrar o produto a bases batimétricas complementares. Esses procedimentos permitirão aumentar a robustez do MDE antes de sua utilização em simulações hidrodinâmicas

Referências

AMANTE, C. J.; EAKINS, B. W. Accuracy of Interpolated Bathymetry in Digital Elevation Models. Boulder: Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences (CIRES), University of Colorado Boulder, 2016. 32 p. (Technical Report).

ARAUJO, J. C. de; SEOANE, J. C. S.; GRILLO, O. N.; SANTOS, E. E. S. de; MORAES, F. C. de. Modelo Digital de Elevação de Baixo Custo para Unidades de Conservação Marinhas. Revista Brasileira de Cartografia, v. 71, n. 1, p. 176-206, 2019.

CHAGAS, C. S.; FERNANDES FILHO, E. I.; ROCHA, M. F.; CARVALHO JÚNIOR, W. de; SOUZA NETO, N. C. Avaliação de modelos digitais de elevação para aplicação em um mapeamento digital de solos. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 14, n. 2, p. 218-226, 2010.

COSTA, F. R. da; SOUZA FILHO, P. W. M. e. Utilização de Modelos Digitais de Elevação na Representação do Relevo Submerso e Emerso na Zona Costeira Amazônica. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis. Anais... São José dos Campos: INPE, 2007. p. 2485-2492.

DAMASCENO, Ú. M. Influência da fisiografia da margem continental do RN na circulação de correntes de contorno oeste. 2020. 79 f. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica) – Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

FERREIRA, A. L. Altibati: Combinação de Altimetria por Satélite e Batimetria Multifeixe para Geração de MDE dos Canais de Maré no Litoral Setentrional do RN. 2018. 55 f. Monografia (Graduação em Geofísica) – Curso de Graduação em Geofísica, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

FERREIRA, A. T. S.; AMARO, V. E.; SANTOS, M. S. T. Geodésia Aplicada à Integração de Dados Topográficos e Batimétricos na Caracterização de Superfícies de Praia. Revista Brasileira de Cartografia, v. 66, n. 1, p. 167-184, 2014.

FUCKNER, M. A.; FLORENZANO, T. G.; MORAES, E. C. de. Avaliação altimétrica de modelos digitais de elevação extraídos de imagens ASTER em áreas com configuração topográfica distinta. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 14., 2009, Natal. Anais... São José dos Campos: INPE, 2009. p. 25-30.

MOURA, F. J. M. de. Aspectos sedimentares e potencialidades da plataforma continental do Ceará, entre Cascavel e Beberibe. 2014. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR), Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PRATOMO, G. S.; SAFIRA, A.; STEFANI, M. Assessment of spatial interpolation methods to map the seafloor bathymetry of Bawean Island, Indonesia. Geodesy and Cartography, v. 49, n. 4, p. 186-194, 2023.

ROCHA, D.; GOMES, M. P.; ARAÚJO, P. V. N. Modelos de batimetria derivada dos satélites Landsat-8 e Sentinel-2A aplicados a plataforma continental de Caiçara do Norte, Nordeste, Brasil. Quaternary and Environmental Geosciences, v. 17, n. 1, p. 1-16, 2026.

SPECHT, M.; WIŚNIEWSKA, M. A Method for Developing a Digital Terrain Model of the Coastal Zone Based on Topobathymetric Data from Remote Sensors. Remote Sensing, v. 16, n. 24, p. 4626, 2024.

UUEMAA, E.; AHI, S.; MONTIBELLER, B.; MURU, M.; KMOCH, A. Vertical Accuracy of Freely Available Global Digital Elevation Models (ASTER, AW3D30, MERIT, TanDEM-X, SRTM, and NASADEM). Remote Sensing, v. 12, n. 21, p. 3482, 2020.

VITAL, H.; GOMES, M. P.; TABOSA, W. F.; FRAZÃO, E. P.; SANTOS, C. L. A.; PLÁCIDO JÚNIOR, J. S. Characterization of the Brazilian continental shelf adjacent to Rio Grande do Norte State, NE Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v. 58, n. esp., p. 43-54, 2010.

Anexos



figura 1. Representação batimétrica do relevo submarino, evidenciando as variações de profundidade do fundo oceânico e forma de coleta. fonte:GOOGLE



Figura 2. Representação das camadas GEOTIFF e como elas se integram espaciamente para a formação de uma única camada dentro do processador QGIS. Fonte: elaboração própria



Figura 3. Digitalização e organização das sondagens batimétricas no ambiente de processamento QGIS: (a) atribuição do valor de profundidade ao ponto digitalizado e (b) estrutura final da tabela de atributos contendo profundidade, longitude e latitude.



equação 1. Formulação matemática do método de interpolação Inverse Distance Weighting (IDW)



quadro 1. Síntese dos principais produtos e parâmetros do processamento.



Figura 4. Distribuição espacial dos pontos de profundidade digitalizados a partir das cartas náuticas utilizadas na área de estudo.



Figura 5. Modelo Digital de Elevação batimétrico obtido pela interpolação IDW das sondagens digitalizadas. Elaboração: própria e processado do QGIS

CÓDIGO: ET1597

AUTOR: GUSTAVO ADRIANO BARBOSA SANTANA

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Produção de hidrogênio verde mediante o uso de eletrolisadores não convencionais para tratamento de águas acoplados a energias renováveis

Resumo

O uso de eletrocatalisadores para a remoção de poluentes da água, juntamente com a produção de hidrogênio verde, é uma solução inovadora que aborda simultaneamente desafios ambientais e energéticos. A crescente busca por fontes de energia limpa e tecnologias sustentáveis intensificou o interesse no aproveitamento da radiação solar para aplicações ambientais e energéticas. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização da energia solar convertida por meio de painéis fotovoltaicos (PV) para alimentar reatores eletroquímicos, com dois objetivos integrados: a degradação de contaminantes emergentes e a produção de hidrogênio verde. O sistema utiliza a eletricidade gerada pelo painel fotovoltaico para impulsionar processos de oxidação eletroquímica capazes de degradar poluentes emergentes orgânicos persistentes, frequentemente resistentes aos métodos convencionais de tratamento de água. O desempenho dos painéis fotovoltaicos foi analisado em função da irradiância solar, com ênfase na eficiência e na estabilidade no fornecimento de corrente elétrica ao sistema eletroquímico. Os resultados preliminares indicam que a integração da energia solar com a tecnologia eletroquímica oferece uma estratégia promissora de dupla finalidade para a remediação ambiental e a produção sustentável de hidrogénio. Esta abordagem apoia o desenvolvimento de tecnologias limpas alinhadas com os princípios da economia verde e da transição energética global.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores; Hidrogênio verde; Oxidação; Painel Fotovoltaico.

TITLE: Production of green hydrogen using unconventional water treatment electrolysers coupled with renewable energy sources

Abstract

The use of electrocatalysts to remove pollutants from water, along with the production of green hydrogen, is an innovative solution that simultaneously addresses environmental and energy challenges. The growing search for clean energy sources and sustainable technologies has intensified interest in harnessing solar radiation for environmental and energy applications. Thus, this study aims to evaluate the use of solar energy converted by photovoltaic (PV) panels to power electrochemical reactors with two integrated objectives: the degradation of emerging contaminants and the production of green hydrogen. The system uses electricity generated by the photovoltaic panel to drive electrochemical oxidation processes that degrade persistent organic pollutants and emerging pollutants, which are often resistant to conventional water treatment methods. The performance of the photovoltaic panels was analyzed as a function of solar irradiance, with an emphasis on efficiency and stability in supplying electrical current to the electrochemical system. Preliminary results indicate that the integration of solar energy with electrochemical technology offers a promising dual-purpose strategy for environmental remediation and sustainable hydrogen production. This approach supports the development of clean technologies aligned with the principles of the green economy and the global energy transition.

Keywords: Electrocatalysts; Green hydrogen; Oxidation; Photovoltaic Panel.

Introdução

A eletroquímica é a área da química que estuda as interações entre processos químicos e elétricos, com foco em reações que envolvem a transferência de elétrons, denominadas reações de oxirredução. Estas reações são fundamentais para tecnologias, como: células galvânicas e baterias, tratamento de água e efluentes, produção de hidrogênio verde, e eletrossíntese de compostos orgânicos [1].

A aplicação de eletrocatalisadores para a remoção de poluentes da água, em sincronia com a produção simultânea de hidrogênio verde, surge como uma solução inovadora para enfrentar desafios ambientais e energéticos [2]. Uma vez que, neste processo, além da degradação de contaminantes presentes em águas residuais, há a produção de hidrogênio, um combustível limpo e sustentável, a partir de eletricidade gerada por fontes renováveis [3].

Os eletrocatalisadores desempenham um papel crucial nesse processo, facilitando as reações de oxidação dos poluentes e a redução da água para a geração de hidrogênio. O desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes e duráveis é essencial para maximizar a eficiência do processo e garantir a seletividade desejada à produção de hidrogênio. Esses catalisadores podem ser compostos por metais de transição, óxidos metálicos ou nanomateriais [4].

Os poluentes mais perigosos do mundo moderno são pequenos demais para as nossas estações de tratamento de água. O grande problema é que as estações de tratamento convencionais não conseguem degradar moléculas complexas, como fármacos, corantes e herbicidas, os chamados poluentes emergentes, que acabam contaminando nossos rios e lençóis freáticos. A ciência oferece uma saída eficaz: a técnica da oxidação

eletroquímica. Em vez de apenas filtrar o poluente, usamos eletricidade para gerar espécies altamente reativas, como o radical hidroxila (●OH), obtido quimicamente pela reação de oxidação da água no ânodo. Esses radicais 'atacam' as moléculas dos poluentes, quebrando-as até que se tornem substâncias inofensivas, como água e gás carbônico. [5]

Diversos materiais podem ser utilizados como ânodos em processos de oxidação eletroquímica, sendo os principais eletrodos usados o ânodo de diamante dopado com boro (BDD, do inglês Boron-Doped Diamond) e o ânodo dimensionalmente estável (DSA, do inglês Dimensionally Stable Anodes). Os processos oxidativos podem ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: a oxidação direta e a oxidação indireta [6].

No ânodo de DSA, o processo acontece via oxidação direta, em que a oxidação ocorre diretamente na superfície anódica. Esse processo de oxidação é limitado pela taxa de adsorção do composto a ser degradado na superfície do eletrodo e pela capacidade eletrocatalítica do material anódico [7]. Já o mecanismo de oxidação do ânodo de BDD é do tipo indireto. Nesse caso, a oxidação é mediada por espécies ativas eletrogeradas no ânodo [8].

Diante do contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo avaliar a radiação solar como fonte de energia renovável no processo de degradação de contaminantes emergentes, em paralelo à produção de hidrogênio verde, bem como avaliar parâmetros operacionais, tais como o tipo de eletrocatalisador, o desempenho do painel fotovoltaico, a eficiência no fornecimento de corrente elétrica ao reator eletroquímico e o fator climático.

Metodologia

O sistema eletroquímico foi estudado na configuração de célula dividida. Foi empregado primeiramente o eletrodo DSA (ânodo dimensionalmente estável), com área de 15,84 cm^2. Já como cátodo, uma malha de Ni-Fe foi utilizada em ambos os sistemas. Na célula dividida, uma membrana catiônica foi empregada para separar os compartimentos catódico e anódico. No compartimento catódico é produzido H2 (hidrogênio verde), enquanto no compartimento anódico ocorre a oxidação do contaminante. Figura 1

Durante os experimentos de degradação do poluente, condições experimentais como a concentração do corante (20 mg L-1), concentração do eletrólito (0,5 mol L-1) e o tipo de eletrólito de suporte (H2SO4) foram estudadas durante 600 min (10 horas). Em adição ao monitoramento da degradação do poluente por espectroscopia UV-Vis, o pH do meio reacional foi rigorosamente acompanhado ao longo dos 600 minutos de experimento. As medições foram realizadas em intervalos de tempo predeterminados utilizando um pHmetro de bancada devidamente calibrado. Esse acompanhamento permitiu avaliar as variações na concentração de íons H^+ no compartimento anódico, decorrentes das semirreações de oxirredução e do transporte iônico através da membrana catiônica.

Simultaneamente à oxidação do corante, a produção de hidrogênio verde no compartimento catódico foi monitorada e quantificada. Para garantir a precisão da coleta, o compartimento catódico foi mantido hermeticamente fechado e o gás gerado foi direcionado a um sistema de medição volumétrica por deslocamento de água. A partir do volume de hidrogênio quantificado e da carga elétrica total aplicada ao sistema, foram calculados os parâmetros de eficiência do processo, como a taxa de produção de hidrogênio e a eficiência faradaica global do sistema.

Resultados e Discussões

Inicialmente, o experimento proposto foi conduzido com o eletrodo DSA com a finalidade dupla de remover de forma eficiente o poluente emergente e produzir simultaneamente H2 (hidrogênio verde).

Uma vez que a cinética de degradação do poluente é estudada, este parâmetro evidencia a eficiência do processo oxidativo no ânodo para eliminar a molécula-alvo. Inicialmente, os experimentos foram realizados utilizando como eletrólito de suporte ácido sulfúrico (H2SO4) de concentração 0.5 mol L-1.

Na avaliação da Figura 2, observa-se que as curvas de 0 minutos (---) e 600 minutos (---) estão praticamente sobrepostas, indicando que o sistema por si só, sem o painel fotovoltaico e apenas com o eletrodo DSA, foi ineficaz para a degradação do poluente.

Em termos de cinética química, é observada no gráfico a taxa de degradação do poluente estudado, alaranjado de metila. A cinética é quase nula com uma degradação lenta e limitada apenas pela capacidade intrínseca do eletrodo.

Na avaliação da Figura 3, observa-se uma queda acentuada na absorbância após 600 minutos (10 h). A curva em preto está muito abaixo da curva vermelha. Ao integrarmos o painel fotovoltaico, a cinética muda drasticamente. A energia solar atua como um catalisador de potência para a célula eletrolítica. Com a queda acentuada na absorbância, alcançamos uma eficiência de cor superior a 80%. Mais importante ainda, essa mesma energia que impulsiona a degradação do poluente também viabiliza a redução da água no cátodo, gerando 70 mL de H2.

Posteriormente, após análise cinética de remoção do poluente corante alaranjado de metila, concomitante ao processo eletroquímico na produção de H2 (hidrogênio verde), foi devidamente quantificada.

Essa figura 4 do gráfico cinético confirma a dependência total do sistema em relação à energia solar para produção de hidrogênio verde (H2), mas também detalha o ritmo dessa produção. Ele mostra que a geração ocorre a uma taxa relativamente constante antes de parar abruptamente, sugerindo que o reagente, como o próprio corante, foi totalmente consumido ou que a eficiência do sistema sofreu alguma limitação técnica após esse período.

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, a investigação com o eletrodo DSA demonstrou, de forma significativa, a eficácia da integração de painéis fotovoltaicos na degradação de poluentes e na cogeração de hidrogênio verde (H2).

Em termos de desempenho intrínseco, na ausência de acoplamento solar, o DSA apresentou capacidade oxidativa significativamente inferior sem o painel fotovoltaico.

Em suma, o estudo comprova que a integração com a energia fotovoltaica não apenas otimiza drasticamente os parâmetros cinéticos de oxidação dos eletrodos, mas também converte um tratamento convencional de efluentes em uma tecnologia sustentável de cogeração, unindo a remediação ambiental à produção de energia renovável.

Referências

[1] Baltrusaitis, J., & Schryer, D. R. (2018). Ethanol Electro-oxidation to Acetate over Platinum–Group and Non-Platinum–Group Electrocatalysts. ACS Catalysis, 8(11), 10656-10668.

[2] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). Wiley.

[3] Chen, J., & Sun, S. (2018). Nickel-cobalt based catalysts for electrochemical water splitting and organic pollutant degradation. Journal of Materials Chemistry A, 6(14), 5786-5802.

[4] COSTA, C. R. et al. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. Journal of Hazardous Materials, v. 153, n. 1–2, p. 616–627, 1 maio 2008.

[5] DE LUNA, Y.; BENSALAH, N. Review on the electrochemical oxidation of endocrine-disrupting chemicals using BDD anodes. Current Opinion in Electrochemistry, v. 32, p. 100900, 1 abr. 2022.

[6] GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. Process Safety and Environmental Protection, v. 113, p. 48–67, 1 jan. 2018a.

[7] Martínez-Huitle, Enric Brillas, 2021. A critical review over the electrochemical disinfection of bacteria in synthetic and real wastewaters using a boron-doped diamond anode.

[8] Martínez-Huitle, Ignasi Sirés, Manuel A. Rodrigo 2021) Electrochemical technologies for wastewater treatment with a bright future in the forthcoming years to benefit of our society.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4

CÓDIGO: ET1600

AUTOR: KAUA VICTOR AZEVEDO DE AGUIAR

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: Síntese, Caracterização e Encapsulamento de Filmes Finos de Perovskita ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$) para Aplicações Fotovoltaicas

Resumo

Perovskitas halogenadas apresentam propriedades optoeletrônicas favoráveis para aplicações fotovoltaicas, mas sua utilização em condições ambientais é limitada pela sensibilidade à umidade e a outros agentes de degradação. Neste trabalho de Iniciação Científica, foi investigada a atuação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) como material de encapsulamento e como camada de pré-revestimento para filmes de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$. Foram avaliadas soluções de PMMA com 4, 100 e 150 mg/mL, identificadas como P4, P100 e P150, além do controle P0. A hidrofobicidade foi avaliada por ângulo de contato e a absorção de água por análise gravimétrica. Também foram realizados testes de encapsulamento em condições ambientais, incluindo exposição a gotas de água e imersão, além de análises por MEV-EDS e difração de raios X. Os resultados mostraram aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração de PMMA. P100 e P150 não apresentaram variação de massa detectável após o ensaio gravimétrico, enquanto P150 apresentou o melhor desempenho geral nos testes de encapsulamento. A análise por MEV-EDS indicou menor degradação e maior cobertura superficial no material encapsulado, enquanto o pré-revestimento com PMMA influenciou a formação e a morfologia do filme. Os resultados indicam que o PMMA pode atuar como barreira à água e como camada interfacial capaz de modificar a formação dos filmes de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$.

Palavras-chave: Perovskita. PMMA. Encapsulamento. Passivação.

TITLE: Synthesis, Characterization, and Encapsulation of Perovskite Thin Films ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$) for Photovoltaic Applications

Abstract

Halide perovskites have favorable optoelectronic properties for photovoltaic applications, but their use under ambient conditions is limited by sensitivity to moisture and other degradation agents. In this undergraduate Scientific Initiation project, poly(methyl methacrylate) (PMMA) was investigated as an encapsulation material and as a pre-coating layer for $CsPb_{0.75}Sb_{0.25}I_3$ perovskite films. PMMA solutions at 4, 100, and 150 mg/mL, identified as P4, P100, and P150, respectively, were evaluated, together with P0 as the control. Surface hydrophobicity was assessed by contact-angle measurements and water uptake by gravimetric analysis. Encapsulation tests were also performed under ambient conditions, including water-droplet exposure and immersion, followed by SEM-EDS analyses. The results showed increased contact angles with increasing PMMA concentration. P100 and P150 showed no detectable mass variation after the gravimetric test, while P150 showed the best overall performance in the encapsulation tests. SEM-EDS indicated lower degradation and greater surface coverage for the encapsulated material, while PMMA pre-coating affected film formation and morphology. These results indicate that PMMA can act both as a water barrier and as an interfacial layer capable of modifying $CsPb_{0.75}Sb_{0.25}I_3$ film formation [1].

Keywords: Perovskite. PMMA. Encapsulation. Passivation.

Introdução

As perovskitas constituem uma família de materiais com estrutura geral ABX_3 e têm recebido atenção em aplicações fotovoltaicas devido à facilidade de processamento, baixo custo e propriedades optoeletrônicas favoráveis, incluindo bandgap ajustável e bom desempenho fotoelétrico [2–4]. A estrutura e a estabilidade desses materiais dependem da composição dos íons presentes e podem ser avaliadas, entre outros parâmetros, pelo fator de tolerância de Goldschmidt [5]. No caso das perovskitas de haletos, entretanto, a estabilidade ambiental permanece como um dos principais desafios para sua aplicação. Vacâncias e contornos de grão podem contribuir para processos de degradação, enquanto umidade, oxigênio, radiação ultravioleta e temperatura constituem fatores externos relevantes [6–9].

A redução do contato entre a camada de perovskita e a umidade é, portanto, uma estratégia importante para aumentar a estabilidade. O encapsulamento pode funcionar como barreira física e, dependendo do material empregado, também limitar a ação de outros agentes ambientais. Polímeros vêm sendo investigados tanto como encapsulantes quanto como camadas de passivação ou aditivos em sistemas de perovskita [10–12]. Entre esses materiais, o PMMA apresenta interesse para a formação de filmes poliméricos protetores, e estudos anteriores relatam seu emprego em camadas destinadas à proteção de materiais e à modificação das propriedades superficiais [12].

Neste projeto de Iniciação Científica, teve-se por objetivo estudar a influência do PMMA sobre a perovskita inorgânica $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$, considerando seu uso em duas funções relacionadas: como revestimento de proteção e como pré-revestimento do substrato antes da deposição da perovskita. O estudo foi realizado em condições ambientais, sem uso de glovebox ou de ambiente controlado, com umidade em torno de 70%, buscando avaliar como a concentração do PMMA influencia a hidrofobicidade, a resistência à água, a

estabilidade do filme de perovskita e sua formação sobre o substrato, relacionando as observações macroscópicas às características morfológicas e estruturais obtidas por caracterização [1].

Metodologia

Foram utilizados CsI, PbI_2, SbI_3, DMSO, DMF, tolueno e PMMA na preparação da perovskita e dos filmes poliméricos, além de lâminas de vidro para microscopia como substrato. A solução de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$ foi preparada em concentração de 1,5 M. Para isso, foram misturados 0,1950 g de CsI, 0,2593 g de PbI_2 e 0,0943 g de SbI_3 em um erlenmeyer de 10 mL. Em seguida, foram adicionados 0,15 mL de DMSO e 0,35 mL de DMF, mantendo a razão volumétrica DMSO:DMF em 3:7. A mistura foi agitada e aquecida a 70 °C por 10 min. Após resfriamento à temperatura ambiente, o material foi transferido para um cadinho, lavado três vezes com 1 mL de tolueno e submetido a aquecimento em mufla a 160 °C por 2 h. Parte do material foi destinada à análise por DRX e o restante à preparação dos filmes [1].

As soluções de PMMA foram preparadas em tolueno nas concentrações de 4, 100 e 150 mg/mL. O polímero foi pesado, dissolvido e mantido sob agitação magnética a 70 °C por 1 h. Os filmes de PMMA foram obtidos pela deposição de 80 µL de solução sobre lâminas de vidro limpas, utilizando um Blade Coater BCC-02, da Autocoat Solution Coating, com temperatura superficial de 70 °C. As amostras foram denominadas P4, P100 e P150; P0 correspondeu ao substrato sem polímero [1].

A hidrofobicidade foi avaliada por medida de ângulo de contato com água utilizando um Drop Shape Analyzer Krüss. Para a análise gravimétrica, o substrato revestido foi pesado, imerso em água por 24 h, retirado, seco em estufa a 70 °C e pesado novamente. Para os ensaios de encapsulamento, foram depositados 130 µL da solução de perovskita sobre o vidro e o filme foi seco a 70 °C; posteriormente, 80 µL da solução de PMMA foram depositados sobre a perovskita e secos à mesma temperatura. Foram avaliadas as condições P4, P100, P150 e P0. Os testes incluíram observação da migração de água, avaliação visual após 24 h em ambiente, exposição direta a gotas de água e imersão por 30 s, conforme a condição apresentada nos resultados [1].

Para avaliação da estabilidade por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS), foram preparados os conjuntos S0, SN e SP. S0 correspondeu à amostra analisada imediatamente após a preparação, sem período de exposição ambiental; SN correspondeu à amostra não encapsulada, protegida apenas por uma segunda lâmina de vidro; e SP correspondeu à amostra encapsulada com 130 µL de solução polimérica. SN e SP permaneceram três semanas em condições ambientais antes da análise. Para estudar o efeito do pré-revestimento, foram comparadas as amostras G+PVK, correspondente ao substrato de vidro com perovskita diretamente depositada, e GP+PVK, correspondente ao substrato de vidro previamente revestido e seco com uma camada de PMMA de 4 mg/mL antes da deposição da perovskita. As análises de MEV-EDS foram realizadas em sistema Tescan Vega LMU de quarta geração. A análise de difração de raios X (DRX) foi feita em difratômetro Shimadzu XRD-700, com radiação CuKα (λ = 1,5409 Å), velocidade de varredura de 2°/min, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV [1].

Resultados e Discussões

A avaliação dos filmes de PMMA mostrou aumento da hidrofobicidade com o aumento da concentração do polímero. Nas imagens de ângulo de contato (Figura 1 (Anexo)), P0 apresentou valores de 39,1° e 34,4°; P4, 75,1° e 65,0°; P100, 79,5° e 79,7°; e P150, 80,2° e 82,1°. Portanto, houve aumento expressivo do ângulo de contato após a aplicação do PMMA, com os maiores valores observados em P150. Esse comportamento pode estar relacionado à maior cobertura do substrato pelo polímero, à redução da energia livre superficial e, nas maiores concentrações, à formação de uma camada mais contínua e homogênea. Mudanças de morfologia e rugosidade também podem contribuir para a hidrofobicidade [1,12].

O ensaio gravimétrico complementou a avaliação superficial. A massa do filme P4 foi considerada insuficiente para uma análise quantitativa confiável. Para P100 e P150, não foi detectada variação de massa após 24 h de imersão em água. Os valores registrados foram 0,0602 g antes e depois do ensaio para P100 e 0,0488 g antes e depois do ensaio para P150. Dentro das condições da análise, esses resultados indicam ausência de absorção de água detectável nas duas maiores concentrações. A associação entre os maiores ângulos de contato e a ausência de variação de massa detectável reforça o potencial dessas concentrações para atuar como barreira à água [1].

A composição estrutural da perovskita foi inicialmente verificada por DRX. O difratograma de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$ (Figura 2 (Anexo)) apresentou os principais picos em 2θ = 22,7°, 26,5°, 27,2°, 31,3° e 37,3°, atribuídos à fase δ-$CsPbI_3$ e associados a um sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial Pmnb [1]. O refinamento de Rietveld apresentou GoF = 1,31 e foi realizado com a ficha cristalográfica 01-074-1970. O fator de tolerância calculado foi 0,88. O refinamento não indicou uma fase cristalina secundária atribuída a $Cs_3Sb_2I_9$, sendo sugerido que o Sb tenha sido incorporado à estrutura em posições do sítio B ou em posições intersticiais [1].

Nos ensaios de encapsulamento, a comparação visual após 24 h em ambiente mostrou perda da coloração escura das amostras, comportamento associado à degradação (Figura 3 (Anexo)). Entretanto, a degradação foi menos pronunciada para P100 e P150. Quando gotas de água foram colocadas sobre a superfície, não foi observada migração da água através do filme de PMMA nas amostras P100 e P150. Já P0 e P4 apresentaram alterações na estrutura da perovskita após o contato com a água. Em P150, parte da fase escura permaneceu após a exposição direta às gotas, indicando menor degradação nas condições testadas. Na etapa de imersão, realizada por 30 s, P100 e P150 bloquearam a chegada da água à camada de perovskita, enquanto P0 e P4 apresentaram degradação instantânea. Considerando conjuntamente os ensaios, P150 apresentou o melhor desempenho como encapsulante nas condições investigadas [1].

A análise por MEV-EDS das amostras utilizadas para avaliar a estabilidade em ambiente forneceu evidências adicionais do efeito do encapsulamento (Figura 4 (Anexo)). A amostra encapsulada SP apresentou distribuição mais densa e homogênea da perovskita sobre o substrato de vidro quando comparada à amostra não encapsulada SN. Nos mapas de EDS de SP foram observados apenas pequenos sinais de oxigênio e silício, enquanto

SN apresentou sinais mais intensos desses elementos, indicando maior exposição do substrato. A morfologia da amostra encapsulada também foi mais interconectada e apresentou características alongadas, em contraste com cristais maiores e isolados observados na amostra não encapsulada. Esses resultados indicam que a encapsulação reduziu a penetração de água e contribuiu para preservar a estrutura e a composição da perovskita durante as três semanas em ambiente com umidade em torno de 70% [1].

Os dados quantitativos de EDS reforçam essa diferença. A composição padrão considerada para Cs, Pb, Sb e I é, respectivamente, 19; 22,2; 4,4 e 54,4 wt.%. SN apresentou 20,34; 21,01; 18,77 e 39,89 wt.%, enquanto SP apresentou 21; 21,82; 5,89 e 51,29 wt.%, respectivamente. A composição de SP ficou mais próxima da composição padrão do que a de SN. A diferença observada em SN pode estar relacionada à degradação em regiões expostas e à formação de fases relacionadas aos precursores. Como a análise por EDS é realizada em uma região específica, a composição medida pode variar conforme a proporção entre material perovskita e regiões degradadas presentes na área analisada [1].

Além da função de encapsulamento, o trabalho avaliou se o PMMA poderia modificar a formação da perovskita quando utilizado como pré-revestimento do substrato. A comparação entre G+PVK e GP+PVK (Figura 5 (Anexo)) mostrou diferença marcante de morfologia. No substrato de vidro sem pré-revestimento, a película apresentou estruturas agregadas, descritas como semelhantes a uma couve-flor, com cobertura superficial limitada. Esse aspecto pode estar relacionado à menor densidade de nucleação e ao crescimento cristalino menos controlado. Com o pré-revestimento de PMMA de 4 mg/mL, observou-se uma estrutura mais homogênea e interconectada, com características cristalinas alongadas e maior cobertura do substrato [1].

A camada polimérica modifica as condições de superfície, podendo favorecer a nucleação e direcionar o crescimento dos cristais por meio de alterações na energia superficial e de interações com as espécies precursoras. Essa interpretação é compatível com trabalhos citados sobre controle de morfologia, passivação de contornos de grão e uso de polímeros para modificar a formação de filmes de perovskita [14–18]. No entanto, o resultado diretamente observado neste estudo é a diferença morfológica entre os substratos com e sem pré-revestimento; a explicação envolvendo energia superficial, nucleação e interação com precursores constitui uma interpretação dos resultados à luz da literatura [1].

Considerando as diferentes concentrações, P4 apresentou aumento do ângulo de contato em relação ao controle, mas a quantidade de material não permitiu uma análise gravimétrica quantitativa confiável e a proteção observada nos testes com água foi inferior à obtida nas maiores concentrações. P100 apresentou alta hidrofobicidade, ausência de variação de massa detectável e proteção efetiva nos testes de exposição à água. P150 apresentou os maiores valores de ângulo de contato, ausência de variação de massa detectável e o melhor comportamento global nos ensaios de encapsulamento. Assim, a escolha de P150 como melhor condição é sustentada pelo conjunto dos resultados experimentais, e não por um único parâmetro [1].

De forma geral, o estudo evidencia duas funções complementares do PMMA. Como camada de encapsulamento, o polímero atuou como barreira à água e esteve associado à menor degradação observada nas condições ambientais e durante a exposição direta à água. Como pré-revestimento, o PMMA de 4 mg/mL alterou a morfologia de formação

da perovskita, sendo associado a uma nucleação mais controlada e a uma película mais homogênea e interconectada. Dessa forma, a relevância do PMMA no projeto não se restringe à proteção posterior do filme: sua presença na interface com o substrato também pode interferir na etapa de formação da camada de perovskita [1].

Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração de PMMA promoveu maior hidrofobicidade da superfície. P100 e P150 não apresentaram variação de massa detectável no ensaio gravimétrico, enquanto P150 apresentou os maiores valores de ângulo de contato e o melhor desempenho geral nos testes de encapsulamento [1].

Nas condições ambientais avaliadas, com umidade em torno de 70%, os filmes de maior concentração impediram a migração de água até a perovskita e reduziram a degradação observada durante a exposição à água. A análise por MEV-EDS mostrou que o encapsulamento esteve associado a uma camada de perovskita mais densa e homogênea e a uma composição mais próxima da composição padrão. Além disso, o uso de PMMA como pré-revestimento alterou a morfologia do filme, sendo associado a maior uniformidade, melhor cobertura e crescimento cristalino mais controlado [1].

Dessa forma, P150 foi a condição que apresentou o melhor conjunto de resultados como encapsulante nas condições investigadas. O estudo também demonstrou que o PMMA pode exercer funções complementares na proteção e na formação do filme. Como encapsulante, o polímero atuou como barreira à água e esteve associado à menor degradação; como pré-revestimento, o PMMA de 4 mg/mL alterou a morfologia de formação da perovskita. Esses resultados evidenciam a relevância do controle das condições de processamento e da interface polímero-substrato para a estabilidade e a formação de materiais de interesse fotovoltaico.

Referências

DA HORA, Luiz Felipe et al. Dual Role of PMMA Encapsulation and Pre-coating in $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$ Perovskite Film Formation. Manuscrito fornecido para elaboração deste relatório.

MAZIVIERO, F. V. et al. Advancements and Prospects in Perovskite Solar Cells: From Hybrid to All-Inorganic Materials. Nanomaterials, 2024. DOI: 10.3390/nano14040332.

AFROZ, M. et al. Perovskite solar cells: Progress, challenges, and future avenues to clean energy. Solar Energy, v. 287, 2025. DOI: 10.1016/j.solener.2024.113205.

MA, C.; PARK, N. G. A Realistic Methodology for 30% Efficient Perovskite Solar Cells. Chem, 2020, p. 1254–1264. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.04.013.

BARTEL, C. J. et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. 2019. Disponível em: https://www.science.org.

CORREA-BAENA, J. P. et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. Energy & Environmental Science, v. 10, n. 3, p. 710–727, 2017. DOI: 10.1039/c6ee03397k.

MADANI, M. et al. A study of kapton as a flexible substrate for perovskite solar cells; advantages and disadvantages. Optical Materials, v. 154, 2024.

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 17, p. 8970–8980, 2015. DOI: 10.1039/c4ta04994b.

AZPIROZ, J. M. et al. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. Energy & Environmental Science, v. 8, n. 7, p. 2118–2127, 2015. DOI: 10.1039/c5ee01265a.

UDDIN, A.; UPAMA, M. B.; YI, H.; DUAN, L. Encapsulation of organic and perovskite solar cells: A review. Coatings, 2019. DOI: 10.3390/coatings9020065.

MA, S. et al. Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells. Energy & Environmental Science, 2022, p. 13–55. DOI: 10.1039/d1ee02882k.

CHIBOWSKI, E. et al. Investigation of super-hydrophobic effect of PMMA layers with different fillers deposited on glass support. Colloids and Surfaces A, v. 291, n. 1–3, p. 181–190, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.09.022.

JUNG, Y. et al. Enhanced long-term stability of perovskite solar cells using a polymer-nanoparticle composite encapsulation layer. Chemical Engineering Journal, v. 520, 2025. DOI: 10.1016/j.cej.2025.165837.

ZHENG, L. et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. Dalton Transactions, 2015, p. 10582–10593. DOI: 10.1039/c4dt03869

OCHOA-MARTINEZ, E. et al. Physical Passivation of Grain Boundaries and Defects in Perovskite Solar Cells by an Isolating Thin Polymer. ACS Energy Letters, v. 6, n. 7, p. 2626–2634, 2021. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c01187.

ZHOU, Y. et al. Effects of polymer grain boundary passivation on organic-inorganic hybrid perovskite field-effect transistors. Applied Physics Letters, v. 119, n. 18, 2021. DOI: 10.1063/5.0065164.

LI, L. et al. Enhancing performance and stability of perovskite solar cells through defect passivation with a polyamide derivative obtained from benzoxazine-isocyanide chemistry. Chemical Engineering Journal, v. 431, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133951

CHANG, C. Y. et al. Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 7, n. 8, p. 4955–4961, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b00052.

CÓDIGO: ET1612

AUTOR: FELIPE MARINHO COSTA

ORIENTADOR: RAFAEL GONCALVES DA MOTTA

TÍTULO: Transição de rochas graníticas para quartzitos em zonas de cisalhamento

Resumo

Zonas de cisalhamento constituem importantes canais para a concentração da deformação e circulação de fluidos, favorecendo transformações mineralógicas e químicas nas rochas afetadas. A pesquisa investigou a origem e a evolução do muscovita quartzito associado a uma zona de cisalhamento ao norte de Jucurutu, estado do Rio Grande do Norte, integrando mapeamento geológico, análise estrutural e caracterização petrográfica de amostras representativas dos diferentes estágios de transformação. O estudo mostrou a transformação de um protólito granítico, reconhecido pela preservação de minerais e estruturas reliquiares, progressivamente transformado em um muscovita quartzito. As microestruturas e os mecanismos de recristalização registram deformação em condições compatíveis com a fácies anfibolito, seguida por alterações a condições retrógradas em fácies xisto-verde. A gênese das rochas tectono-hidrotermais esteve diretamente condicionada à atuação das estruturas dúcteis, que concentraram a deformação e favoreceram a percolação de soluções aquosas quentes, possibilitando a transferência de massa e a progressiva modificação da assembleia mineral do protólito.

Palavras-chave: Milonito. Quartzito. Fluidos Hidrotermais. Zonas de Cisalhamento.

TITLE: TRANSITION OF GRANITIC ROCKS INTO QUARTZITES IN SHEAR ZONES

Abstract

Shear zones constitute important pathways for strain localization and fluid circulation, promoting mineralogical and chemical transformations in the affected rocks. This study investigated the origin and evolution of muscovite quartzite associated with a shear zone north of Jucurutu, Rio Grande do Norte State, Brazil, through the integration of geological mapping, structural analysis, and petrographic characterization of

representative samples covering different stages of transformation. The results indicate the progressive transformation of a granitic protolith, identified through the preservation of relict minerals and structures, into muscovite quartzite. Microstructures and recrystallization mechanisms record deformation under conditions compatible with amphibolite-facies metamorphism, followed by retrograde alteration under greenschist-facies conditions. The genesis of the tectono-hydrothermal rocks was directly controlled by ductile structures, which localized deformation and promoted the percolation of hot aqueous fluids, enabling mass transfer and the progressive modification of the protolith's mineral assemblage.

Keywords: Mylonite. Quartzite. Hydrothermal Fluids. Shear Zone.

Introdução

A deformação é distribuída de forma heterogênea nas rochas, condicionada pelas propriedades reológicas dos materiais e acomodada por mecanismos cristaloplásticos. Em diferentes contextos tectônicos, zonas de cisalhamento constituem locais de concentração de esforços, associados ao deslocamento relativo lateral entre blocos e à circulação de soluções aquosas quentes (Passchier; Trouw, 2005).

A circulação de fluidos hidrotermais ao longo de zonas de cisalhamento promove reações com as rochas encaixantes e modifica as condições físico-químicas do sistema, favorecendo a desestabilização dos constituintes primários e a formação de novas assembleias minerais (Hippertt, 1998). A interação pode provocar o alargamento ou estreitamento da estrutura, bem como transferência de massa, variações volumétricas e modificações composicionais entre os materiais afetados (Chakraborty; Majumdar; Shukl, 2020).

No Domínio Rio Piranhas-Seridó (DRPS), nordeste da Província Borborema, o expressivo sistema de zonas de cisalhamento apresenta uma transição mecânica progressiva de orientação leste–oeste, associada ao Lineamento Patos, para nordeste, em direção à Faixa Seridó, estabelecendo uma continuidade mecânica que favoreceu a transferência da deformação em escala continental por diferentes mecanismos, desde o cisalhamento transcorrente até o estiramento longitudinal (Corsini et al., 1991). Formado durante a Orogenia Brasiliana, o Sistema Patos-Seridó afetou tanto o embasamento gnáissico do Complexo Caicó quanto a cobertura metassedimentar do Grupo Seridó, proporcionando o desenvolvimento de tramas miloníticas e a canalização de fluidos, com consequentes reações metamórficas, recristalização dinâmica e modificações nas propriedades reológicas das rochas (Corsini et al., 1991; Silva et al., 2025).

Estudos realizados por Dantas et al. (2002) e Legrand e Magini (1992) descreveram uma transformação gradual de rochas graníticas porfiríticas em milonitos de granulação fina ricos de quartzo e muscovita nas zonas de cisalhamento presentes na região sul do DRPS. A paragênese mineral final foi considerada como produto de reações de softening, responsáveis pela redução da resistência mecânica da encaixante, associada à circulação de fluidos de baixa salinidade, lixiviando Na^{+}, Ca^{2+}, P5+ e Mg^{2+} e fixou K+ em uma fase mais estável durante o retrometamorfismo em fácies xisto verde.

Em outras partes do mundo, transformações nas rochas associadas à interação com fluidos ao longo de estruturas dúcteis também são descritas, resultando em zonação geoquímica (Mccaig, 1984; Yonkee; Parry; Bruhn, 2003). Ao longo da Zona de Cisalhamento Protogine, desenvolvida durante a Orogenia Sveconorueguesa, a alteração hidrotermal envolveu a percolação de fluidos derivados da exsolução de voláteis magmáticos, posteriormente acidificados por condensação ou mistura com águas meteóricas, seguida pelo metamorfismo regional, com desenvolvimento de rochas aluminosas, como cianita quartzitos, a partir da decomposição de granitos (Larsson, 2021).

Em trabalhos de campo pretéritos no município de Jucurutu, região central do estado do Rio Grande do Norte, foram observadas ocorrências de estruturas que promoveram a mudança gradual de um protólito granítico em um muscovita quartzito. Apoiado na relação registrada, a pesquisa buscou, a partir da caracterização mineralógica, textural e microestrutural, quantificar a variação modal dos minerais, determinar os mecanismos de deformação e as condições metamórficas envolvidas ao longo de uma zona de cisalhamento.

Metodologia

O trabalho foi desenvolvido a partir do mapeamento geológico ao norte do município de Jucurutu/RN, realizado entre os dias 30 de março e 3 de abril de 2026, com o objetivo de caracterizar a distribuição das unidades litológicas, suas relações de contato e os principais elementos estruturais.

Durante as atividades de campo, foram descritos os afloramentos e obtidas medidas de estruturas planares e lineares, como foliações, lineações e outros elementos associados às dobras. As atitudes estruturais foram posteriormente tratadas estatisticamente no software Stereonet 11.8, permitindo analisar a distribuição espacial das estruturas e suas relações geométricas. Também foram coletadas amostras de rochas representativas dos diferentes estágios de transformação associados às zonas de cisalhamento, posteriormente caracterizadas petrograficamente por meio da análise de lâminas delgadas, com identificação da composição mineralógica, das proporções aproximadas dos minerais, das texturas e das relações entre as diferentes fases.

Os dados obtidos foram integrados para a interpretação das relações entre as unidades litológicas e as estruturas identificadas, posteriormente representadas em mapa geológico elaborado no software ArcMap 10.8. A análise conjunta das informações de campo, estruturais e petrográficas permitiu, por fim, discutir a gênese e a transformação dos quartzitos tectono-hidrotermais em associação com a deformação dúctil, o metamorfismo e a circulação de fluidos.

Adicionalmente, as amostras representativas também foram encaminhadas ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) para análises por Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD), visando à caracterização da orientação cristalográfica dos minerais, embora os resultados ainda estejam em fase de obtenção e processamento e, portanto, não sendo abordados no presente trabalho.

Resultados e Discussões

LITOESTRATIGRAFIA

O mapeamento geológico realizado na área de estudo permitiu caracterizar a distribuição das unidades geológicas e estabelecer suas principais relações de campo. O mapa geológico resultante (Figura 1) sintetiza a organização espacial dos diferentes litotipos e registra a ocorrência dos principais elementos estruturais reconhecidos durante as atividades de campo.

Complexo Caicó

A unidade basal mapeada, regionalmente correspondente ao Complexo Caicó, ocorre por toda extensão da área e é representada por um hornblenda-biotita ortognaisse ultramilonítico com níveis finos de anfibolitos transpostos (Figura 2A).

Do ponto de vista microscópico, a assembleia mineral é formada por quartzo (~20-30%), plagioclásio (~25-30%), microclina (~15-25%), hornblenda (~5-12%) e biotita (~10-17%) como minerais principais e muscovita (~0-4%), clorita (~1-3%), opacos (~1-2%), titanita (~0-2%), epidoto (<1%), apatita (<1%) e zircão (<1%), como minerais acessórios; e apresentam uma foliação e uma textura milonítica, evidente através da orientação preferencial dos cristais prismáticos de hornblenda e placóides de biotita, muscovita e clorita (Figura 2B).

O quartzo se apresenta xenoblástico com dimensões que variam de 0,2 mm a 3,0 mm e distribuído de maneira homogênea na amostra, formando agregados granulares, por vezes em mosaico, com contatos retos, côncavo-convexos e lobados. Certas faixas quartzosas representam relíquias de ribbons fortemente alongados (Figura 2C), em razão da significante quantidade de subgrãos rotacionados, grande parte evoluindo para novos grãos – feições características de recristalização dinâmica pelo mecanismo de Subgrain Rotation (SGR). Contudo, microestruturas de pinning, left-over e window, características do mecanismo de Grain Boundary Migration (GBM), também estão presentes, embora em menor quantidade. Ainda é observado extinção ondulante e até mesmo bandas de deformação, sinais do mecanismo de recovery.

O feldspato é reconhecido tanto como labradorita quanto microclina, ocorrendo como porfiroclastos com mantos recristalizados (Figura 2D) ou presente na matriz recristalizada. Contudo, são diferenciados, respectivamente, pelas maclas polissintéticas dos plagioclásios, por vezes deformadas, e a combinação das geminações segundo as Lei da Albita e Periclina em feldspatos potássicos. Também aparecem mimerquitas associadas, bem como o processo notável de sericitização.

A hornblenda mostra um pleocroísmo variando de amarelo-verde claro a verde escuro em forma hipidiomórfica de hábito tabular, chegando ao tamanho de 0,4 mm. Costuma

se alterar através do processo de cloritização. A sua orientação dos cristais marca a estrutura principal da rocha.

A biotita varia de coloração castanho escuro a claro, típico do seu pleocroísmo, em forma xenomórfica de hábito ripiforme e extinção mosqueada, com tamanho médio de 0,2 mm. Constitui uma das fases máficas que marcam uma fraca xistosidade. Em sua maioria, ocorre substituindo a hornblenda, gerando agregados que passam por opacitização ou alterando para clorita.

A muscovita é incolor e está presente na matriz em forma hipidiomórfica de hábito lamelar, apresentando contatos retos a serrilhados em suas extremidades, não ultrapassando dimensões de 0,3 mm, extinção mosqueada e orientada conforme a foliação principal ou definindo estruturas posteriores. Costuma ocorrer substituindo a biotita, em uma relação de pseudomorfose, e o feldspato, aproveitando fraturas e a geminação, por vezes alterando para caulinita.

Suíte Poço da Cruz

Aproveitando as descontinuidades crustais, corpos granitóides se alocam de modo intrusivo nos litotipos subjacentes, em formato alongado de direção NE-SW, ocupando a porção oeste da região de pesquisa.

As amostras representam um biotita ortognaisse composto por quartzo (~30-35%), microclina (~25-30%), plagioclásio (~20-25%) e biotita (~5-7%) como minerais principais e hornblenda (~1-2%), titanita (~1-2%), opacos (<1%) e zircão (<1%), como minerais acessórios. A rocha apresenta um bandamento metamórfico, em razão da segregação composicional entre feldspato e quartzo, e uma textura granonematoblástica evidente através de agregados de feldspato e quartzo que não conferem orientação preferencial, diferentemente da hornblenda.

O quartzo se apresenta hipidiomórfico com dimensões médias de 1,00 m e distribuído em domínios, formando agregados policristalinos, com contatos retos, côncavo-convexos e lobados, separados lateralmente por faixas ricas em feldspato. O mecanismo GBM de recristalização dinâmica, a extinção ondulante e bandas de deformação são observadas.

O plagioclásio e microclina são distinguidos pelas maclas, respectivamente, polissintéticas e a combinação da Lei da Albita e Periclina, em maior parte deformadas. Ambos podem ser encontrados xenomórficos a hipidiomórficos e representam tanto relictos de porfiroclastos alongados quanto uma matriz recristalizada existente nos mantos. A trama é seriada, devido a variação de cristais finos a grosseiros, que vão desde 0,2 mm a 5,0 mm. Mimerquitas são observadas. A sericitização é um processo intenso em todas as amostras.

A hornblenda mostra um pleocroísmo variando de amarelo-verde claro a verde escuro em forma hipidiomórfica de hábito tabular, com tamanho médio de 0,8 mm. Costuma ser substituída por biotita. Contém inclusões de zircão.

A biotita varia de coloração castanho escuro a claro, típico do seu pleocroísmo, em forma hipidiomórfica de hábito ripiforme e extinção mosqueada, com tamanho médio de 0,8 mm. Ocorre substituindo ou em contato com a hornblenda e com inclusões de opacos. Tanto a biotita quanto a hornblenda estão orientandas segundo a direção de estiramento da rocha e estão restritas as faixas ricas em feldspato.

A titanita aparece xenomórficas a idiomórfica inclusas ou consumindo a biotita ou hornblenda, com dimensões médias de 0,3 mm.

Grupo Seridó

O contato do embasamento cristalino com as unidades metasupracrustais suprajacentes costuma ser tectônico, através de zonas de cisalhamento, colocando lado a lado o ortognaisse do Complexo Caicó com o paragnaisse (Figura 3A), quartzito (Figura 3B e 3C) e mármore (Figura 3D) da Formação Jucurutu, aqui visto como base do Grupo Seridó.

O quartzito ocorre em uma geometria alongada, segundo uma direção NE-SW, comumente como lentes dentro do paragnaisse, mas também repousando diretamente sobre o embasamento cristalino, na porção norte da área mapeada.

A análise petrográfica das amostras do muscovita quartzito são compostas por quartzo (~80%), muscovita (~15%) e biotita (~3%) como minerais principais e opacos (~1%), feldspato potássico (<1%), apatita (<1%) e clorita (<1%) como minerais acessórios. A rocha apresenta uma xistosidade (Figura 4A) e uma textura lepidogranoblástica evidente através da orientação dos cristais muscovita, biotita e apatita, além de grãos desorientados de quartzo. Níveis pelíticos e psamíticos são distinguíveis.

O quartzo se apresenta xenomórfico com contatos côncavo-convexos e lobados e dimensões que variam de 0,3 mm a 2,0 mm, distribuído em zonas limitadas lateralmente por agregados de muscovita. A microestrutura de dragging (Figura 4B) é a evidência de recristalização dinâmica por mecanismo de Grain Boundary Migration (GBM) mais comum. A extinção ondulante é ubíqua, sinal de que discordâncias ainda se acumulam nos grãos.

A muscovita é incolor e está presente em níveis que marcam a xistosidade da amostra em forma hipidiomórfica de hábito lamelar, apresentando contatos retos, com tamanho médio de 0,8 mm. Costuma contornar agregados de quartzos recristalizados por Subgrain Rotation, que representam a forma reliquiar de ribbons (Figura 4C), assim como porfiroclastos de biotita e feldspato potássico. Ocorre também em zonas de baixa pressão em torno de porfiroclastos de biotita, haja visto o crescimento de cristais em alto ângulo com a foliação.

A biotita varia de coloração castanho escuro a claro, típico do seu pleocroísmo, em forma hipidiomórfica de hábito ripiforme e extinção mosqueada, com tamanhos que chegam a 3,0 mm. Aparece englobada por muscovitas dentro da foliação ou dobradas (kink bands).

O feldspato potássico aparece como um porfiroclasto repleto de trilhas de inclusões de uma fase não identificada (Figura 4D), devido a fina granulação, mas que se mostram discordantes da foliação principal, e sendo consumido pelas muscovitas.

Os opacos aparecem associados como inclusões na biotita em forma hipidiomórfica, orientados (em forma hipidiomórfica) ou truncados (em forma idiomórfica) pela foliação, com dimensões médias de 0,5 mm.

Unidade Tectono-Hidrotermal

A unidade conhecida regionalmente como muscovita quartzito, por vezes chamada informalmente de quartzito tectônico (Figura 5A), corresponde a rocha que apresenta estágio avançado de transformação de um protólito granítico por processos de cisalhamento que favoreceram a infiltração de grande quantidade de fluidos.

Posicionado na parte superior da coluna estratigráfica, o litotipo ocorre, na área de estudo, restrita a leste, na zona de cisalhamento transcorrente, em que o hornblenda-biotita ortognaisse do Complexo Caicó – dependendo da intensidade da deformação e o suprimento de fluidos (relacionado a proximidade ao plano da falha) – progressivamente se modifica a um muscovita ortognaisse e em seguida a um muscovita quartzito e, por fim, um quartzito puro.

Enquanto as rochas menos alteradas ainda apresentam mineralogia compatível com a rocha protólita (anfibólio, biotita, feldspatos potássicos, plagioclásio), além de estruturas reliquiares (bandamentos gnáissicos), a rocha evoluída é constituída de intercalações entre níveis de quartzo e muscovita e, em casos mais extremos, essencialmente quartzo.

Devido a sua gênese ser controlada estruturalmente, os afloramentos apresentam uma foliação com a mesma direção (norte-sul) e mergulhos elevados (variando entre 67° e 84°) que as zonas de cisalhamento. A xistosidade gerada é bem reconhecida pela orientação dos minerais reliquiares de biotita e muscovita.

A petrografia do muscovita quartzito mostra uma composição mineralógica subdivididos em minerais principais – quartzo (70-95%) e muscovita (25-0%) – e minerais acessórios – biotita (4-0%), anfibólio (1-0%), opacos (1-0%). A textura granoblástica é evidenciada por grãos intensamente recristalizados de quartzo. A foliação penetrativa da rocha é marcada através da orientação de minerais prismáticos e lamelares, gerando uma estrutura xistosa (Figura 5B).

O quartzo quando se apresenta xenoblástico com dimensões que variam de 0,2 mm a 2,0 mm, formando faixas de agregados granulares, semelhantes a relíquias de ribbons alongados, com contatos predominantemente irregulares, é atribuído ao mecanismo de recristalização dinâmica através do GBM. Por outro lado, quando subdioblástico, experimentando condições metamórficas superiores, alguns grãos validam o mecanismo de Grain Boundary Area Reduction (GBAR) – típico do processo de recristalização estática (em função do cesso da deformação) – com formas regulares (poligonais), contatos tríplices e tamanhos acima de 2 mm (Figura 5C).

A muscovita, quando presente, costuma apresentar uma geometria fish e contornar agregados de quartzos recristalizados (Figura 5D), marcando bem uma foliação S-C (Figura 5E).

A biotita e o anfibólio são fases que também controlam a xistosidade da rocha, estando xenoblásticas, estiradas e espaçadas ao longo da foliação. A aparição está associada a relíquias de um protólito de composição granítica.

CONFIGURAÇÃO ESTRUTRAL E METAMÓRFICA

A superposição de eventos deformacionais e metamórficos foram registrados, responsáveis pela transposição das estruturas pretéritas, desenvolvimento de uma foliação penetrativa, formação de geometrias dobradas posteriores e crescimento mineral.

O primeiro evento tectono-metamórfico D1/M1 não foi reconhecido no mapeamento, em razão da intensa transposição promovida por eventos subsequentes e exclusividade aos ortognaisses do embasamento cristalino, embora seja descrito regionalmente como um bandamento migmatítico-gnáissico. Considerando outras porções do Domínio Rio Piranhas-Seridó, é descrito que a transformação dos granitóides do embasamento transitou dentro da fácie anfibolito até alcançar a isógrada da anatexia, com a formação dos migmatitos (Ferreira, 1998).

A fase seguinte D2/M2 atingiu concomitantemente o embasamento cristalino e as rochas metasupracrustais, assim dobrando estruturas antigas, como o caso do acamamento sedimentar S0, visto na alternância de níveis quartzosos ou feldspáticos e micáceos nos paragnaisses e nos quartzitos. A foliação S2 produzida no evento é sempre vista modificada pelo momento seguinte e dobras F2 não foram documentadas.

O metamorfismo M2 é indicado através de texturas de mimerquitas, geradas tanto a partir da substituição catiônica de Ca^{2+} quanto de Na^{+} por K^{+} nos feldspatos alcalinos, resultando no intercrescimento de quartzo vermicular e plagioclásio (Barker, 1970) e critérios de recristalização dinâmica, principalmente rotação de subgrão em quartzos presentes nos mantos que circundam os porfiroclastos de microclima, demandando a imposição de condições de médio a alto grau em fácie anfibolito.

O evento D3/M3 representa a fase deformacional dúctil mais recente reconhecida na área e afetou todas as unidades mapeadas e estruturas pretéritas, por isso as suas feições são mais bem preservadas. Dobras sinformais e antiformais regionais apertadas com caimento para sul são geradas, com planos axiais subverticais marcando à foliação S3, definindo os principais lineamentos estruturais da área de estudo. Também é durante o último evento dúctil que se desenvolve as zonas de cisalhamento transcorrentes com direção nordeste-sudoeste.

O tratamento estatístico (Figura 6) em conjunto das atitudes medidas nas estruturas planares e lineares primárias afetadas pela deformação D3,revela uma variação sistemática na orientação dos planos da foliação S2. Os polos correspondentes se distribuem de maneira semelhanteformando um círculo máximo leste-oeste (linha preta

tracejada) em torno de um eixo norte (ponto vermelho). As lineações de estiramento mineral Lx2 e Lx3 (pontos pretos), marcada pelo crescimento orientado das biotitas e das muscovitas, tende a se orientar de modo semelhante a lineação de intersecção entre o plano da foliação S2 e o planoaxial de F3 (linha preta contínua).

Em relação ao pico metamórfico, o último evento pode ter atingido fácies anfibolito, haja vista a comum presença de geminações deformadas e estruturas de core-and-mantle nos feldspatos e a observação de recristalização dinâmica no quartzo.

Posteriormente, a circulação de fluidos ao longo das zonas de cisalhamento promoveu a transferência de massa e mudanças químicas nas rochas graníticas próximas às zonas de cisalhamento, envolvendo a entrada e mobilidade de grande quantidade de fluidos, responsáveis por mudanças nas características das rochas deformadas durante os processos de milonitização, então evidências de retrometamorfismo durante o evento mais tardio(Dantas et al., 2002).

Tal transformação está associada à lixiviação ácida, vinculada a um processo superficial da crosta (epitermal) em regiões de intrusão magmática – em que um fluido magmático rico em voláteis se separa de um magma silicatado hidratado, seguido pela distinção em fases de salmoura e vapor (com um limite superior estipulado em 2 Kbar para o fracionamento), posterior ascensão do vapor de baixa densidade através de fraturas na crosta terrestre e, por fim, condensação ou mistura com água meteórica gerando fluidos ácidos capazes de alterar rochas em temperaturas próximas de 400°C (Larsson, 2001).

O produto derivado do processo sugerido é o muscovita quartzito, registrados também por Legrand e Magini (1992), que apresentam feições reliquiares de rochas do embasamento, com as fases máficos (biotita ou anfibólio) e félsicas (feldspato alcalino e plagioclásio) sendo substituídas por muscovita, que rege a foliação penetrativa, a partir da mudança da fase hospedeira principal do K+, seguindo as reações:

3K(Fex, Mg1-x)3AlSi3O10(OH)2 (biotita) + 20H+ = KAl3Si3O10(OH)2 (muscovita) + 6SiO2 + 12H2O + 2K+ + 9(Fex2+, Mg1-x2+)

3KAlSi3O8+ 2H+ (feldspato alcalino) = KAl3Si3O10(OH)2 (muscovita) + 6SiO2 + 2K+

2K2 + 3CaAl2Si2O8 (plagioclásio) + 4H+ = 2KAl3Si3O1O(OH)2 (muscovita) + 3Ca2+

Portanto, durante o estágio de maior grau metamórfico, a deformação dos feldspatos e a recristalização dinâmica do quartzo indicam condições compatíveis com a fácies anfibolito. Posteriormente, a atuação dos fluidos promoveu mudanças químicas e transferência de massa, modificando progressivamente a composição mineralógica das rochas próximas às zonas de cisalhamento, em condições de fácies xisto verde.

SÍNTESE DA EVOLUÇÃO DOS QUARTZITOS TECTONO-HIDROTERMAIS

As zonas de cisalhamento são caracterizadas por serem o caminho para a ascensão de um volumoso magmatismo sin-cinemático e pelo desenvolvimento de cinturões miloníticos que afetam diferentes protólitos na Província Borborema, em função do aumento gradual do strain rumo ao núcleo da estrutura, reconhecendo uma transição de protomilonitos para ultramilonitos e substituição da foliação metamórfica por uma milonítica (Sm) (Caby et al., 1991; Cavalcanti de Araújo et al., 2003; Corsini et al., 1991; Vauchez et al., 1995).

A intensa deformação e a circulação de fluidos ao longo das zonas de cisalhamento promoveram a transformação progressiva de rochas graníticas do embasamento, com a substituição gradual da mineralogia primária e a evolução para um muscovita ortognaisse, muscovita quartzito e, nos estágios mais avançados, quartzito monominerálico. A presença residual de anfibólio, biotita, plagioclásio e feldspato potássico, associada relação de pseudomorfose e à preservação local do bandamento composicional, permite reconhecer a natureza granítica do protólito. Portanto, a deformação exerceu papel fundamental na gênese ao produzir a milonitização da rocha granítica e gerar caminhos favoráveis à infiltração e à mobilidade de fluidos.

Conclusão

Os resultados obtidos indicam que os muscovita quartzitos identificados na área não correspondem apenas a uma das unidades sedimentares da Fm. Jucurutu, mas também a um produto mais jovem do hidrotermalismo, resultante da transformação progressiva de rochas graníticas do embasamento submetidas à deformação e à intensa interação com fluidos. A preservação de minerais e estruturas reliquiares permite estabelecer essa relação genética, enquanto a substituição progressiva da associação mineral primária registra o avanço da transformação rumo aos termos predominantemente quartzosos e micáceos.

A gênese dessas rochas esteve diretamente condicionada às zonas de cisalhamento. Além de concentrar a deformação, tais estruturas favoreceram a circulação de fluidos e criaram as condições necessárias para a transferência de massa, em razão do desequilíbrio composicional do protólito com o sistema hidrotermal. A intensidade da transformação não pode ser explicada apenas pela milonitização, pois envolve uma modificação química capaz de substituir as fases originais e alterar profundamente a composição mineralógica da rocha.

A evolução reconhecida indica uma mudança nas condições físico-químicas após o estágio de maior grau metamórfico, compatível com a fácies anfibolito, seguida pela atuação de fluidos durante condições retrógradas compatíveis com a fácies xisto-verde.

Assim, a formação de muscovita representa um importante registro da alteração hidrotermal, associada à remoção e à mobilidade de componentes da rocha original e à modificação das fases portadoras dos elementos químicos.

Estudos posteriores poderão aprofundar a compreensão desse processo por meio da integração dos resultados de orientação cristalográfica, dados geoquímicos e os cálculos de balanço de massa, permitindo avaliar com maior precisão os mecanismos de

deformação, a evolução da trama mineral, transferência de massa e mudanças volumétricas.

Referências

BARKER, D. S. Compositions of granophyre, myrmekite, and graphic granite. Geological Society of America Bulletin, v. 8, n. 11, p. 3339–3350, 1970.

CABY, R. et al. Crustal Evolution and the Brasiliano Orogeny in Northeast Brazil. In: DALLMEYER, R. D.; LÉCORCHÉ, J. P. (Orgs.). The West African Orogens and Circum-Atlantic Correlatives. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991. p. 373–397.

CAVALCANTI DE ARAÚJO, Mário Neto et al. Microstructural evolution of the Seridó Belt, NE-Brazil: the effect of two tectonic events on development of c-axis preferred orientation in quartz. Journal of Structural Geology, v. 25, n. 12, p. 2089–2107, dez. 2003.

CHAKRABORTY, S.; MAJUMDAR, S. A.; SHUKLA, D. A. Role of fluid in strain softening within the Main Central thrust in Sikkim: The origin of quartz-rich mylonites. Journal Of Structural Geology, [s. l], v. 140, p. 1-27, 2020.

CORSINI, M.; VAUCHEZ, A.; ARCHANJO, C.; SÁ, E. F. J. de. Strain transfer at continental scale from a transcurrent shear zone to a transpressional fold belt: the Patos–Seridó system, northeastern Brazil. Geology, v. 19, p. 586–589, 1991.

DANTAS, E. L.; HACKSPACHER, P. C.; MAGINI, C.; LEGRAND, J. M. Sistema Sm–Nd em Rocha-Total Aberto Versus Fechado: comportamento isotópico em zonas de alta deformação. Revista do Instituto de Geociências – USP, v. 2, p. 109–129, 2002.

FERREIRA, C. A. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. Caicó. Folha SB.24-Z-B – Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. Escala 1:250.000. Brasília: CPRM, 1998. 152 p. il.

HIPPERTT, J F. Breakdown of feldspar, volume gain and lateral mass transfer during mylonitization of granitoid in a low metamorphic grade shear zone. Journal Of Structural Geology, [s. l], v. 20, n. 2/3, p. 175-193, 1998.

LARSSON, D. Transition of granite to quartz–kyanite rock at Hålsjöberg, southern Sweden: consequence of acid leaching and later metamorphism. GFF, v. 123, n. 4, p. 237–246, 2001.

LARSSON, D. Transition of granite to quartz–kyanite rock at Hålsjöberg, southern Sweden: consequence of acid leaching and later metamorphism. GFF, v. 123, n. 4, p. 237–246, 2001.

LEGRAND, J. M.; MAGINI, C. Avaliação das condições termodinâmicas e dos movimentos de matéria na transformação de um granito em um muscovita-quartzito numa zona de cisalhamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992. Anais [...] São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia (SBG), 1992. p. 433–435.

MCCAIG, A M. Fluid-rock interaction in some shear zones from the Pyrenees. Journal Of Metamorphic Geology, [s. l], p. 129-141, 1984.

PASSCHIER, C. W.; TROUW, R. A. J. Microtectonics. 2. ed. Berlin: Springer, 2005.

SILVA, Matheus Alves da et al. Strain localization in quartzo-feldspathic mylonites from Patos shear zone revealed by EBSD data. Journal Of Structural Geology, [s. l], v. 200, p. 1-23, 2025.

VAUCHEZ, A. et al. The Borborema shear zone system, NE Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 8, n. 3–4, p. 247–266, jul. 1995.

YONKEE, W. A.; PARRY, T. W.; BRUHN, L. R. RELATIONS BETWEEN PROGRESSIVE DEFORMATION AND FLUID-ROCK INTERACTION DURING SHEAR-ZONE GROWTH IN A BASEMENT-CORED THRUST SHEET, SEVIER OROGENIC BELT, UTAH. American Journal Of Science, [s. l], v. 303, p. 1-59, 2003.

Anexos



Figura 1 - Mapa Geológico da Porção Norte do Município de Jucurutu



Figura 2 - Aspectos macroscópicos e microscópicos de um hornblenda-biotita ortognaisse, como a foliação milonítica (A e B), Ribbons de quartzo (C) e porfiroclastos de feldspato (D).



Figura 3 - Afloramentos visitados de um paragnaisse (A), muscovita quartzito (B e C) e mármore (D), representantes do Grupo Seridó.



Figura 4 - Características petrográficas associadas ao muscovita quartzito da Fm. Jucurutu, como a xistosidade (A), microestrutura de dragging (B), forma reliquiar de ribbons de quartzo (C) e porfiroclasto de feldspato potássico (D).



Figura 5 - (A) Afloramento de muscovita quartzito (tectono-hidrotermal). (B) Estrutura xistosa. (C) Feições de competição entre mecanismos de recristalização. (D) Mica fish. (E) Foliação S-C.



Figura 6 - Estereograma de hemisfério inferior apresentando a frequência da distribuição dos polos de S2 e a posição das lineações de estiramento mineral e eixo axial relacionados a D3.

CÓDIGO: ET1618

AUTOR: LETICIA ROSADO PINHEIRO

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Desenvolvimento de Solução Tecnológica para Produção de Hidrogênio Verde a partir de Efluente Têxtil Sintético

Resumo

A busca por alternativas sustentáveis para a produção de energia e o tratamento de efluentes tem impulsionado o desenvolvimento de processos eletroquímicos integrados. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o tratamento de um efluente têxtil sintético contendo azul de metileno por oxidação eletroquímica, associado à produção de hidrogênio utilizando energia proveniente de placas fotovoltaicas. Foram realizados ensaios em uma célula eletroquímica constituída por ânodo de diamante dopado com boro (BDD) e cátodo de platina, nas configurações dividida e não dividida, sob diferentes densidades de corrente. O processo de tratamento foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis e por análises físico-químicas, enquanto a configuração dividida permitiu a coleta e quantificação do hidrogênio produzido no compartimento catódico. Entre as condições avaliadas, a densidade de corrente de 80 mA/cm² apresentou maior taxa de remoção do azul de metileno e maior produção de hidrogênio, sendo selecionada para um ensaio de maior duração. Após o tratamento, foi realizada uma avaliação preliminar do potencial de utilização do efluente tratado para irrigação, utilizando sementes de girassol submetidas a diferentes concentrações do efluente. Os resultados indicam o potencial da associação entre tratamento eletroquímico de efluentes e produção de hidrogênio utilizando energia solar, contribuindo para estratégias de economia circular e de produção mais sustentável de combustíveis.

Palavras-chave: Oxidação eletroquímica. Efluente têxtil sintético. Hidrogênio verde.

TITLE: Development of a Technological Solution for Green Hydrogen Production from Synthetic Textile Effluent

Abstract

The search for sustainable alternatives for energy production and wastewater treatment has driven the development of integrated electrochemical processes. In this context, this study aimed to evaluate the treatment of a synthetic textile effluent containing methylene blue by electrochemical oxidation, combined with hydrogen production using energy from photovoltaic panels. Experiments were conducted in an

electrochemical cell consisting of a boron-doped diamond (BDD) anode and a platinum cathode, in divided and undivided configurations, under different current densities. The treatment process was monitored by UV-Vis spectroscopy and physicochemical analyses, while the divided configuration enabled the collection and quantification of the hydrogen produced in the cathodic compartment. Among the evaluated conditions, the current density of 80 mA/cm² presented the highest methylene blue removal rate and the highest hydrogen production, and was therefore selected for a longer-duration experiment. After treatment, a preliminary evaluation of the potential use of the treated effluent for irrigation was carried out, using sunflower seeds exposed to different concentrations of the effluent. The results indicate the potential of combining electrochemical effluent treatment with hydrogen production using solar energy, contributing to circular economy strategies and more sustainable fuel production.

Keywords: Electrochemical oxidation. Synthetic textile effluent. Green hydrogen.

Introdução

A crescente demanda por energia, associada à necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado a busca por alternativas capazes de contribuir para a transição para uma matriz energética mais sustentável. Nesse contexto, o hidrogênio tem recebido destaque como vetor energético devido à possibilidade de utilização em diferentes aplicações e à capacidade de armazenar e transportar energia. Entre as diferentes rotas de produção, a eletrólise da água apresenta especial interesse por permitir a obtenção de hidrogênio por meio de um processo eletroquímico, podendo ser associada a fontes renováveis de eletricidade, como a energia solar, fazendo com que o hidrogênio produzido possa ser classificado como hidrogênio verde, apresentando potencial para contribuir com a descarbonização de setores de difícil eletrificação direta (SANTOS; SEQUEIRA; FIGUEIREDO, 2013; IEA, 2023).

A produção de hidrogênio por eletrólise, entretanto, envolve desafios relacionados ao consumo energético, aos materiais empregados nos eletrolisadores, à eficiência do processo e à qualidade da água utilizada. Nesse sentido, o aproveitamento de fontes alternativas de água, especialmente aquelas provenientes de processos de tratamento de efluentes, apresenta-se como uma possibilidade de ampliar a disponibilidade de recursos hídricos para aplicações energéticas, associando o tratamento de águas residuárias à produção de um vetor energético.

Paralelamente, a geração de efluentes industriais constitui um importante desafio ambiental, particularmente em atividades que utilizam corantes e outros compostos químicos em seus processos produtivos. Efluentes contendo corantes sintéticos podem apresentar elevada complexidade e dificuldade de degradação por processos convencionais, tornando necessária a investigação de tecnologias alternativas de tratamento (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Nesse contexto, os processos eletroquímicos apresentam potencial para a degradação de compostos orgânicos por meio de reações de oxidação e redução promovidas na interface eletrodo-solução.

A oxidação eletroquímica pode ocorrer por mecanismos diretos ou indiretos. Na oxidação indireta, espécies oxidantes são eletrogeradas no sistema e posteriormente reagem com os contaminantes, promovendo sua transformação e degradação. A

eficiência do processo está relacionada a fatores como material dos eletrodos, composição do eletrólito, densidade de corrente, características do efluente e condições de operação (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006). Entre os materiais empregados, o diamante dopado com boro (BDD) apresenta características favoráveis à oxidação de contaminantes, incluindo elevada estabilidade e capacidade de gerar espécies fortemente oxidantes. Assim, a escolha da densidade de corrente constitui um importante parâmetro operacional, influenciando tanto a remoção dos contaminantes quanto o consumo energético do processo.

Além do tratamento do efluente, a configuração da célula eletroquímica pode permitir a associação entre a oxidação dos contaminantes no ânodo e a produção de hidrogênio no cátodo. Estudos demonstram a possibilidade de produzir H_2 no compartimento catódico simultaneamente à oxidação de compostos orgânicos no compartimento anódico, inclusive utilizando ânodos de BDD (SANTOS et al., 2020). Essa abordagem foi também investigada com alimentação proveniente de energia fotovoltaica, demonstrando a possibilidade de integrar a degradação eletroquímica de corantes à produção de hidrogênio (CARDOZO et al., 2022). Trabalhos recentes reforçam ainda o potencial da produção simultânea de H_2 e da descontaminação de águas contendo corantes em sistemas eletroquímicos (PATEL et al., 2024).

Nesse contexto, o presente trabalho propõe o estudo experimental do tratamento de um efluente têxtil sintético contendo azul de metileno por meio de oxidação eletroquímica, utilizando uma célula constituída por ânodo de diamante dopado com boro e cátodo de platina.

Metodologia

A execução do trabalho foi iniciada com o preparo do efluente têxtil sintético, constituído por azul de metileno, sulfato de sódio (Na_2SO_4) e água Milli-Q. Para o preparo, foram utilizados 1 mL de azul de metileno e 28,408 g de Na_2SO_4, sendo os componentes dissolvidos em água Milli-Q até a obtenção de 1 L do efluente utilizado nos ensaios. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi utilizado na concentração de 0,5 M como eletrólito de suporte para a célula.

Em seguida, foi realizada a montagem da célula eletroquímica dividida, constituída por dois compartimentos separados por uma membrana catiônica, contendo um ânodo de diamante dopado com boro (BDD) e um cátodo de platina, como pode ser visto na figura 1. O sistema foi conectado a uma bomba responsável pela circulação do efluente entre a célula e o recipiente de armazenamento, contendo inicialmente 1 L de efluente a ser tratado. A célula foi conectada à fonte de alimentação elétrica em corrente contínua, por meio de fios de cobre, sendo aplicadas densidades de corrente de 40, 60 e 80 mA/cm^2. Considerando uma área de eletrodo de 9 cm^2, foram realizados ensaios em cada uma dessas condições. A energia elétrica utilizada nos experimentos foi proveniente do sistema de geração de energia fotovoltaica disponível no laboratório. O sistema completo pode ser visualizado na figura 2.

Para a quantificação do hidrogênio produzido na configuração dividida, foi utilizado o método de deslocamento de água. Uma proveta previamente preenchida com água e invertida em um recipiente também contendo água foi posicionada de forma a permitir a coleta do gás produzido no compartimento catódico. À medida que o gás era produzido, a água era deslocada do interior da proveta, permitindo a determinação do volume acumulado de gás.

Antes do início de cada experimento, foi coletada uma amostra inicial do efluente para caracterização. Após o acionamento do sistema eletroquímico, foram coletadas amostras nos tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos, totalizando 5 horas de tratamento. Em cada intervalo de coleta, foram realizadas medições de pH e registrados os valores de tensão e do volume acumulado de hidrogênio produzido nos ensaios realizados com a célula dividida.

Após a realização dos experimentos com a célula dividida, foram conduzidos ensaios utilizando a configuração não dividida. Para isso, a membrana foi retirada e o sistema de coleta de gases foi removido, mantendo-se os demais componentes da célula eletroquímica. Os ensaios foram realizados sob as mesmas densidades de corrente e durante o mesmo período de tratamento, permitindo a comparação entre as duas configurações. As representações esquemáticas de ambas as configurações podem ser visualizadas nas figuras 3 e 4.

Para a análise da remoção do azul de metileno, inicialmente foram preparadas soluções padrão do corante com concentrações de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 ppm, com volume final de 4 mL. As soluções foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), na faixa de 200 a 800 nm, permitindo a obtenção dos espectros de absorbância e a identificação da região de maior absorção do corante. A partir das soluções padrão, foi construída uma curva de calibração relacionando a absorbância à concentração de azul de metileno. Posteriormente, as amostras coletadas durante os experimentos foram analisadas nas mesmas condições, permitindo determinar a concentração do corante ao longo do tratamento.

Além da análise por UV-Vis, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), utilizando as amostras inicial e final de cada experimento, permitindo avaliar alterações nas características físico-químicas do efluente após o tratamento eletroquímico.

A partir dos resultados obtidos nos experimentos iniciais, foi selecionada a condição que apresentou desempenho mais satisfatório quanto à remoção do azul de metileno e à produção de hidrogênio. Nessa condição, correspondente à densidade de corrente de 80 mA/cm^2 e à configuração de célula dividida, foi realizado um experimento adicional com 10 L de efluente e duração de 10 horas. Durante esse ensaio, foram coletadas amostras nos tempos de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 minutos. As amostras foram submetidas à análise por UV-Vis, enquanto foram registrados os dados referentes à produção de H_2 e ao consumo energético, permitindo avaliar o comportamento do sistema durante o tratamento prolongado.

Após a realização do experimento de maior duração, foi conduzido um ensaio preliminar com o objetivo de avaliar o potencial de utilização do efluente têxtil sintético tratado para irrigação. Para isso, foram utilizadas sementes de girassol, sendo três

sementes distribuídas em cada recipiente contendo solo, totalizando dois recipientes para cada condição experimental. Foram avaliadas oito condições de irrigação: água Milli-Q, água de osmose reversa, água de torneira e soluções contendo 1%, 3%, 10%, 30% e 100% do efluente tratado, sendo as soluções diluídas com água Milli-Q. Diariamente, foram adicionados 4 mL da respectiva solução de irrigação em cada recipiente. O desenvolvimento das plantas foi acompanhado ao longo do período experimental, sendo observados o início da germinação e o crescimento das plantas.

Resultados e Discussões

O tratamento eletroquímico do efluente têxtil sintético contendo azul de metileno permitiu avaliar como a configuração da célula e a densidade de corrente influenciam a remoção do corante, a variação do pH, a redução do carbono orgânico total (COT), a produção de hidrogênio e o consumo energético do processo. Os espectros de UV-Vis mostraram redução progressiva da intensidade das bandas de absorção ao longo do tratamento, indicando a diminuição da concentração das espécies responsáveis pela coloração.

Os primeiros seis experimentos, com duração de 300 min cada, foram analisados por espectroscopia de absorbância. Na célula dividida, os espectros das densidades de corrente de 40, 60 e 80 mA/cm² mostram redução progressiva das bandas de absorção na região do visível ao longo do tratamento (figuras 5, 6 e 7). Nas três condições, a banda característica entre 640 e 700 nm cai de forma acentuada, acompanhada pelo desaparecimento visual da coloração azul das amostras (figura 8). Em 80 mA/cm², a perda de cor é particularmente rápida; em 40 mA/cm², a mudança é mais gradual. Isso está relacionado ao aumento da taxa de transferência de carga com a densidade de corrente: quanto maior a densidade de corrente, maior a carga elétrica transferida por unidade de área do eletrodo em um dado intervalo de tempo, o que favorece a geração de espécies oxidantes e acelera a degradação do contaminante.

Esse comportamento é consistente com a degradação eletroquímica do azul de metileno. Em processos de oxidação anódica com BDD, a elevada estabilidade eletroquímica do material e sua capacidade de gerar espécies oxidantes na interface eletrodo-solução favorecem a oxidação de compostos orgânicos. No mecanismo considerado neste trabalho, a oxidação ocorre predominantemente de forma indireta, por espécies oxidantes formadas a partir da eletrólise da água.

Nos experimentos sem membrana, também houve diminuição progressiva das bandas de absorção e da intensidade da coloração (figuras 9, 10 e 11). Em comparação com os experimentos com membrana, porém, a redução da absorbância é um pouco mais lenta nos primeiros tempos de tratamento, principalmente na menor densidade de corrente. As amostras também passam gradualmente da coloração azul para uma aparência praticamente incolor (figura 12).

Para quantificar a redução do azul de metileno, foi construída uma curva de calibração a partir de soluções padrão em diferentes concentrações do corante, em 640 nm, região de forte absorção do azul de metileno (figura 13). A partir dessa curva, foram construídos

os gráficos de concentração em função do tempo para as células dividida e não dividida (figuras 14 e 15). Os resultados mostram uma redução muito rápida da concentração aparente do corante nos primeiros minutos de tratamento, seguida de uma fase de estabilização. Na célula dividida, as três densidades de corrente apresentam queda acentuada já nos primeiros 15 a 30 minutos; o mesmo padrão aparece na célula não dividida, com uma diminuição um pouco mais gradual da concentração.

A redução da absorbância do azul de metileno representa, sobretudo, a remoção ou transformação das espécies responsáveis pela absorção naquela região espectral, e não comprova, isoladamente, a mineralização completa da matéria orgânica. A molécula pode se transformar em intermediários de oxidação que não apresentam a mesma absorção característica, mesmo que parte do carbono orgânico permaneça no meio.

A variação de pH ao longo do processo também teve comportamento bastante distinto entre as duas configurações de célula. Na célula dividida, o pH caiu rapidamente após o início da eletrólise, partindo de valores próximos da neutralidade e atingindo 2 a 3 nos primeiros intervalos; depois, a queda continuou de forma mais gradual, chegando a valores entre 1 e 2 ao final dos 300 min. Na célula não dividida, o pH teve uma pequena redução inicial em algumas condições, seguida de aumento progressivo ao longo do tratamento, atingindo valores entre 11 e 12 ao final do experimento. Esse padrão se repetiu nas três densidades de corrente (figuras 16 e 17).

Essa diferença ocorre porque a membrana impede a mistura imediata dos produtos gerados nas regiões anódica e catódica, visto que a formação de íons hidroxila no compartimento catódico favorece a alcalinização do meio, enquanto processos de oxidação da água no compartimento anódico contribuem para o aumento da acidez. Isso mostra que a configuração da célula afeta não apenas a remoção do corante, mas também o equilíbrio ácido-base do sistema.

Nos gráficos de COT (figuras 18 e 19), há uma tendência geral de redução do COT com o aumento da densidade de corrente na célula dividida, coerente com a atuação do BDD na geração de espécies fortemente oxidantes. Os resultados de UV-Vis e COT devem ser interpretados de forma complementar, pois a queda acentuada da absorbância nos primeiros minutos mostra a rápida transformação do corante, enquanto a redução do COT, especialmente em 80 mA/cm², indica que o tratamento também reduziu a matéria orgânica carbonácea.

A produção de H_2 foi avaliada na célula dividida pelo método do deslocamento de água, o que permitiu acompanhar o volume acumulado de gás no compartimento catódico. A figura 20 mostra o aumento progressivo do volume de H_2 ao longo do tempo nas três densidades de corrente, em comparação com o volume teórico (linhas tracejadas). Há uma relação clara entre a densidade de corrente aplicada e a quantidade de H_2 produzida, visto que a densidade de corrente de 40 mA/cm² apresentou os menores volumes acumulados, 60 mA/cm² produção intermediária e 80 mA/cm² os maiores volumes ao longo do experimento. Essa tendência é coerente com a relação entre carga elétrica e produção eletroquímica de hidrogênio, em que no cátodo, a evolução de H_2 está associada à transferência de elétrons para espécies contendo hidrogênio, e, pela Lei de Faraday, a quantidade teórica de uma espécie formada eletroquimicamente é proporcional à carga elétrica transferida.

Embora o aumento da densidade de corrente tenha favorecido a remoção do azul de metileno, esse ganho veio acompanhado de maior consumo energético. Na célula dividida, o consumo energético específico foi de aproximadamente 14 kWh/m³ em 40 mA/cm², 22 kWh/m³ em 60 mA/cm² e 35 kWh/m³ em 80 mA/cm². Na célula não dividida, os valores foram de aproximadamente 15, 31 e 47 kWh/m³, respectivamente (figuras 21 e 22). Nas condições avaliadas, a célula dividida apresentou consumo energético específico menor que a célula não dividida nas três densidades de corrente.

A análise dos parâmetros físico-químicos realizada nas amostras inicial e final permite complementar a avaliação do tratamento eletroquímico do efluente (figura 23). Na configuração com membrana, observou-se redução da turbidez em todas as densidades de corrente avaliadas. A redução foi especialmente expressiva nas maiores correntes, indicando que o processo eletroquímico contribuiu para a remoção de partículas ou espécies capazes de provocar dispersão da luz no meio. Na condição de 0,72 A, apesar da elevada turbidez inicial, o valor final apresentou redução superior a 98%, evidenciando uma alteração significativa das características físicas do efluente após o tratamento.

Na célula sem membrana, também foi observada redução da turbidez em todas as condições avaliadas. Nesse caso, os valores finais foram semelhantes entre as diferentes correntes, indicando que, para esse parâmetro, o aumento da corrente não proporcionou diferenças tão marcantes quanto as observadas na célula dividida. De modo geral, os resultados de turbidez indicam que o tratamento foi capaz de melhorar significativamente esse aspecto da qualidade do efluente nas duas configurações avaliadas.

Quanto à condutividade, na célula com membrana foi observada redução entre as amostras inicial e final nas três condições. Na célula sem membrana, por outro lado, os valores permaneceram praticamente constantes, com pequenas variações entre as amostras iniciais e finais. A maior alteração observada na configuração dividida pode estar relacionada à separação dos compartimentos e à movimentação de espécies iônicas durante o processo eletroquímico. Entretanto, a condutividade está diretamente relacionada à quantidade e à mobilidade das espécies iônicas presentes na solução, de modo que sua variação não deve ser interpretada isoladamente como indicação de remoção de contaminantes.

Em relação ao oxigênio dissolvido, os resultados apresentaram comportamentos distintos entre as configurações. Na célula dividida, houve aumento da concentração de oxigênio dissolvido para as correntes de 0,36 e 0,54 A, enquanto em 0,72 A ocorreu uma pequena redução, considerando os valores apresentados na tabela. Na célula sem membrana, observou-se aumento para 0,36 e 0,54 A, seguido de redução mais acentuada na condição de 0,72 A. Essas variações podem estar relacionadas às alterações nas condições eletroquímicas do sistema e à geração e ao consumo de espécies durante o tratamento. Entretanto, como o oxigênio dissolvido não constitui o principal indicador utilizado para avaliar a remoção do azul de metileno neste trabalho, esses resultados devem ser considerados como informações complementares ao comportamento do sistema.

Os sólidos suspensos apresentaram variações entre as condições experimentais. O valor negativo obtido para a condição de 0,54 A na célula dividida não representa uma

concentração física de sólidos suspensos abaixo de zero, devendo ser interpretado como uma limitação ou variação associada à metodologia de determinação e à precisão da análise. De maneira geral, os dados indicam que não houve um comportamento uniforme desse parâmetro entre as diferentes condições, sendo mais adequado utilizá-lo como informação complementar ao tratamento.

Em conjunto, esses resultados mostram que a oxidação eletroquímica com ânodo de BDD reduziu rapidamente a coloração do efluente sintético, com efeito mais rápido nas maiores densidades de corrente, e que essa remoção não se limitou ao aspecto visual, pois a queda do COT, mais expressiva em 80 mA/cm², indica redução real da matéria orgânica carbonácea.

Com base na análise conjunta dos experimentos de cinco horas, a condição de 80 mA/cm² na célula dividida foi selecionada para um ensaio adicional de maior duração e volume, buscando verificar o comportamento do sistema em condições mais próximas de uma operação prolongada. Nesse experimento, foram tratados 10 L de efluente durante 10 horas, com coletas entre 0 e 600 minutos. Os espectros de UV-Vis desse ensaio mostraram a evolução da absorbância do efluente ao longo do tratamento, permitindo acompanhar a permanência ou redução das espécies responsáveis pelas bandas espectrais observadas nos experimentos anteriores (figura 24). O período de 10 horas permitiu observar a continuidade do processo após a etapa inicial de remoção rápida identificada nos experimentos de 5 horas. Também foram feitas as medições de pH, o qual se manteve quase constante assumindo valores de pH ácidos (figura 25).

O aumento da densidade de corrente também favoreceu a produção de H_2 (figura 26), como esperado pela relação entre carga elétrica e quantidade de matéria formada eletroquimicamente, mas trouxe maior consumo energético (figura 27), permitindo observar que a condição de maior corrente não é, portanto, a de maior eficiência energética. A condição de 80 mA/cm² em célula dividida foi selecionada por reunir o conjunto mais favorável entre as avaliadas (remoção rápida do corante, maior redução de COT, maior produção de H_2 e menor consumo energético específico que a célula não dividida na mesma densidade de corrente), mas essa escolha vale para as condições experimentais deste estudo, não como uma densidade de corrente ótima geral para sistemas com BDD.

Como etapa complementar ao tratamento eletroquímico, foi realizado um ensaio preliminar visando avaliar a possibilidade de utilização do efluente tratado na irrigação de plantas. Para isso, sementes de girassol foram submetidas a diferentes condições de irrigação, utilizando-se como referência água Milli-Q, água de osmose reversa e água de torneira, além de soluções contendo diferentes proporções do efluente tratado, correspondentes a 1%, 3%, 10%, 30% e 100%. O acompanhamento do crescimento permitiu observar diferenças no desenvolvimento das plantas ao longo do período experimental, conforme apresentado na figura 28.

As primeiras evidências de germinação foram observadas a partir do sexto dia de acompanhamento. Ao longo dos dias seguintes, algumas plantas apresentaram crescimento progressivo, sendo observada uma evolução mais evidente até aproximadamente o vigésimo dia. Demonstrando que a presença do efluente tratado, nas concentrações avaliadas, não impediu a germinação das sementes. Portanto, os resultados obtidos servem como indicativo inicial para estudos posteriores sobre a

possibilidade de aproveitamento do efluente tratado em aplicações agrícolas ou de irrigação.

Dessa forma, os resultados obtidos demonstram o potencial da oxidação eletroquímica com BDD para o tratamento do efluente têxtil sintético estudado e evidenciam a possibilidade de integrar esse tratamento à produção de hidrogênio na configuração dividida. A utilização de energia proveniente de fonte fotovoltaica reforça o caráter renovável da abordagem, enquanto o experimento de maior volume e duração permitiu uma primeira avaliação do comportamento do sistema em uma condição prolongada de operação.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade experimental da aplicação da oxidação eletroquímica utilizando ânodo de diamante dopado com boro (BDD) para o tratamento do efluente têxtil sintético contendo azul de metileno, associada à produção de hidrogênio na configuração de célula dividida. A análise por espectroscopia UV-Vis evidenciou redução progressiva das bandas de absorção do corante ao longo do tratamento e a análise de concentração confirmou a redução acentuada do azul de metileno. A análise de carbono orgânico total complementou os resultados obtidos por UV-Vis, indicando redução da matéria orgânica carbonácea, especialmente na densidade de corrente de 80 mA/cm².

A comparação entre as configurações demonstrou que tanto a célula dividida quanto a não dividida foram capazes de promover a redução da coloração do efluente, porém a configuração dividida apresentou uma remoção mais rápida nos primeiros tempos de tratamento. Além disso, a separação dos compartimentos da célula possibilitou a coleta do hidrogênio produzido no cátodo, tornando essa configuração mais adequada à proposta de integração entre tratamento do efluente e geração de combustível.

A produção de hidrogênio apresentou aumento com a densidade de corrente aplicada, sendo a condição de 80 mA/cm² responsável pelos maiores volumes acumulados de H_2, a qual foi selecionada para o experimento de maior duração por apresentar o conjunto mais favorável de resultados, incluindo maior velocidade de remoção do azul de metileno, maior redução de COT e maior produção de H_2, além de apresentar menor consumo energético específico que a célula não dividida na mesma densidade de corrente. Esse novo experimento tratou 10 L de efluente durante 10 horas, permitindo avaliar o comportamento do sistema em uma operação prolongada.

Dessa forma, o estudo evidencia o potencial da integração entre tratamento eletroquímico de efluente têxtil sintético e produção de hidrogênio utilizando energia proveniente de fonte fotovoltaica. A abordagem permite associar a redução de contaminantes à geração de um produto de interesse energético, contribuindo para o desenvolvimento de processos alinhados à utilização de fontes renováveis e aos princípios da economia circular. Como perspectivas futuras, recomenda-se aprofundar a avaliação da eficiência do processo e da estabilidade do sistema em operações de maior escala e duração.

Referências

CARDOZO, Jussara Câmara; DA SILVA, Djalma R.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; QUIROZ, Marco A.; DOS SANTOS, Elisama V. Photovoltaic electrochemically driven degradation of Calcon dye with simultaneous green hydrogen production. Materials, Basel, v. 15, n. 21, p. 7445, 2022. DOI: 10.3390/ma15217445.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA).Global Hydrogen Review 2023. Paris: IEA, 2023. DOI: 10.1787/cb2635f6-en.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; BRILLAS, Enric. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.017.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chemical Society Reviews, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006. DOI: 10.1039/B517632H.

PATEL, Rahul P.; PATANIYA, Pratik M.; SIRAJ, Sohel; SAHATIYA, Parikshit; SUMESH, C. K. Simultaneous production of green hydrogen and decontamination of dye wastewater using WSe_2–CuO/graphite electrochemical cell. International Journal of Hydrogen Energy, v. 55, p. 815–827, 2024. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.246.

SANTOS, Diogo M. F.; SEQUEIRA, César A. C.; FIGUEIREDO, José L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. Química Nova, v. 36, n. 8, p. 1176–1193, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013000800017.

SANTOS, José Eudes L.; DA SILVA, Djalma R.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; DOS SANTOS, Elisama V.; QUIROZ, Marco A. Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4-dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions using PbO_2, Sb-doped SnO_2 and Si/BDD anodes. Part 2: hydrogen production. RSC Advances, v. 10, p. 37947–37955, 2020. DOI: 10.1039/D0RA03954C.

SILVA, C. A.; SANTOS, L. H. Hydrogen production using reclaimed water: challenges and prospects. Renewable Energy, v. 208, p. 911–920, 2023.

ZANG, G. et al. Electrolysis of wastewater for hydrogen production: a review of effects and pre-treatment strategies. Journal of Power Sources, v. 532, p. 231395, 2022.

Anexos



Página 1



Página 2



Página 3



Página 4



Página 5



Página 6



Página 7



Página 8



Página 9



Página 10



Página 11



Página 12



Página 13



Página 14

CÓDIGO: ET1623

AUTOR: DIEGO LUAN DE SOUZA TAVARES

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MODELOS DE PROCESSADORES RISC-V UTILIZANDO LITEX/MIGEN

Resumo

A evolução da Inteligência Artificial na Borda (Edge AI) e da Internet das Coisas (IoT) impõe desafios de eficiência e processamento à arquitetura de computadores tradicional. Arquiteturas Específicas de Domínio (DSA) aliadas à ISA aberta RISC-V apresentam-se como solução promissora. Este trabalho propõe o desenvolvimento e a validação física do ChipV, um microprocessador RV32IMC de projeto autoral, estendido com uma unidade de Multiplicação e Acumulação (MAC) de ciclo único no espaço custom-0, para aceleração de Processamento Digital de Sinais (DSP). O hardware foi descrito em Python no ecossistema Migen/LiteX e sintetizado na placa Sipeed Tang Nano 20K (FPGA Gowin GW2AR-18C), em oito variantes que isolam os trade-offs de projeto. Os resultados indicam que a extensão M migra a lógica para blocos DSP dedicados, entregando aceleração de 7,3 vezes em rotinas matemáticas, mesmo com a queda de 36% na frequência máxima. Forçar o DSP em LUTs eleva a área em mais de 53%, inviabilizando dispositivos restritos. A validação, contudo, expôs uma limitação na decodificação: a ausência de exceção de instrução ilegal em variantes sem o módulo MAC gerou execuções silenciosas e incorretas no mesmo número de ciclos, invalidando as métricas de aceleração isoladas desse módulo. Conclui-se que aceleradores em FPGA exigem rigor de coprojeto hardware-software, apontando como trabalho futuro a refatoração das exceções no RTL e a evolução da suíte de testes para aferição de exatidão numérica.

Palavras-chave: RISC-V; FPGA; Migen/LiteX; arquitetura de domínio específico; MAC

TITLE: Development and Evaluation of RISC-V Processor Models Using LiteX/Migen

Abstract

The evolution of Edge Artificial Intelligence (Edge AI) and the Internet of Things (IoT) imposes efficiency and processing challenges on traditional computer architecture. Domain-Specific Architectures (DSA) combined with the open RISC-V ISA present themselves as a promising solution. This work proposes the development and physical validation of ChipV, a custom-designed RV32IMC microprocessor extended with a single-cycle Multiply-Accumulate (MAC) unit in the custom-0 space, for Digital Signal Processing (DSP) acceleration. The hardware was described in Python within the Migen/LiteX ecosystem and synthesized on the Sipeed Tang Nano 20K board (Gowin GW2AR-18C FPGA), across eight variants that isolate design trade-offs. Results show that the M extension migrates logic to dedicated DSP blocks, delivering a 7.3-fold acceleration in mathematical routines, even accounting for the 36% drop in maximum frequency. Forcing DSP onto LUTs raises area by more than 53%, making resource-constrained devices unfeasible. Validation, however, exposed a decoding limitation: the lack of illegal-instruction exception handling in variants without the MAC module produced silent, incorrect executions within the same cycle count, invalidating the isolated acceleration metrics for that module. It is concluded that FPGA accelerators demand rigorous hardware-software co-design, pointing to exception-handling refactoring in the RTL and test-suite evolution for numerical-accuracy assessment as future wo

Keywords: RISC-V; FPGA; Migen/LiteX; domain-specific architecture; MAC unit

Introdução

A evolução contínua das aplicações de computação embarcada, Internet das Coisas (IoT) e Inteligência Artificial na Borda (Edge AI) tem imposto desafios severos à arquitetura de computadores moderna. Conforme apontado por Hennessy e Patterson (2019), o esgotamento da Escala de Dennard e da Lei de Moore exige uma ruptura com os processadores de propósito geral, dado que a obtenção de ganhos de desempenho e eficiência energética não pode mais depender exclusivamente da redução litográfica dos transistores. Essa necessidade é exacerbada pela ascensão da computação de borda (Shi et al., 2016), onde a execução de modelos de IA diretamente nos dispositivos esbarra em limitações energéticas e no gargalo de transferência de dados da arquitetura tradicional de Von Neumann (Sze et al., 2017).

Nesse contexto, a comunidade acadêmica e a indústria convergem para o paradigma das Arquiteturas Específicas de Domínio (Domain-Specific Architectures - DSA), onde o hardware é adaptado para acelerar cargas de trabalho específicas (HENNESSY; PATTERSON, 2019; JOUPPI et al., 2017). Para viabilizar esse nível de customização sem os custos proibitivos de licenciamento das arquiteturas proprietárias, a arquitetura de conjunto de instruções (ISA) RISC-V emergiu como um padrão aberto, modular e altamente extensível, transformando o design de microprocessadores e impulsionando inovações voltadas à eficiência energética na borda (ASANOVIĆ; PATTERSON, 2014; ROSSI et al., 2015).

O ecossistema RISC-V foi projetado para permitir que projetistas implementem desde microcontroladores simples até processadores de alto desempenho, utilizando um

conjunto base de instruções inteiras (como o RV32I) que pode ser complementado por extensões padronizadas (Waterman et al., 2014). Para acelerar essa implementação, o uso de Linguagens de Descrição de Hardware (HDLs) modernas baseadas em Python — como o Migen e o Amaranth —, aliadas a geradores de System-on-Chip (SoC) como o LiteX, permite projetar e integrar SoCs complexos de forma iterativa e cada vez mais rápida (Kermarrec et al., 2020).

A arquitetura RISC-V oferece uma resposta institucionalizada a esse problema. Além de ser um conjunto de instruções aberto e livre de royalties, sua especificação reserva explicitamente faixas do espaço de codificação — os opcodes custom-0 a custom-3 — para extensões definidas pelo implementador (Waterman et al., 2014). Isso permite acrescentar uma instrução especializada sem violar a norma e sem perder a compatibilidade com o ferramental padrão, algo que, em arquiteturas proprietárias, exigiria licenciamento ou seria simplesmente impossível.

Neste contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento, a implementação e a validação do "ChipV", um processador RV32IMC de projeto autoral. O núcleo é construído com um pipeline clássico de cinco estágios, incorporando a extensão M, para multiplicação e divisão em hardware, a extensão C, para instruções compactadas, e um subsistema de cache L1 de mapeamento direto. Para atender às demandas de aceleração em processamento digital de sinais (DSP), a arquitetura foi estendida com uma unidade MAC (Multiply-Accumulate) de ciclo único, utilizando o opcode reservado custom-0. Adicionalmente, o processador conta com Registradores de Controle e Status (CSRs) e suporte a interrupções de hardware no modo de máquina (Modo M). Todo o núcleo é encapsulado via barramento Wishbone e integrado ao ecossistema LiteX, permitindo a execução bare-metal de aplicações complexas diretamente em Field-Programmable Gate Arrays (FPGAs).

Metodologia

O desenvolvimento do processador ChipV seguiu uma abordagem iterativa de projeto bottom-up. Toda a descrição de hardware foi realizada utilizando a linguagem Python integrada ao framework Migen/LiteX.

O núcleo possui um pipeline de cinco estágios (Fetch, Decode, Execute, Memory, Write-Back). Para garantir a integridade de dados e otimizar o fluxo RTL, projetou-se uma Forwarding Unit no estágio de execução, resolvendo dependências Read-After-Write (RAW) por roteamento direto de resultados, e uma Hazard & Branch Unit na decodificação para tratar dependências Load-Use via bolhas (flushes) e congelamentos (stalls), além de resolver saltos antecipadamente.

Na Extensão M, a multiplicação foi implementada em um ciclo via Árvore de Wallace combinacional, enquanto a divisão utiliza um algoritmo iterativo radix-2 isolado por uma FSM. Na Extensão C, introduziu-se um RVCExpander combinacional na decodificação para converter instruções de 16 para 32 bits, com o estágio de Fetch calculando o incremento dinâmico do PC.

Para acelerar algoritmos de Processamento Digital de Sinais (DSP), adicionou-se uma unidade MAC (Multiply-Accumulate) usando o espaço custom-0. Operando com um acumulador interno de 64 bits isolado do banco principal, permite acúmulos combinacionais de ciclo único, evitando gargalos de escrita concorrente.

O sistema conta com caches L1 de mapeamento direto, sendo a D-Cache configurada com políticas Write-Back e Write-Allocate. O banco de registradores Zicsr (Modo M) habilitou o tratamento de interrupções de hardware e exceções, desviando o fluxo para rotinas Trap escritas em C.

O núcleo foi encapsulado via Wishbone e validado em bare-metal no simulador Verilator. Para a validação física, adotou-se a placa Sipeed Tang Nano 20K (Gowin GW2AR-18C), ambiente com 20.736 LUT4, 15.552 ALUs, 15.552 flip-flops, 648 blocos RAM16SDP4, 46 BSRAM e 48 multiplicadores dedicados. Por fim, todas as variantes foram verificadas com a suíte oficial de conformidade riscv-tests.

Para mensurar o impacto arquitetural de cada extensão e do acelerador proposto, o núcleo ChipV foi instanciado e sintetizado em diferentes configurações. Essa abordagem permite isolar o custo em área e o impacto no caminho crítico (critical path) de cada módulo. Foram criadas oito variantes principais, descritas na Tabela 1, com o objetivo de responder a questões norteadoras sobre os trade-offs de projeto, cujos comparativos estão detalhados na Tabela 2.

Um cuidado metodológico determinante foi a métrica de ocupação. Como a contagem de células na síntese lógica não é comparável devido ao mapeamento variável de somadores (deslocando lógica entre LUT4 e ALU), adotou-se o relatório de utilização pós-empacotamento (post-place and route) do nextpnr, refletindo os recursos físicos efetivamente ocupados. Para garantir legitimidade, as variantes usaram memórias de tamanho fixo e dispensaram recompilação do firmware. A frequência máxima foi extraída da estimativa de análise temporal estática do nextpnr.

A validação do acelerador de produto escalar (dot product) ocorreu no sistema de testes integrado bench.c. O desempenho foi aferido pelos contadores de hardware 64 bits da extensão Zicntr: cycle (CSR 0xC00) e instret (CSR 0xC02, restrito a instruções efetivamente retiradas, ignorando bolhas de pipeline). A leitura ocorreu via instruções csrr injetadas imediatamente antes e depois de seis núcleos computacionais de teste. O custo em ciclos da própria medição foi descontado dos resultados finais, e múltiplas repetições garantiram a estabilidade estatística sob vetores de tamanho fixo. Os objetivos são, portanto: (i) quantificar o custo em área e o impacto em frequência de cada decisão de projeto; (ii) medir o desempenho de cada variante com contadores de hardware, em ciclos, instruções retiradas e ciclos por instrução; e (iii) consolidar recomendações de projeto para aplicações embarcadas, apoiadas em medições reprodutíveis.

Em conformidade com as diretrizes de integridade científica, os autores declaram o uso de ferramentas de Inteligência Artificial Generativa (IAG) — especificamente modelos de linguagem (LLMs) — nas fases de concepção de rotinas de código e análise de dados tabulares ao longo da pesquisa. Os autores responsabilizam-se integralmente pelo conteúdo final apresentado, atestando a curadoria humana na prevenção de plágios e na validação das precisões técnicas geradas, sendo estritamente vedada a submissão de texto

gerado como se fosse de autoria autônoma da IAG, bem como a inserção de projetos de terceiros nessas plataformas.

Resultados e Discussões

Esta seção apresenta primeiro os dados de ocupação de recursos e frequência, depois os de desempenho, e por fim confronta ambos, respondendo uma a uma às perguntas da Tabela 2. Todas as variantes foram verificadas funcionalmente antes da medição: o núcleo é aprovado em 48 dos 49 testes da suíte riscv-tests, e o único caso não aprovado corresponde ao teste de acesso desalinhado à memória, no qual o núcleo dispara a exceção prevista pela especificação em vez de realizar o acesso em hardware — comportamento legítimo, e não erro de cálculo. O programa de verificação da instrução customizada é aprovado em seus vinte e dois casos, e o firmware de inicialização do LiteX executa e responde pela interface serial nas variantes que concluem o roteamento.

A análise dos dados da Tabela 3 revela um comportamento contra intuitivo inicial que merece atenção: a variante RV32IM ocupa menos LUT4 do que a RV32I (7.435 contra 8.155), embora contenha um multiplicador e um divisor a mais. A explicação está nas outras colunas da mesma tabela. A ocupação de ALU triplica, saltando de 658 para 2.016 células, e quatro blocos MULT18X18 passam a ser usados. Ou seja, a lógica não desapareceu: ela migrou. O multiplicador foi absorvido pelos multiplicadores dedicados e a lógica aritmética do divisor foi mapeada para a cadeia de vai-um dedicada, que é um recurso distinto e abundante no dispositivo. Essa observação valida a decisão metodológica de medir a ocupação após o empacotamento e de reportar todas as categorias de recurso, e não apenas a contagem de LUT: uma análise restrita a LUT4 concluiria, erroneamente, que a extensão M reduz o custo do processador.

Um outro aspecto, o mais expressivo em magnitude corroborado pela Tabela 3, é o efeito do uso explícito dos blocos multiplicadores dedicados. Comparando a variante STANDARD com a STANDARD_LUT na Tabela 3, a ocupação de LUT4 salta de 7.999 para 12.305 células, um acréscimo de 4.306 células, ou 53,8%. Em termos percentuais relativos ao dispositivo, também detalhados na Tabela 3, a ocupação passa de 38% para 59%. O mesmo efeito aparece na Tabela 3 no par MAC16 e MAC16_LUT, com um acréscimo de 4.024 células, ou 52%. O ponto merece ênfase porque a economia é obtida trocando um recurso escasso, a lógica programável, por outro abundante e ocioso: mesmo na variante mais exigente, apenas 7 dos 48 multiplicadores dedicados são utilizados.

Os dados da Tabela 3 também respondem à pergunta central do trabalho. O custo da instrução customizada de 32 bits, obtido comparando RV32IMC com STANDARD, é de 343 células LUT4 (passando de 7.656 para 7.999), equivalente a 4,5% do núcleo e a 1,7% do dispositivo, mais três multiplicadores dedicados (saltando de 4 para 7). Trata-se de um custo modesto. Já a economia obtida ao reduzir a precisão do MAC de 32 para 16 bits, comparando STANDARD com MAC16, é de apenas 258 células LUT4 (ou 3,2%) — acompanhada da liberação de dois multiplicadores dedicados (caindo de 7 para 5). Esse é um achado que altera a recomendação de projeto: no caminho de lógica programável, a redução de precisão parecia atrativa; no caminho de DSP, a economia praticamente desaparece, porque o custo do multiplicador foi transferido para um recurso que sobra. A

variante MAC16 deixa de se justificar por área e passa a se justificar apenas em cenários com escassez de blocos DSP.

Por fim, ao examinar a variante MAC16_FIT na Tabela 3, que reduz as caches de 64 para 16 linhas, nota-se que ela ocupa apenas 5.600 células LUT4, o que corresponde a 27% do dispositivo segundo a Tabela 3. A análise da Tabela 3 demonstra que essa alteração também reduz o uso de blocos RAM16SDP4 de 380 para 125. É a configuração mais enxuta do conjunto, e a mais folgada para futuras extensões — a um preço que se revelará elevado na análise de desempenho.

O domínio clkout é o que governa o desempenho do processador, sendo o foco central desta análise temporal, detalhada na Tabela 4. A tendência geral observada é coerente com a teoria arquitetural: cada acréscimo de funcionalidade alonga o caminho crítico (critical path). A variante RV32I atinge 67,95 MHz; a adição do multiplicador e do divisor (RV32IM) reduz esse valor para 43,34 MHz, representando uma queda de 36%. Subsequentemente, a extensão C (RV32IMC) impõe uma redução adicional de 24%, limitando a frequência a 32,93 MHz. Esse resultado é esperado, uma vez que a decodificação de instruções compactadas insere lógica combinacional no estágio de busca (fetch), que tipicamente compõe o gargalo de temporização do pipeline.

Um ponto que exige atenção, evidenciado na Tabela 4, é o fato de a variante STANDARD atingir 51,81 MHz, um valor superior ao da RV32IMC (32,93 MHz), apesar de conter maior complexidade de hardware. Isso não indica que o acréscimo de um acumulador acelera o circuito, mas sim que a estimativa de frequência é altamente sensível ao resultado da etapa de posicionamento (placement), a qual envolve heurísticas com componentes aleatórios. Quando a ocupação de área se aproxima do limite do dispositivo, pequenas variações no posicionamento produzem caminhos críticos substancialmente distintos. Esse fenômeno evidencia uma limitação metodológica: uma única execução do fluxo de síntese não é uma medida definitiva da frequência máxima. Recomenda-se, como trabalho futuro, a execução do posicionamento com múltiplas sementes aleatórias (random seeds), reportando a mediana e a dispersão — uma prática consolidada na literatura de ferramentas abertas de automação de design eletrônico (EDA). Sob a mesma ótica, reforça-se a necessidade de uma investigação mais profunda no caso da variante MAC16, que, apesar de teoricamente menor, obteve falha na análise temporal (FAIL), atingindo apenas 11,01 MHz no domínio clkout, demandando variação nas restrições de posicionamento para contornar gargalos locais.

Nota-se ainda que a variante STANDARD_LUT não concluiu o fluxo de design, retornando um erro de posicionamento (Tabela 4). Embora a ocupação global de LUT4 seja de 59% (conforme analisado anteriormente), o esgotamento não é quantitativo, mas topológico: a densidade lógica local excede o que a matriz de roteamento da arquitetura consegue acomodar legalmente. Este é, de forma isolada, o argumento mais robusto a favor do uso dos blocos dedicados de DSP: sem a inferência correta dos multiplicadores físicos, a configuração de referência torna-se simplesmente inaceitável e não implementável no dispositivo escolhido.

O ganho mais expressivo de desempenho do conjunto provém da extensão M, conforme evidenciado pelos dados da Tabela 5. No núcleo computacional K1, o produto escalar escrito em C passa de 8.355 ciclos na variante RV32I para 725 ciclos na RV32IM, o que

representa uma aceleração de 11,5 vezes. No núcleo K4, de estresse intensivo em multiplicação e divisão, a redução é de 3.869 para 515 ciclos, ou 7,5 vezes.

Paralelamente, a Tabela 6 mostra que o Ciclo por Instrução (CPI) cai de 1,361 para 1,013 no núcleo K1; o número de instruções executadas também cai, de 6.138 para 715. Conclui-se, portanto, que o ganho deriva essencialmente da eliminação da rotina de multiplicação em software, e não de um melhor aproveitamento do pipeline. Convém colocar esse ganho na escala correta: como a extensão M reduz a frequência máxima de 67,95 para 43,34 MHz (uma queda de 36%), a aceleração efetiva em tempo real é de aproximadamente 7,3 vezes, e não 11,5. Esse é exatamente o tipo de correção que a medição conjunta de área, frequência e desempenho permite fazer, provando que uma análise restrita à contagem de ciclos deixaria tal distorção escapar.

Por fim, é necessário declarar que os resultados de desempenho referentes à instrução customizada de MAC (núcleos K2, K2b, K2c e K3), localizados nas Tabelas 5 e 6, demonstraram-se inválidos para quantificar o ganho real de aceleração do módulo de domínio específico (DSA). Nesse cenário, a codificação reservada custom-0 recai no ramo do decodificador genérico, sendo tratada como uma operação aritmética comum. O processador, portanto, executa o binário sem travamentos e consome o exato mesmo número de ciclos, mas gera um resultado matemático incorreto.

Conclusão

O presente trabalho propôs e validou o desenvolvimento do ChipV, um microprocessador de projeto autoral baseado na arquitetura aberta RISC-V, concebido para explorar o paradigma de Arquiteturas Específicas de Domínio (DSA) em aplicações de borda (Edge Computing). A integração da CPU ao ecossistema LiteX e sua síntese bem-sucedida no FPGA Gowin GW2AR-18C atestaram a viabilidade do fluxo iterativo de projeto, comprovando a eficácia da reserva de espaço de codificação (custom-0) para a inserção de aceleradores sem a quebra de compatibilidade com o ferramental padrão.

A análise conjunta das métricas de área, frequência e desempenho revelou trade-offs arquiteturais intrínsecos ao desenvolvimento em silício restrito. A adoção da Extensão M consolidou-se como a modificação de maior impacto positivo comprovado, entregando uma aceleração real de 7,3 vezes no tempo de execução de rotinas matemáticas, já descontando a expressiva penalidade de 36% imposta à frequência máxima de operação. Em contrapartida, os testes de estresse estrutural comprovaram que a inserção de unidades de Processamento Digital de Sinais (DSP) utilizando estritamente a malha lógica (LUTs) do FPGA é insustentável, reforçando a dependência crítica do mapeamento adequado para os blocos multiplicadores dedicados em hardware.

O projeto evidenciou, ainda, a simbiose obrigatória entre hardware e software. A comparação entre códigos gerados autonomamente pelo compilador e rotinas escalonadas manualmente demonstrou que ignorar a modelagem de latências do

pipeline resulta em perdas severas de vazão, introduzindo bolhas de execução que anulam parte substancial do esforço de aceleração física.

A despeito dos sucessos arquiteturais, o rigor científico da validação expôs uma limitação crítica no ecossistema de testes do acelerador MAC customizado. A ausência de um mecanismo de exceção de instrução ilegal (illegal instruction trap) no estágio de decodificação gerou execuções silenciosas e matematicamente incorretas em variantes desprovidas do módulo físico. Essa falha de isolamento invalidou as métricas preliminares de aceleração da unidade MAC, convertendo o que seria uma conclusão de ganho de desempenho em um diagnóstico de segurança de projeto.

Delineiam-se, portanto, caminhos concretos para os trabalhos futuros. A consolidação da arquitetura ChipV exige a refatoração imediata da lógica de decodificação para o tratamento rigoroso de exceções operacionais. Concomitantemente, o ambiente de benchmarking necessita evoluir para atestar a exatidão numérica dos resultados computados, rompendo a dependência exclusiva de medições temporais. Com essas correções em nível de RTL e de suíte de testes, será possível isolar e quantificar, de forma irrefutável, o ganho de aceleração proporcionado por extensões customizadas, pavimentando o uso do núcleo em aplicações severas de Inteligência Artificial na Borda.

Referências

HENNESSY, John L.; PATTERSON, David A. A new golden age for computer architecture. Communications of the ACM, Nova York, v. 62, n. 2, p. 48-60, fev. 2019. Disponível em: https://dl.acm.org/doi/10.1145/3282307. Acesso em: 31 ago. 2026.

SHI, Weisong; CAO, Jie; ZHANG, Quan; LI, Youhuizi; XU, Lanyu. Edge computing: vision and challenges. IEEE Internet of Things Journal, Nova York, v. 3, n. 5, p. 637-646, out. 2016. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/document/7488250. Acesso em: 31 ago. 2026.

SZE, Vivienne; CHEN, Yu-Hsin; YANG, Tien-Ju; EMER, Joel S. Efficient processing of deep neural networks: a tutorial and survey. Proceedings of the IEEE, Nova York, v. 105, n. 12, p. 2295-2329, dez. 2017. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/document/8114708. Acesso em: 31 ago. 2026.

ASANOVIĆ, Krste; PATTERSON, David A. Instruction sets should be free: the case for RISC-V. Relatório Técnico n. UCB/EECS-2014-146. Berkeley: EECS Department, University of California, ago. 2014. Disponível em: https://www2.eecs.berkeley.edu/Pubs/TechRpts/2014/EECS-2014-146.html. Acesso em: 31 ago. 2026.

JOUPPI, Norman P. et al. In-datacenter performance analysis of a tensor processing unit. In: Proceedings of the 44th Annual International Symposium on Computer

Architecture (ISCA). Toronto: IEEE/ACM, jun. 2017. p. 1-12. Disponível em: https://dl.acm.org/doi/10.1145/3079856.3080246. Acesso em: 31 ago. 2026.

ROSSI, Davide et al. PULP: a parallel ultra low power platform for next generation IoT applications. In: 2015 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). Lisboa: IEEE, mai. 2015. p. 2545-2548. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/document/7169205. Acesso em: 31 ago. 2026.

KERMARREC, Florent; BOURDEAUDUCQ, Sébastien; LE LANN, Jean-Christophe; BADIER, Hannah. LiteX: an open-source SoC builder and library based on Migen Python DSL. arXiv preprint arXiv:2005.02506, mai. 2020. Disponível em: https://arxiv.org/abs/2005.02506. Acesso em: 31 ago. 2026.

WATERMAN, Andrew; LEE, Yunsup; PATTERSON, David; ASANOVIĆ, Krste. The RISC-V instruction set manual. Volume I: user-level ISA, version 2.0. Relatório Técnico n. UCB/EECS-2014-54. Berkeley: EECS Department, University of California, mai. 2014. Disponível em: https://www2.eecs.berkeley.edu/Pubs/TechRpts/2014/EECS-2014-54.html. Acesso em: 31 ago. 2026.

Anexos



Tabela 1



Tabela 2



Tabela 3



Tabela 4



Tabela 5



Tabela 6

CÓDIGO: ET1653

AUTOR: LEONARDO MACHADO MOREIRA

COAUTOR: MATTEO PEIXOTO

COAUTOR: VICENTE ANGELO DE SOUSA JUNIOR

COAUTOR: NELSON ION DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: AUGUSTO JOSE VENANCIO NETO

TÍTULO: Monitoramento do ciclo de vida de aplicações elásticas entregues por Cloud-Network Slices

Resumo

Este trabalho propõe um sistema de monitoramento transcamada para avaliar o desempenho do Minecraft — jogo sandbox sensível a atraso — sobre uma infraestrutura 5G NR real end-to-end com acesso sem fio fixo (FWA). O testbed integra um núcleo 5G privado (5GC) hospedando um servidor PaperMC gerenciado pelo controlador Crafty, e um gNB conectado a um dispositivo FWA que fornece acesso Wi-Fi a headsets Meta Quest 3. A carga de trabalho combina três bots Mineflayer com um a três headsets usados simultaneamente por jogadores. Um framework automatizado correlaciona KPIs de rede (throughput, RTT e jitter) com métricas de QoS da aplicação (ticks por segundo e duração do tick). A principal novidade é a sincronização entre rastros sem fio de baixo nível e dados de desempenho do motor de jogo de alto nível em ambiente 5G FWA. A contribuição é um framework robusto de avaliação para serviços sensíveis a atraso, que valida a viabilidade do 5G FWA como conectividade primária para jogos imersivos e identifica o impacto dos atrasos induzidos pela rede na experiência do jogador.

Palavras-chave: 5G, FWA, Minecraft, Meta Quest 3, QoE,QoS, KPIs

TITLE: Monitoring the lifecycle of elastic applications delivered by Cloud-Network Slices

Abstract

This work proposes a cross-layer monitoring system to evaluate the performance of Minecraft — a delay-sensitive sandbox game — over a real end-to-end 5G NR infrastructure using fixed wireless access (FWA). The testbed integrates a private 5G

core (5GC) hosting a PaperMC server managed by the Crafty controller, and a gNB connected to an FWA device that provides Wi-Fi access for Meta Quest 3 headsets. The workload combines three Mineflayer bots with one to three headsets used simultaneously by players. An automated framework correlates network KPIs (throughput, RTT, and jitter) with application-specific QoS metrics (ticks per second and tick duration). The main novelty is the synchronization of low-level wireless network traces with high-level game engine performance data within a 5G FWA environment. The contribution is a robust evaluation framework for delay-sensitive services, validating the feasibility of 5G FWA as a primary connectivity bridge for immersive gaming and identifying the impact of network-induced delays on player experience.

Keywords: 5G, FWA, Minecraft, QoE, Meta Quest 3,minecraft-prometheus-exporter

Introdução

O ecossistema do 5G New Radio (NR) foi concebido para atender requisitos que se estendem além das altas taxas de transmissão, permitindo assim serviços emergentes como a realidade estendida (XR). A XR é um termo abrangente que engloba realidade virtual (VR), realidade aumentada (AR) e realidade mista (MR), que integram fluidamente ambientes físicos e digitais. O mercado de XR, avaliado em US$ 142,39 bilhões em 2023, projeta-se crescer significativamente (US$ 1,069 bilhão em 2030 [1] e US$ 2,127,81 bilhões em 2034 [2]), impulsionado por investimentos substanciais nos setores automotivo, de jogos e entretenimento [3]–[6]. Entre eles, jogos sandbox altamente interativos como o Minecraft se destacam como aplicações demandantes que requerem latência ultrabaixa e alta confiabilidade para manter a imersão do jogador e a sincronização em um mundo digital compartilhado. Apesar de seu potencial, a implantação generalizada de serviços de XR em redes móveis permanece desafiadora devido à natureza instável do meio sem fio [7]. Aplicações de RV interativas, como jogos imersivos, impõem requisitos rigorosos de qualidade de serviço (QoS); por exemplo, latências superiores a 20 ms podem comprometer a experiência e levar a enjoo ou perda de interatividade [8]–[10]. Redes comerciais 4G frequentemente não conseguem atingir esses limiares, tornando infraestruturas 5G personalizadas essenciais para prover o isolamento e desempenho necessários [8].
Além disso, displays comerciais populares montados na cabeça (HMDs), como o Meta Quest 3, atualmente não possuem suporte nativo à conectividade celular, criando uma lacuna significativa para a adoção móvel de XR [9], [10].
Para preencher essa lacuna de conectividade, o acesso sem fio fixo (FWA) emergiu como uma solução primária, atuando como um ponto de acesso Wi-Fi com conectividade 5G para

integrar dispositivos de RV na rede móvel. Embora estudos recentes tenham explorado a viabilidade de transmissão de vídeo em 360 graus sobre FWA 5G [7], [11], [12], o desempenho de jogos multiplayer em tempo real, onde o estado do mundo deve ser sincronizado entre vários usuários, permanece uma área crítica de pesquisa. Especificamente, o enlace ascendente frequentemente torna-se um gargalo significativo ao multiplexar atualizações frequentes de pose e comandos do jogador de vários usuários simultâneos [12]. Este estudo apresenta uma análise de desempenho do Minecraft operando sobre uma infraestrutura real de acesso sem fio fixo (FWA) 5G ponta-a-ponta (E2E). O ambientes de teste experimental proposto hospeda um servidor Minecraft dentro de um núcleo privado 5G (5GC), entregando o serviço via um gNodeB (gNB) para um dispositivo FWA que fornece conectividade para um a três jogadores usando headsets Meta Quest 3 simultaneamente. A avaliação utiliza um framework automatizado inovador que correlaciona Indicadores de Desempenho Chave da Rede (KPIs), como tempo de ida e volta (RTT) capturado via script Tshark, com métricas de qualidade da experiência (QoS) no nível da aplicação, como ticks por segundo (TPS), extraídas através do plugin minecraft-prometheus-exporter. As principais contribuições deste trabalho são:

• Projeto e implementação de uma plataforma de teste E2E 5G real baseada em tecnologias de código aberto para suportar jogos imersivos multiusuário.
• Validação do 5G FWA como uma ponte de conectividade para múltiplos headsets Meta Quest 3, superando a falta de suporte nativo 5G.
• Introdução de uma metodologia de monitoramento cruzado de camadas automatizada que sincroniza a coleta de KPIs de rede de baixo nível com métricas específicas do motor de jogo via o plugin minecraft-prometheus-exporter.
• Avaliação experimental do impacto multiusuário (de 1 a 3 jogadores simultâneos e 3 bots Mineflayer) na estabilidade da rede e na experiência resultante do jogador em ambientes sandbox sensíveis à latência.

Metodologia

O testbed é uma rede 5G privada end-to-end que integra 5GC, gNB e um gateway FWA para conectar headsets VR. O servidor Minecraft roda no mesmo host físico do núcleo 5G, decisão tomada para minimizar a latência de transporte.

Infraestrutura e serviço. O núcleo 5G usa Open5GS v2.7.0 sobre Ubuntu Server 22.04, orquestrado com Docker, hospedando o Crafty Controller v4, que gerencia um servidor

Paper MC v1.21.5 (JRE/JDK 21+). O suporte a VR vem dos plugins Vivecraft Spigot Extension e FlyCraft, este último responsável por regular a velocidade de voo dos jogadores. O RAN emprega srsRAN v25.04 com uma USRP B210 configurada em 51 PRBs, 20 MHz, faixa de 3740–3760 MHz, MIMO 2x2 e 256-QAM. O gNB se conecta a um gateway FWA TP-Link NX620v, que fornece Wi-Fi aos headsets Meta Quest 3 rodando QuestCraft v6.0.0. Um Motorola Moto G50 5G atua como UE nos testes de caracterização.

Framework de monitoramento. A coleta é centralizada em um dashboard Grafana 13.1.3, alimentado por três agentes: Prometheus 3.13.2 na camada de aplicação, Zabbix Agent 7.2.15 para desempenho do 5GC e um coletor nativo de KPIs de RAN. O Crafty Controller expõe endpoints Prometheus com status do host e dos servidores. No Paper MC, o plugin minecraft-prometheus-exporter (v3.1.2) coleta TPS, tick duration e métricas de chunks, enquanto o prometric (v0.1.0) mede o ping por jogador. No 5GC, scripts Python acionados via Zabbix geram telemetria JSON estruturada. O gNB envia streams UDP/JSON ao srsRAN Metrics Server v1.7.3, que persiste os dados em InfluxDB 2.7.12 para visualização no Grafana. Um script próprio, exportador_rede.js, mede RTT e throughput em nível de fio.

Geração automatizada de carga. O gerador bots.js, escrito em Node.js v20.20.2 com Mineflayer v4.25.0, simula múltiplos jogadores interagindo no mundo, permitindo medir o impacto da densidade de usuários sobre os KPIs de rede e a estabilidade do jogo.

A avaliação é dividida em dois conjuntos de experimentos.

Conjunto 1 — Caracterização do sistema. Caracteriza o desempenho da rede 5G subjacente para estabelecer limites superiores de throughput e limites inferiores de latência. Usa iperf3 para estimativa de throughput TCP e ping para medição de RTT. Duas configurações são comparadas, de modo a isolar a sobrecarga introduzida pela ponte FWA: (i) conectividade 5G direta, com o Moto G50 conectado diretamente ao gNB; e (ii) conectividade com ponte FWA, com o UE acessando o TP-Link NX620v por Wi-Fi. Cada configuração é testada em 10 repetições de 5 minutos, garantindo relevância estatística e captura de flutuações do meio sem fio.

Conjunto 2 — Cenário de jogos imersivos. Avalia o serviço Minecraft sob carga, usando o framework de monitoramento proposto. A carga combina três agentes bots.js com um a três operadores humanos em Meta Quest 3 com QuestCraft, formando três casos de teste independentes: 3 bots + 1 jogador VR, 3 bots + 2 jogadores VR e 3 bots + 3 jogadores VR. Para maximizar a carga sobre o motor Paper MC e sobre a rede, bots e jogadores executam tarefas de exploração — movimento contínuo por áreas não renderizadas do mapa a aproximadamente 21,78 blocos/s. Isso obriga o servidor a gerar e carregar novos chunks em tempo real, elevando o uso de CPU e a transmissão de dados. Para garantir consistência entre execuções, o estado do mundo é reiniciado antes de cada experimento, limpando o cache de chunks carregados. Cada caso de teste é repetido 3 vezes, com 10 minutos por execução.

Resultados e Discussões

Esta seção apresenta os resultados experimentais do nosso estudo, organizados em três subseções principais. Primeiramente, são apresentadas as funcionalidades e a visibilidade intercamadas do painel de monitoramento do framework proposto. Em seguida, o Conjunto de Experimentos 1 caracteriza o desempenho de linha de base da rede 5G, comparando a conectividade direta com a configuração FWA-bridged. Por fim, o Conjunto de Experimentos 2 analisa o impacto das cargas de trabalho multiusuário sobre as métricas do motor de jogo Minecraft e a experiência imersiva dos jogadores.

A. Painel de Monitoramento do Framework

O framework de monitoramento proposto, visualizado através do painel Grafana ilustrado na Fig. 4, atua como uma plataforma centralizada de observabilidade para todo o ecossistema 5G FWA, da infraestrutura de núcleo à experiência do usuário final. A interface foi arquitetada para fornecer visibilidade intercamadas, permitindo a correlação da saúde da infraestrutura, desempenho do rádio e QoS no nível de aplicação. O painel é organizado em três domínios funcionais primários:

1) Fig. 4(a) (métricas 5GC): Esta visão fornece telemetria em tempo real do Open5GS e do ambiente de hospedagem. Especificamente, ela rastreia a utilização de CPU e memória para contêineres de serviço críticos, incluindo o Crafty Controller, Prometheus e o próprio Grafana. Adicionalmente, ela exibe o throughput no nível do núcleo (bytes enviados e recebidos por segundo) para refletir a capacidade da infraestrutura backbone durante experimentos de jogos imersivos.

2) Fig. 4(b) (métricas gNB): Esta seção apresenta dados de RAN de alta fidelidade coletados da pilha de protocolo srsRAN. Os KPIs de telecomunicações incluem o número de UEs ativos, taxas de bits de uplink e downlink, e a utilização média do Esquema de Modulação e Codificação (MCS). Também incorpora telemetria de taxa de erro, tais como Taxa de Erro de Bloco no Enlace Descendente (BLER) e Relatórios de Status de Buffer (BSR), que são vitais para diagnosticar latências induzidas por sem fio ou perda de pacotes que podem originar-se nos segmentos 5G ou Wi-Fi.

3) Fig. 4(c) (métricas específicas do Minecraft): O domínio final foca na camada de serviço, utilizando métricas extraídas via o exporter sladkoff/minecraft-prometheus-exporter e os plugins prometric executados no Paper MC. Por exemplo, ela rastreia a TPS e a duração do tick/MSPT (tempo médio de processamento de estado).

A principal contribuição técnica deste painel é sua

capacidade de sincronizar funcionalmente KPIs de rede de baixo nível com o desempenho do motor de jogo de alto nível. Ao alinhar dados com carimbo de tempo provenientes do gNB e 5GC com a saúde interna da simulação do servidor Minecraft, o framework identifica exatamente como flutuações no meio de rádio 5G, como mudanças no MCS ou aumento do BSR, se traduzem em degradação na camada de aplicação, como uma queda na TPS.

B. Conjunto de Experimentos 1: Caracterização da Rede 5G

Para avaliar o impacto da infraestrutura FWA, realizamos uma análise comparativa entre a conectividade 5G direta (5G Only) e a implantação com ponte (5G FWA). A Fig. 5 ilustra esses resultados através da função de distribuição cumulativa (CDF) de throughput e medidas temporais de RTT.

(a) Throughput. (b) RTT.

Fig. 5: Caracterização do desempenho de linha de base do impacto da FWA no cenário comparado com apenas 5G (Motorola Moto G50 5G): (a) CDF de capacidade de throughput; (b) medidas temporais de RTT e valores médios.

A capacidade de throughput, mostrada na Fig. 5. (a), revela uma redução significativa quando o dispositivo FWA é introduzido. Essa lacuna de desempenho representa o custo de gateway para a conversão e encaminhamento necessários dos dados entre a interface 5G NR e o ponto de acesso Wi-Fi fornecido aos headsets de RV. Ao analisar o 50° percentil (mediana) das curvas de CDF, o throughput cai de aproximadamente 73 Mbps na configuração apenas 5G para cerca de 44 Mbps no cenário 5G FWA. Isso representa uma perda de throughput de aproximadamente 40% no nível da mediana.

(a) Métricas do 5GC. (b) Métricas da gNB. (c) Métricas Específicas do Minecraft.

Fig. 4: Ilustração do Painel de Monitoramento.

Um compromisso de desempenho semelhante é observado quanto à latência na Fig. 5. (b). Embora o enlace 5G direto mantenha um RTT médio estável de 27,38 ms, a introdução da ponte FWA aumenta o RTT médio para aproximadamente 39,04 ms (aproximadamente um aumento de 44%). Estes resultados indicam que, embora o FWA efetivamente preencha a lacuna de conectividade para dispositivos de RV não celulares como o Meta Quest 3, ele introduz uma sobrecarga mensurável tanto em largura de banda quanto em atraso que deve ser considerada em aplicações imersivas altamente sensíveis.

C. Conjunto de Experimentos 2: Cenário de Jogo Imersivo

A análise do cenário de jogo imersivo, representado na Fig. 6, demonstra a correlação entre o desempenho da rede e a estabilidade do motor de jogo à medida que a densidade de usuários aumenta de um para três jogadores VR (mais três bots automatizados).

Um tick é um ciclo de execução fundamental do loop do

jogo do lado do servidor do Minecraft, no qual o estado do mundo (movimento de entidades, atualizações de blocos, redstone e física) é avançado em um passo fixo [13]. O servidor visa uma duração de tick de 50 ms, resultando em um TPS nominal de 20. Como o TPS é limitado a esta taxa e só pode cair quando o processamento por tick excede 50 ms, ele serve como um proxy direto, em tempo real, para a saúde computacional do lado do servidor. Uma queda sustentada abaixo de 20 TPS indica que o servidor não consegue manter o ritmo com as demandas de simulação do mundo, manifestando-se como lag de mob/física, interações de blocos atrasadas e responsividade percebida pelo jogador degradada, independentemente das condições de rede.

Conforme mostrado na CDF da Fig. 6(a), o throughput aumenta proporcionalmente com o número de usuários ativos no mundo compartilhado. Essa tendência indica que a largura de banda disponível fornecida pela infraestrutura 5G FWA é suficiente para atender às demandas de dados de múltiplos clientes imersivos, confirmando que o throughput não é o gargalo primário nesta configuração específica.

No entanto, o impacto do aumento da carga torna-se evidente ao analisar a saúde interna do motor de jogo. A Fig. 6(b) ilustra um aumento progressivo na duração do tick à medida que mais jogadores são adicionados ao ambiente. Sob a maior carga testada (3 bots mais 3 VRs), a duração máxima do tick excede o limite crítico de 50 ms. Essa degradação de desempenho reflete diretamente os níveis de latência estabelecidos na fase de caracterização do sistema. Com a RTT de rede estando na faixa de 40 ms em condições sem carga (como mostrado na Fig. 5(b)), o tempo cumulativo de processamento e transmissão para o loop do lado do servidor começa a exceder seu orçamento nominal.

Essa relação é ainda mais validada pelas CDFs de TPS na Fig. 6(c). À medida que a carga de jogadores aumenta, os valores de TPS caem consistentemente abaixo da marca ideal de 20 TPS, entrando em níveis de desempenho inferiores conforme o motor luta para sincronizar o estado do mundo entre todas as seis entidades ativas. Ao capturar com sucesso a sincronização entre KPIs de rede de baixo nível e telemetria do motor de jogo de alto nível, estes resultados validam a eficácia do framework de monitoramento em camadas (cross-layer) proposto na identificação dos fatores específicos que comprometem a QoE em ambientes imersivos 5G.

Conclusão

Este artigo apresentou uma avaliação abrangente do Minecraft, um jogo sandbox sensível à latência, implantado sobre uma infraestrutura 5G E2E privada utilizando FWA. A

contribuição central deste trabalho foi a proposta e validação de um framework de monitoramento automatizado cross-layer projetado para sincronizar KPIs de rede sem fio de baixo nível com a telemetria do motor de jogo de alto nível. Ao integrar uma 5GC privada, um gNB e um gateway FWA para fornecer conectividade para headsets Meta Quest 3, o estudo demonstrou com sucesso a viabilidade do 5G FWA como uma ponte de conectividade primária para jogos imersivos em cenários onde o suporte nativo celular atualmente não está disponível.

Os resultados experimentais proporcionaram insights críticos sobre os trade-offs de desempenho inerentes às implantações de FWA. A fase de caracterização do sistema identificou um custo de gateway composto por uma redução de 40% no throughput mediano e um aumento de 44% na RTT média (aproximadamente 12 ms) ao introduzir a ponte FWA. Embora o throughput tenha sido encontrado como suficiente para cargas de trabalho multiusuário, a análise do cenário de jogos imersivos revelou que o aumento da densidade de jogadores (até três bots e três usuários VR) impacta significativamente a saúde do lado do servidor. Especificamente, a maior carga testada empurrou a duração máxima do tick além do limite crítico de 50 ms, levando a uma degradação no TPS abaixo da taxa nominal de 20. Essas descobertas validam a eficácia do framework proposto na correlação de latências induzidas pela rede com a estabilidade do loop interno do jogo, o que é essencial

(a) Throughput.
(b) Duração do tick.
(c) Ticks por Segundo.

Fig. 6: Resultados de Validação.

para manter a imersão do jogador. Trabalhos futuros vão envolver um estudo completo sobre a análise de desempenho, incorporando todo o escorpo das métricas coletadas pelo framework de monitoramento em experimentos com maior tempo de duração. Pesquisas futuras vão explorar diversas configurações de hardware e software para implementação do gNB, comparando especificamente a USRP B210 e N310 com diferentes protocolos open stacks (OCUDU and DURANTA). Além disso, a análise objetiva de QoS apresentada neste trabalho será complementada por avaliações subjetivas de QoE envolvendo jogadores humanos reais para avaliar o impacto percebido de flutuações da rede na jogabilidade e na imersão.

Referências

[1] G. V. Research, “Extended Reality Market (2024 - 2030),” 2024. [Online]. Available: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/extended-reality-xr-market-report

[2] F. Business, “Extended Reality Market Size, Share & Industry Analysis and Regional Forecast, 2026–2034,” 2026. [Online]. Available: https://www.fortunebusinessinsights.com/extended-reality-market-106637
[3] A. Clérigo, G. Silva, M. Schrapel, P. Rito, S. Sargento, and A. Vinel, “Cooperative Augmented Reality: Displaying Occluded Vehicles using V2X Communications,” in IEEE VNC, 2025.
[4] K. Kieanwatana and R. Vongvit, “Virtual reality in tourism: The impact of virtual experiences and destination image on the travel intention,” Results in Engineering, vol. 24, 2024. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123024018930
[5] R. Kim, “Retail After COVID-19: Use Virtual Reality to Enhance Ecommerce,” in 2022 IEEE Technology and Engineering Management Conference (TEMSCON EUROPE), 2022, pp. 118–123.
[6] S. Machała, N. Chamier-Gliszczy´nski, and T. Królikowski, “Application of AR/VR Technology in Industry 4.0.” Procedia Computer Science, vol. 207, pp. 2990–2998, 2022.
[7] E. Stafidas and F. Foukalas, “A Survey on Enabling XR Services in Beyond 5G Mobile Networks,” IEEE Access, vol. 12, pp. 59 170–59 197, 2024.
[8] M. Susloparov, A. Krasilov, and E. Khorov, “Providing High Capacity for AR/VR traffic in 5G Systems with Multi-Connectivity,” in IEEE BlackSeaCom, 2022.
[9] O. S. Peñaherrera-Pulla, C. Baena, S. Fortes, E. Baena, and R. Barco, “KQI Assessment of VR Services: A Case Study on 360-Video Over 4G and 5G,” IEEE Transactions on Network and Service Management, vol. 19, no. 4, pp. 5366–5382, 2022.
[10] T. Taleb, N. Sehad, Z. Nadir, and J. Song, “VR-Based Immersive Service Management in B5G Mobile Systems: A UAV Command and Control Use Case,” IEEE Internet of Things Journal, vol. 10, no. 6, pp. 5349–5363, March 2023.
[11] F. Hu, Y. Deng, H. Zhou, T. H. Jung, C.-B. Chae, and A. H. Aghvami, “A Vision of an XR-Aided Teleoperation System toward 5G/B5G,” IEEE Communications Magazine, vol. 59, no. 1, pp. 34–40, 2021.
[12] J. K. Sundararajan, H.-J. Kwon, O. Awoniyi-Oteri, Y. Kim, C.-P. Li, J. Damnjanovic, S. Zhou, R. Ma, Y. Tokgoz, P. Hande, T. Luo, K. Mukkavilli, and T. Ji, “Performance Evaluation of Extended Reality Applications in 5G NR System,” in 2021 IEEE 32nd Annual International Symposium on Personal, Indoor and Mobile Radio Communications (PIMRC), 2021, pp. 1–7.
[13] Minecraft Wiki, “Tick,” https://minecraft.wiki/w/Tick, 2026, accessed: 2026-08-17.

Anexos



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4 (a)



Fig. 4 (b)



Fig. 4 (c)



Fig. 5 (a)



Fig. 5 (b)



Fig. 6 (a)



Fig. 6 (b)



Fig 6 (c)



Tabela I



Tabela II



Tabela III

CÓDIGO: ET1681

AUTOR: IORIS REIS CAVALCANTE EECKHOUT

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILAMINOQUINOXALINAS PARA APLICAÇÃO COMO NOVOS MATERIAIS FUNCIONAIS AVANÇADOS

Resumo

A necessidade de ferramentas rápidas e acessíveis para o monitoramento de contaminantes ambientais tem impulsionado a pesquisa por novos materiais optoeletrônicos. Neste contexto, este estudo relata a síntese, a caracterização estrutural e a avaliação fotofísica de três derivados difenilaminoquinoxalínicos nitrados. Através de reações de substituição nucleofílica aromática, as moléculas foram isoladas com altos rendimentos globais (82% a 97,2%) e tiveram suas identidades validadas por espectroscopia FTIR e RMN. Os testes ópticos demonstraram que a inserção de grupos nitro atua modulando a densidade eletrônica do anel, ocasionando forte supressão da emissão em solventes orgânicos puros. Entretanto, o derivado dinitrado exibiu um notável Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIEE) ao formar nanoagregados em misturas aquosas, recuperando sua fluorescência em virtude do bloqueio das rotações intramoleculares. Esse comportamento emissivo, aliado às respostas acidocrômicas reversíveis frente a variações de pH do meio e à luminescência no estado sólido, valida o alto potencial desses compostos para o desenvolvimento de quimiossensores e sondas voltadas para a segurança industrial e ambiental.

Palavras-chave: Quimiossensores; Quinoxalinas; Fotofísica; Acidocromismo; AIEE.

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF DIPHENYLAMINOQUINOXALINES FOR APPLICATION AS NEW ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS

Abstract

The need for rapid and accessible tools for monitoring environmental contaminants has driven the search for new optoelectronic materials. In this context, this study reports the synthesis, structural characterization, and photophysical evaluation of three nitrated

diphenylaminoquinoxaline derivatives. Through nucleophilic aromatic substitution reactions, the molecules were isolated with high overall yields (82% to 97.2%) and had their identities validated by FTIR and NMR spectroscopy. Optical assays demonstrated that the insertion of nitro groups modulates the electron density of the ring, causing strong fluorescence quenching in pure organic solvents. However, the dinitrated derivative exhibited a remarkable Aggregation-Induced Emission Enhancement (AIEE) upon forming nanoaggregates in aqueous mixtures, recovering its fluorescence due to the restriction of intramolecular rotations. This emissive behavior, combined with reversible acidochromic responses to pH variations and solid-state luminescence, validates the high potential of these compounds for the development of chemosensors and probes aimed at industrial and environmental safety.

Keywords: Chemosensors; Quinoxalines; Photophysics; Acidochromism; AIEE

Introdução

A detecção rápida de contaminantes químicos é um desafio crítico para a segurança industrial e a preservação ambiental. A vulnerabilidade nesses setores é ilustrada por episódios recentes no Brasil, como a frequência alarmante de vazamentos de gases tóxicos em pólos industriais e a grave contaminação das águas por tolueno no Rio de Janeiro em 2024, que paralisou o abastecimento para milhões de habitantes (SILVA; COSTA, 2024). Como as metodologias clássicas de quantificação dependem de equipamentos robustos, como cromatógrafos, e alto consumo de solventes, as sondas moleculares despontam como ferramentas de triagem mais acessíveis e de resposta imediata (FERNANDES et al., 2022).

O desenvolvimento dessas sondas insere-se no campo dos materiais funcionais, que são moldados para exibir propriedades específicas sob estímulos externos (RODRIGUES; ALMEIDA, 2023). No cenário brasileiro, o fomento a essas tecnologias ganhou força com políticas estratégicas, a exemplo do Programa Brasil Semicon, que busca reduzir a dependência externa investindo desde a pesquisa básica até a cadeia produtiva de semicondutores e materiais optoeletrônicos (MCTI, 2024). Dominar o design de compostos fotoluminescentes é, portanto, uma etapa-chave para consolidar a soberania tecnológica do país nesse setor.

Nesse aspecto, os quimiossensores orgânicos operam traduzindo interações microscópicas com um analito específico em sinais macroscópicos, como transições de cor ou variações na emissão de luz (WANG; LI, 2022). Devido à facilidade de leitura e aos baixos limites de detecção, os sensores baseados em fluorescência possuem forte apelo comercial e acadêmico, sendo testados massivamente no diagnóstico clínico, no rastreio de patologias e no monitoramento de efluentes (MARTINS et al., 2023).

A arquitetura molecular desses compostos frequentemente explora heterociclos aromáticos nitrogenados. Ao acoplar unidades doadoras e retiradoras de elétrons na mesma estrutura, gera-se um sistema doador-π-aceptor (D-π-A). Esse arranjo facilita a transferência de carga intramolecular, tornando a emissão do fluoróforo altamente sensível à polaridade do meio (GÓMEZ et al., 2021). Para contornar limitações comuns,

como o apagamento da fluorescência em meio aquoso, estratégias como a Emissão Induzida por Agregação (AIE) e o acidocromismo (sensibilidade a prótons) são integradas ao desenho molecular, viabilizando o uso dessas moléculas em condições reais (TANG; ZHAO, 2022).

Dentro do vasto grupo dos heterociclos, o anel quinoxalínico se destaca. Composto por um sistema bicíclico planar rico em nitrogênio, ele atua como um excelente aceptor de elétrons (KUMAR; SINGH, 2023). Do ponto de vista da química fina, a obtenção de derivados quinoxalínicos é bastante atrativa por empregar reações clássicas de alto rendimento e baixo custo operacional (SOUZA et al., 2021). Essa versatilidade possibilita modificações estruturais precisas para calibrar as propriedades sensoriais do material.

Diante do exposto, este projeto foca na síntese, na caracterização estrutural e na investigação fotofísica de três novos derivados quinoxalínicos funcionalizados com anilinas. A estratégia baseia-se na variação do número de grupos nitro no arcabouço D-π-A para modular as respostas ópticas. A proposta está em plena consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 3, 4, 8 e 9 da ONU, uma vez que a pesquisa em sensores optoeletrônicos fomenta a inovação industrial, a qualificação acadêmica e a segurança ambiental (ONU, 2015; ZHANG et al., 2023).

Metodologia

Os reagentes precursores, incluindo dicloridrato de o-fenilenodiamina, ácido oxálico di-hidratado e cloreto de tionila, foram adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich) e utilizados sem purificação prévia. Ácido nítrico, anilina, bases (K_2CO_3, NH_4OH) e ácido trifluoracético (TFA) foram obtidos em grau P.A. Os solventes empregados nas reações e ensaios fotofísicos (metanol, etanol, DMF, THF, hexano, acetato de etila, DMSO, acetona, diclorometano e acetonitrila) possuíam pureza analítica ou grau HPLC. Utilizou-se água destilada proveniente do IQ/UFRN. A caracterização estrutural foi conduzida por espectroscopia no infravermelho (FTIR) em equipamento PerkinElmer Frontier (ATR) e por ressonância magnética nuclear (RMN de ^{1}H e ^{13}C) em um espectrômetro Bruker AVANCE III HD (300 MHz). As análises ópticas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 e espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC, empregando cubetas de quartzo (1 cm).

Procedimentos experimentais

Síntese dos intermediários diclorados (DCQX, DCNQX e DCDNQX) As rotas sintéticas basearam-se em metodologias estabelecidas pelo grupo (DA SILVA, 2015; LIMA FILHO et al., 2018). Inicialmente, promoveu-se a condensação da o-fenilenodiamina com ácido oxálico sob refluxo em HCl (3 M) por 4 horas, isolando-se a quinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (QXDO). A nitração aromática foi realizada dissolvendo o QXDO em H_2SO_4 concentrado a 0 °C, seguida da adição de KNO_3 para a obtenção do derivado mononitrado (NQX), ou HNO_3 em excesso para o dinitrado (DNQX). A etapa de halogenação consistiu no refluxo das respectivas dionas com excesso de $SOCl_2$ em mistura de DCM/DMF (5:1 v/v) por 5 horas. Os precipitados clorados foram isolados e purificados, gerando o DCQX, DCNQX e DCDNQX com rendimentos próximos a 90%.

Síntese das moléculas-alvo (DAQX, DANQX e DADNQX) Os compostos finais foram obtidos via substituição nucleofílica aromática (SnAr) entre os precursores diclorados e a anilina (DE LIMA, 2015; FREITAS, 2017). O derivado DAQX foi sintetizado na ausência de solvente a 100 °C por 2 h. O DANQX e o DADNQX foram preparados utilizando DMF como solvente, operando a 80 °C (12 h) e à temperatura ambiente (24 h), respectivamente. Após purificação por recristalização em misturas alcoólicas, os compostos foram isolados com rendimentos variando de 82% a 97,2%.

Ensaios fotofísicos e avaliação de propriedades

As propriedades ópticas no estado estacionário foram investigadas sob cinco frentes analíticas, utilizando soluções com concentração padrão de 30 µM. O comportamento solvatocrômico foi mapeado em oito solventes de diferentes polaridades. Para o estudo do efeito AIE/AIEE, prepararam-se sistemas binários compostos por solvente orgânico e frações crescentes de água (fw de 0 a 99%). A restrição mecânica via viscosidade foi avaliada por meio de curvas de titulação em misturas de metanol e glicerol (0 a 99%). A reversibilidade óptica frente a variações de pH (acidocromismo) foi monitorada mediante a adição in situ de soluções de HCl, NaOH ou TFA nos respectivos meios. Por fim, a luminescência em alto grau de empacotamento foi determinada a partir de amostras no estado sólido (filmes puros) e dispersas em matriz polimérica rígida (Zeonex®), preparadas pela técnica de drop casting em clorofórmio.

Resultados e Discussões

O presente trabalho foi estruturado em algumas etapas principais: a rota sintética e caracterização estrutural dos materiais de partida e das moléculas-alvo; a investigação das propriedades ópticas e físico-químicas , contemplando os fenômenos de solvatocromismo, efeito da viscosidade, AIE/AIEE e acidocromismo; e, por fim, a avaliação do potencial de aplicação dos compostos como materiais funcionais avançados.

Síntese e Caracterização dos Materiais de Partida

A construção das moléculas-alvo iniciou-se pela síntese dos precursores fundamentais do núcleo quinoxalínico. Primeiramente, a quinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (QXDO) foi obtida através da reação de condensação entre a o-fenilenodiamina e o ácido oxálico em meio ácido (HCl 3 M) sob refluxo. O produto foi isolado como um pó cinza claro brilhoso com rendimento de 87%. O espectro de FTIR do QXDO confirmou a formação do anel, destacando-se a banda intensa em 1667 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila (C=O) de amida e as bandas de N-H sobrepostas na região de 3100-3300 cm^{-1} (De O. Lima Filho et al., 2018).

A partir do QXDO, realizaram-se reações de nitração eletrofílica aromática para a obtenção dos derivados mono e dinitrados. A síntese da 6-nitroquinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (NQX) ocorreu utilizando nitrato de potássio (KNO_3) e ácido sulfúrico concentrado, fornecendo um sólido bege com excelente rendimento de 95% (Shao et al., 2009b). Para a obtenção da 6,7-dinitroquinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (DNQX),

empregou-se ácido nítrico (HNO_3) em excesso sob condições catalíticas semelhantes, resultando em um sólido amarelo claro com rendimento de 87% (De O. Lima Filho, 2018). A inserção dos grupos nitro foi devidamente confirmada no FTIR pelo surgimento das bandas de estiramento N-O assimétrico e simétrico, localizadas em 1540 e 1336 cm^{-1} para o NQX, e em 1558 e 1346 cm^{-1} para o DNQX (Seqqat et al., 2025).

A etapa seguinte consistiu na cloração destas quinoxalinodionas (QXDO, NQX e DNQX) para gerar os intermediários reativos 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX), 2,3-dicloro-6-nitroquinoxalina (DCNQX) e 2,3-dicloro-6,7-dinitroquinoxalina (DCDNQX). As reações foram conduzidas utilizando excesso de cloreto de tionila ($SOCl_2$) em uma mistura de diclorometano e dimetilformamida (DCM/DMF) sob refluxo por 5 horas (Miranda et al., 2008b; Neri et al., 2021; Romer, 2009). Esta conversão mostrou-se altamente eficiente, gerando os produtos clorados com rendimentos de 90%, 93% e 92%, respectivamente. O sucesso da halogenação foi evidenciado nos espectros de infravermelho pela extinção das bandas de carbonila (C=O) e de N-H presentes nas dionas precursoras, acompanhada do surgimento da banda referente à ligação C-Cl em aproximadamente 1009 cm^{-1} (De O. Lima Filho et al., 2018).

Síntese e Caracterização das moléculas alvo

Com os precursores clorados devidamente sintetizados, a obtenção dos derivados finais da série DA (DAQX, DANQX e DADNQX) procedeu por meio de reações de substituição nucleofílica aromática (SnAr) com a anilina. As condições reacionais variaram sistematicamente em função da densidade eletrônica do anel heterocíclico, a qual é influenciada pela presença dos grupos nitro (NO2), sugerindo um mecanismo de natureza concertada (De Lima, 2015; Freitas, 2017).

Para a síntese do DAQX, desprovido de grupos nitro, o precursor DCQX reagiu com excesso de anilina na ausência de solvente a 100 °C por 2 horas, fornecendo o produto com 90% de rendimento na forma de um sólido cristalino bege. Na rota para o DANQX, contendo um grupo nitro, empregou-se DMF como solvente a 80 °C por 12 horas, obtendo-se um pó laranja com rendimento de 82%. Para o derivado dinitrado DADNQX, a forte deficiência eletrônica gerada pelos dois grupamentos NO2 ativou acentuadamente o núcleo, permitindo que a reação ocorresse de forma branda em DMF à temperatura ambiente, concluindo-se em 24 horas (Silva et al., 2016a). Essa condição resultou no maior rendimento da série (97,2%), na forma de um sólido vermelho cristalino.

No FTIR das moléculas-alvo, o desaparecimento da banda da ligação C-Cl atestou a substituição efetiva pelos grupos amínicos. Simultaneamente, observou-se o surgimento de bandas bem definidas na região entre 3370 e 3410 cm^{-1}, características dos estiramentos N-H das aminas secundárias aromáticas recém-inseridas. Por fim, as análises de ressonância magnética nuclear (RMN de ^{1}H e ^{13}C) exibiram os sinais e deslocamentos químicos esperados para os anéis fenílicos e para o esqueleto quinoxalínico, atestando o sucesso das rotas sintéticas e a identidade molecular das estruturas obtidas.

Estudo das propriedades fotofísicas

Para avaliar o potencial dos derivados DAQX, DANQX e DADNQX como materiais funcionais avançados e sensores, o comportamento fotofísico das moléculas foi

investigado em detalhes. O estudo foi estruturado para compreender como a introdução dos grupos nitro, que atuam como fortes aceptores de elétrons, afeta o perfil espectral do sistema D-π-A em diferentes ambientes químicos (Valeur; Berberan-Santos, 2012).

Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A capacidade de absorção de luz das moléculas foi avaliada em um conjunto de sete solventes com diferentes graus de polaridade: hexano, tetraidrofurano (THF), acetato de etila (EtOAc), diclorometano (DCM), acetona (ACT), acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO) e metanol (MeOH).

De maneira geral, todos os derivados apresentaram bandas de absorção intensas, com coeficientes de absortividade molar compatíveis com transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ típicas de sistemas aromáticos conjugados (Pavia; Lampman; Kriz, 2014; Skoog; James; Crouch, 2016). O derivado não nitrado, DAQX, exibiu picos de absorção bem definidos, com comprimentos de onda máximos λABS variando entre 351 e 369 nm, dependendo do solvente. A introdução de um grupo nitro no DANQX promoveu um deslocamento batocrômico (para regiões de menor energia), deslocando a banda de absorção para a faixa de 383 a 416 nm. Já o derivado dinitrado, DADNQX, exibiu um perfil espectral diferenciado, apresentando uma banda com formato de ombro na região de menor energia (em torno de 387 a 390 nm). Esses resultados confirmam que a inserção de grupos aceptores altera substancialmente a densidade eletrônica do núcleo quinoxalínico logo no estado fundamental (GOMES et al., 2022).

Comportamento de Emissão e Supressão da Fluorescência

O estudo do estado excitado, realizado por espectroscopia de fluorescência, revelou que as propriedades emissivas da série DA são extremamente sensíveis tanto à polaridade do meio quanto ao grau de nitração. Observou-se que os solventes de menor polaridade, como o THF e o EtOAc, foram os responsáveis por manter as maiores intensidades de luminescência. O DAQX (não nitrado) apresentou o maior rendimento quântico de fluorescência ($\mathbf{\Phi}$PL) da série, atingindo 17% em THF e 16% em EtOAc, com uma emissão visualmente ciano.

Entretanto, a adição de grupos nitro promoveu um forte efeito de supressão da fluorescência. No mesmo solvente (THF), o rendimento quântico caiu drasticamente para 1,8% no derivado mononitrado (DANQX) e atingiu níveis críticos de apenas 0,25% no derivado dinitrado (DADNQX). Em solventes altamente polares ou próticos, como o metanol, a fluorescência do DADNQX foi completamente extinta.

A acentuada redução na eficiência emissiva dos derivados nitrados decorre da forte natureza retiradora de elétrons dos grupos NO_2, que intensifica o efeito push-pull do sistema. Esse fator eletrônico, associado à grande liberdade de rotação dos anéis anilínicos quando totalmente solubilizados, favorece a dissipação da energia absorvida por vias térmicas (não radiativas). Essa dinâmica justifica a supressão quase total da fluorescência, especialmente observada para o derivado dinitrado DADNQX em solventes polares.

Emissão e Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIE/AIEE)

Para compreender o comportamento das moléculas no estado agregado, investigou-se a ocorrência dos fenômenos de Emissão Induzida por Agregação (AIE) e Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIEE). Esse estudo foi conduzido avaliando as propriedades de fluorescência em soluções binárias, formadas por um solvente orgânico miscível e adições progressivas de água, variando a fração aquosa (fw) de 0 a 99%.

O resultado mais expressivo desse estudo foi observado para o derivado dinitrado DADNQX no sistema DMSO/água. Conforme os dados obtidos, em DMSO puro (fw = 0%), as moléculas do fluoróforo encontram-se totalmente solubilizadas e livres para rotacionar. Essa liberdade rotacional favorece a dissipação da energia absorvida por vias não radiativas, o que explica a fluorescência praticamente nula da solução original.

Entretanto, a adição contínua de água, que atua como um mau solvente para o composto, diminui a solubilidade do DADNQX, forçando as moléculas a se agruparem e formarem nanoagregados (Zhang et al., 2025). Os espectros revelaram que até fw = 40% a emissão permaneceu baixa. Ao atingir a proporção de fw = 50% de água, notou-se um leve aumento de fluorescência, marcando o início da agregação. Contudo, foi a partir de fw = 60% que se observou um salto significativo na emissão, atingindo a sua intensidade máxima em fw = 70%. Nesse ponto ótimo, registrou-se o surgimento de uma banda larga centralizada em 563 nm (com **Φ**PL = 1,05%), promovendo uma transição visual nítida de uma solução escura para um brilho laranja intenso sob radiação ultravioleta (Xu; Chua; Tang, 2022).

Esse expressivo acendimento luminoso confirma a ativação do efeito AIE/AIEE. A formação de nanoagregados nas altas frações de água restringe a movimentação estrutural das moléculas (fenômeno RIR), minimizando as perdas não radiativas e forçando o decaimento via emissão de luz. Notou-se, contudo, que em concentrações aquosas superiores a 80% (fw ≥ 80%), houve um leve decréscimo na intensidade luminosa. Isso se justifica pelo excesso de empacotamento, que facilita interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e ativa a Supressão Causada por Agregação (ACQ). Mesmo com esse decaimento, o sistema manteve-se altamente emissivo até fw = 99%, validando a estabilidade do fluoróforo no meio parcialmente aquoso.

Efeito da viscosidade

Para confirmar se a supressão da fluorescência em solventes polares está diretamente ligada à rotação dos grupos anilina, investigou-se o comportamento do derivado DADNQX frente ao aumento da viscosidade do meio. Para isso, empregaram-se misturas binárias de metanol (MeOH) e glicerol, variando a fração de glicerol (fGly) de 0 a 99%. Ambos os solventes possuem natureza polar e prótica, garantindo que as mudanças ópticas sejam decorrentes prioritariamente da resistência viscosa e não de grandes variações de polaridade (SANTOS; RIBEIRO, 2024).

Em metanol puro (fGly = 0%), a baixa viscosidade do solvente não oferece resistência física, permitindo que a ligação simples C-N da anilina rotacione livremente. Essa liberdade leva o sistema a dissipar energia rapidamente, resultando em ausência total de fluorescência. Contudo, a adição progressiva de glicerol aumenta a resistência do meio, promovendo uma pronunciada Restrição de Movimento Intramolecular (RIM).

Por outro lado, a alcalinização do meio (via adição de NaOH) causou a desprotonação imediata do grupo amínico secundário. No ensaio com o derivado DANQX em DMSO aquoso, essa alteração induziu um forte deslocamento hipsocrômico da emissão (de 468 nm para 416 nm), acompanhado por um notável aprimoramento da intensidade luminosa. Esse salto de intensidade sugere que a desprotonação favorece um novo arranjo conformacional mais rígido, forçando a molécula a emitir luz a partir de um estado excitado de maior energia e eficiência.

Acidocromismo

A capacidade das moléculas da série DA de responderem a estímulos químicos foi avaliada frente à variação de pH do meio, explorando os sítios básicos (nitrogênios do anel quinoxalínico) e ácidos (hidrogênio do nitrogênio secundária) presentes na estrutura molecular (Ermakova; Cheprakov; Bessmertnykh-Lemeune, 2022). O derivado mononitrado, DANQX, apresentou respostas ópticas nítidas e reversíveis dependendo do aditivo utilizado.

Ao acidificar o meio (via adição de HCl ou TFA), ocorre a protonação do nitrogênio do núcleo quinoxalínico, o que aumenta substancialmente o seu caráter aceptor de elétrons. Em solventes apróticos de alta polaridade, como o DMSO, essa protonação permite que o núcleo atraia ainda mais a densidade eletrônica do grupo anilina. Isso intensifica a transferência de carga intramolecular e resulta em um deslocamento batocrômico da banda de emissão do derivado DANQX, passando de 468 nm para 482 nm.

Em contrapartida, a alcalinização do meio (via adição de NaOH) promove a desprotonação do grupo amínico secundário. No sistema DANQX em DMSO aquoso, esse processo gerou um acentuado deslocamento hipsocrômico (de 468 nm para 416 nm) acompanhado de um notável aprimoramento na intensidade luminosa. Esse fenômeno é atribuído à formação de uma carga negativa no nitrogênio, a qual é estabilizada por uma ligação de hidrogênio intramolecular, criando um "pseudo-anel" de cinco membros. Essa nova conformação atua como um travamento estrutural (mecanismo RIR), altamente polarizado. Consequentemente, a molécula é forçada a emitir luz a partir do estado localmente excitado (LE), caracterizado por possuir um nível de maior energia e maior rendimento quântico (Silva et al., 2016).

Fluorescência no estado sólido

A avaliação da fotoluminescência também foi estendida aos compostos puros no estado sólido e dispersos em uma matriz polimérica rígida de Zeonex. Verificou-se que o DAQX e o DADNQX apresentam fluorescência no estado sólido puro, emitindo no ciano (470 nm) e no amarelo-alaranjado (565 nm), respectivamente. Em contraste, a emissão do DANQX é totalmente suprimida (ALVES et al., 2023) .

Essa diferença drástica de comportamento está intrinsecamente ligada à simetria molecular. A introdução de apenas um grupo nitro no DANQX quebra a simetria da molécula, gerando um elevado momento de dipolo que favorece o empacotamento antiparalelo das moléculas ("face to face"). Essa organização forma agregados, que ativam vias não radiativas e extinguem a luz. Já a presença de dois grupos nitro no DADNQX reestabelece a simetria e introduz impedimento estérico nas extremidades, dificultando o empilhamento destrutivo. Como os núcleos quinoxalínicos permanecem

"isolados" no sólido e a rigidez do meio restringe as rotações, as vias emissivas são amplamente favorecidas (ALVES et al., 2023) .

Quando os derivados foram imersos na matriz rígida e de baixa polaridade do Zeonex, todos apresentaram aprimoramento da fluorescência devido ao bloqueio absoluto das relaxações do microambiente e das rotações moleculares. No caso do DADNQX, o congelamento conformacional imposto pelo polímero resultou em um perfil de dupla emissão, com picos em 472 nm e 503 nm. Esse desvio hipsocrômico e a divisão da banda indicam um equilíbrio entre estados excitados de diferentes energias, confirmando o potencial desses materiais para aplicações optoeletrônicas avançadas.

Potenciais Aplicações como Materiais Funcionais Avançados

O comportamento óptico versátil desta série de difenilaminoquinoxalinas fundamenta o seu uso como materiais funcionais. A capacidade singular do derivado DADNQX de emitir luz intensamente em altas frações aquosas (efeito AIEE) sugere um excelente potencial para testes futuros como sonda fluorescente em ambientes biológicos. Simultaneamente, as respostas colorimétricas imediatas frente a variações de pH do meio qualificam essas moléculas como possíveis alarmes visuais para monitoramento de segurança industrial e ambiental. Adicionalmente, a conservação da luminescência no estado sólido aponta a viabilidade de inserção desses materiais no campo da optoeletrônica, alinhando a pesquisa à busca por inovações tecnológicas sustentáveis (ODS)

Conclusão

A pesquisa alcançou com êxito a obtenção das moléculas-alvo DAQX, DANQX e DADNQX através de reações de substituição nucleofílica aromática. As rotas sintéticas demonstraram alta viabilidade, entregando compostos puros com excelentes rendimentos globais (82% a 97,2%), cujas identidades estruturais foram devidamente validadas por análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Do ponto de vista fotofísico, confirmou-se que o aumento no grau de nitração eleva a força aceptora do anel quinoxalínico. Essa característica gerou um forte perfil push-pull que, embora promova alta sensibilidade solvatocrômica, leva ao apagamento natural da fluorescência das moléculas quando dissolvidas em solventes orgânicos livres.

Contudo, as limitações emissivas foram contornadas com sucesso explorando o travamento conformacional das estruturas. O derivado dinitrado (DADNQX) destacou-se ao exibir o expressivo efeito de Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIEE) em meios aquosos, além de recuperar sua fotoluminescência em ambientes de alta viscosidade e no estado sólido. Aliando esse mecanismo de restrição de movimentos à capacidade da série de responder reversivelmente a variações de pH (acidocromismo), conclui-se que os derivados desenvolvidos são candidatos robustos e acessíveis. Suas propriedades validam o potencial desses compostos para a futura fabricação de quimiossensores, sondas biológicas e dispositivos optoeletrônicos focados na segurança e sustentabilidade ambiental.

Referências

ALVES, C. M. et al. Aggregation-induced emission in solid-state organic fluorophores. Journal of Luminescence, v. 250, p. 119-128, 2023.

FERNANDES, A. R. et al. Avanços em sensores moleculares para monitoramento ambiental. Química Nova, São Paulo, v. 45, n. 3, p. 320-335, 2022.

FREITAS, G. R. S. de. Química computacional aplicada ao estudo de estrutura e reatividade de quinoxalinas biologicamente relevantes. 2017. 97 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

GOMES, F. A. et al. Substituent effects on the UV-Vis absorption of donor-acceptor systems. Spectrochimica Acta Part A, v. 268, 120645, 2022.

GÓMEZ, L. C. et al. Push-pull organic fluorophores: design and photophysical properties. Journal of Luminescence, Amsterdam, v. 231, p. 117-129, 2021.

KUMAR, A.; SINGH, R. Quinoxaline derivatives as versatile building blocks in optoelectronics. Materials Today Chemistry, Oxford, v. 29, 101450, 2023.

LIMA, D. F. de. [Inserir o título da tese do Djalan de 2015]. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LIMA FILHO, E. de O. et al. Selective Synthesis of Mono- and Disubstituted Quinoxalines via Heteroaromatic Nucleophilic Substitution of 2,3-Dichloro-6,7-dinitroquinoxaline (DCDNQX) with Anilines and Phenols. ChemistrySelect, v. 3, p. 10782-10786, 2018.

MARTINS, P. R. et al. Aplicações de compostos fluorescentes em diagnósticos clínicos e análises hídricas. Revista Brasileira de Química Analítica, Campinas, v. 10, n. 2, p. 45-59, 2023.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO (MCTI). Diretrizes do Programa Brasil Semicon. Brasília: MCTI, 2024.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Nova York: ONU, 2015.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introdução à Espectroscopia. 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

RODRIGUES, M. T.; ALMEIDA, J. R. Materiais funcionais avançados: da síntese à aplicação industrial. Química e Indústria, Rio de Janeiro, v. 18, p. 112-120, 2023.

SANTOS, P. R.; RIBEIRO, M. T. Viscosity-dependent fluorescence and RIM mechanism in push-pull molecules. Dyes and Pigments, v. 210, 111020, 2024.

SILVA, J. M.; COSTA, R. B. Impactos ambientais e sociais de vazamentos químicos no Brasil moderno. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 29, e202401, 2024.

SILVA, L. C. da. Síntese e reatividade de derivados de quinoxalina visando aplicações como quimiosensores e estudo cinético por análise de imagens. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.

SOUZA, D. F. et al. Síntese e caracterização de novos heterociclos nitrogenados para aplicações tecnológicas. Journal of the Brazilian Chemical Society, Campinas, v. 32, n. 4, p. 810-822, 2021.

TANG, Y.; ZHAO, Q. Aggregation-induced emission and acidochromism in organic sensors. Dyes and Pigments, Oxford, v. 200, 110115, 2022.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

WANG, H.; LI, X. Recent progress in organic chemosensors for environmental analysis. Sensors and Actuators B: Chemical, Lausanne, v. 355, 131245, 2022.

ZHANG, L. et al. Sustainable functional materials for next-generation optoelectronics. Advanced Sustainable Systems, Weinheim, v. 7, 2200350, 2023.

Anexos



Espectros de UV-Vis e fluorescência do estudo de solvatocromismo de DAQX, DANQX e DADNQX em diferentes solventes



RMN de C^{13} do DADNQX



RMN de H^{1} do DADNQX



RMN de H^{1} do DANQX



RMN de C^{13} do DANQX



Esquema 1 - Procedimento de sintese do DCQX, DCNQX e DCDNQX



Esquema 2 - Procedimento de sintese do DAQX, DANQX e DADNQX



Os derivados de difenilaminoquinoxalinas sob luz ambiente (topo) e sob radiação UV365 (inferior)

CÓDIGO: ET1691

AUTOR: IVO GABRIEL DE GOIS

COAUTOR: EDGARD FLAUZINO

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: Diferentes abordagens DFT para cálculo teórico de pKa de ácidos polipróticos

Resumo

O cálculo teórico de pKa de ácidos, por meio de métodos computacionais, é de grande relevância na química, pois auxilia na previsão de novos compostos e no estudo do comportamento dessas substâncias em solução. No entanto, essa abordagem enfrenta limitações técnicas e teóricas, especialmente na descrição precisa da energia livre de Gibbs do íon hidrônio (H_3O^+) em solução. O desafio se intensifica no caso de ácidos polipróticos, como o ácido fosfórico (H_3PO_4). Neste trabalho, utilizamos o método semiempírico xTB (Extended Tight-Binding Quantum Chemistry Methods) e sua extensão CREST (Conformer–Rotamer Ensemble Sampling Tool) para explorar inicialmente os possíveis conformeros das espécies em questão. A partir do método DFT (Density Functional Theory), utilizando um modelo de solvatação híbrido — combinação de solvatação implícita (SMD) e explícita — calculamos as propriedades termoquímicas das espécies envolvidas nos equilíbrios de desprotonação. Foi observado que a solvatação exerce influência direta na geometria molecular, e que a perda sequencial de prótons eleva a carga da espécie, tornando necessário o aumento do número de moléculas de água explícitas no sistema, o que afeta diretamente os valores de pKa.

Palavras-chave: pKa, química quântica computacional, xTB, CREST, DFT e etc.

TITLE: Different DFT approaches for the theoretical calculation of pKa values of polyprotic acids

Abstract

The theoretical calculation of pKa values for acids using computational methods is highly relevant in chemistry, as it aids in predicting the behavior of substances in solution and supports the design of new compounds. However, this approach faces technical and theoretical limitations, particularly in the accurate description of the Gibbs

free energy of the hydronium ion (H_3O^+) in solution. This challenge is further amplified for polyprotic acids, such as phosphoric acid (H_3PO_4). In this work, we employed the semiempirical xTB method and its extension, CREST, to initially explore the possible conformers of the target species. Using Density Functional Theory (DFT) with a hybrid solvation model—combining implicit (SMD) and explicit solvation—we calculated the thermochemical properties of the deprotonation equilibria for these species. It was observed that solvation directly influences molecular geometry, and the sequential loss of protons increases the molecular charge. This charge elevation necessitates an increase in the number of explicit water molecules in the system, which directly impacts the pKa values

Keywords: pKa, computational chemistry, xTB, CREST, DFT e etc

Introdução

Seguindo a definição de ácido-base de Brønsted-Lowry, que caracteriza o ácido como um doador de prótons e a base como um receptor de prótons, a dissociação de um ácido é caracterizada por um equilíbrio do tipo:

Eq. 1. $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$

A constante de acidez (Ka), descrita pela Equação 2, mede a força de um ácido em solução e indica o grau de dissociação do ácido. Quanto maior for o Ka, maior será sua acidez e, portanto, maior será sua tendência a liberar íons H^+.

Eq. 2. $Ka = [A^-][H^+]/[HA]$

O pKa é definido como o logaritmo negativo do Ka:

Eq. 3. $pKa = -\log(Ka)$

O pKa serve como parâmetro para indicar se um ácido é forte ou fraco e, geralmente, é determinado experimentalmente. Essa constante varia de acordo com as condições do sistema, como pressão, concentração e temperatura, e, portanto, pode ser expressa em termos da energia livre de Gibbs.

Os valores da energia livre de Gibbs referentes à dissociação do ácido são obtidos por meio de um ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1. Esse ciclo representa a variação da energia livre de Gibbs associada à mudança de fase e à dissociação do ácido.

A partir do ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1, obtemos a expressão do pKa em termos da energia livre de Gibbs:

Eq. 4. $pKa = \Delta G(aq) / RT \ln 10$

Com o uso dessa equação, podemos estimar o valor de pKa por meio de métodos de química quântica computacional. O cálculo teórico dessa constante é limitado,

principalmente, pela determinação do $\Delta G_{solv}(H^+)$. Parte da literatura utiliza esse valor como uma constante, determinada experimentalmente.

O desafio do cálculo teórico de pKa é acentuado quando tratamos de ácidos polipróticos, por conterem vários hidrogênios ionizáveis e pela dificuldade inerente à determinação do ΔG_{solv} (H^+). Esse é o caso do ácido fosfórico (H_3PO_4 - Figura 2), que apresenta três hidrogênios ácidos e, portanto, três equilíbrios de desprotonação sucessivos.

Metodologia

A abordagem acima foi implementada para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação abaixo:

Eq. 5. $HA \cdot nH_2O + H_2O \cdot nH_2O \rightleftharpoons A^{-x} \cdot nH_2O + H_3O^+ \cdot nH_2O$

Consideramos esse caminho reacional para determinar o pKa de ácidos e suas formas desprotonadas. O n presente na reação representa a variação do número de moléculas de água, para as quais foram consideradas 6, 8, 10 e 12 moléculas. O x representa a variação no número de prótons perdidos; para o H_3PO_4, foram consideradas perdas de 1 a 3 prótons.

A variação da energia livre de Gibbs associada ao equilíbrio descrito na Equação 5 é dada por:

Eq. 6. $\Delta G_r = (\Delta G_A^- + \Delta G_H_3O^+) - (\Delta G_HA + \Delta G_H_2O)$

Associamos, então, essa variação ao $\Delta G(aq)$, presente na Equação 4, obtido a partir do ciclo termodinâmico. Os valores de formação das espécies foram obtidos por meio de cálculos DFT.

2.1 Métodos xTB e CREST

O desenvolvimento de métodos computacionais eficientes tem sido crucial para os avanços em química quântica, especialmente para o estudo de sistemas moleculares complexos. Entre essas abordagens, os métodos eXtended Tight-Binding (xTB), particularmente a família GFNn-xTB (n = 0, 1, 2), destacam-se por permitirem cálculos de propriedades moleculares como geometrias, frequências vibracionais e interações não covalentes (NCIs) com custo computacional reduzido. O GFN2-xTB, utilizado majoritariamente nesta pesquisa, é um método semiempírico eficiente para sistemas com até 1.000 átomos, incorporando avanços como efeitos anisotrópicos de flutuação de carga, densidade de segunda ordem e interações de curto alcance com contribuições multipolares atômicas, garantindo maior precisão e versatilidade em comparação com versões anteriores.

Como extensão do xTB, o CREST (Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool) foi empregado para amostrar conformações, estados de desprotonação e arranjos de

solvatação explícita para o ATMP e o H_3PO_4. Utilizando simulações de metadinâmica (MTD) combinadas com o método GFN2-xTB, o CREST gera e avalia ensembles conformacionais, identificando as estruturas de menor energia. Para tratar a desprotonação, o CREST realiza uma triagem automática (deprotonate), removendo sequencialmente os prótons e reotimizando as conformações até determinar os estados mais estáveis.

Para a solvatação explícita, o Quantum Cluster Growth (QCG) foi utilizado para construir clusters moleculares, adicionando moléculas de água coordenadas à espécie central dentro de limites predefinidos. Neste estudo, foram consideradas 6, 8, 10 e 12 moléculas de H_2O, seguidas de análise conformacional para garantir a obtenção de arranjos solvente-soluto energeticamente favoráveis.

Além disso, modelos de solvatação implícita foram integrados para descrever os efeitos de solvente de longo alcance. O modelo ALPB (Analytical Linearized Poisson-Boltzmann) foi utilizado em combinação com abordagens explícitas, fornecendo uma descrição eficiente dos efeitos de screening eletrostático e da energia de solvatação em meio aquoso.

Essa abordagem integrada, combinando amostragem conformacional via CREST, tratamentos de solvatação explícita (QCG) e implícita (ALPB), e cálculos energéticos com GFN2-xTB, permite uma descrição balanceada entre eficiência computacional e precisão na modelagem de sistemas complexos em solução aquosa, particularmente para ácidos polipróticos, como o H_3PO_4.

2.2 DFT

Os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados com o pacote computacional Gaussian 16, amplamente reconhecido por sua robustez e precisão em estudos de química computacional, abrangendo desde otimizações geométricas e determinação de energias eletrônicas até a caracterização de estados de transição em processos químicos.

Para a descrição do sistema, empregou-se o funcional ωB97X-D, que oferece um excelente compromisso entre custo computacional e acurácia, sendo particularmente adequado para otimizações estruturais e para a obtenção de energias moleculares confiáveis. De forma complementar, as bases def2-SVP e def2-TZVP foram utilizadas de maneira estratégica: a primeira foi aplicada nas etapas de otimização geométrica e cálculo de frequências vibracionais, permitindo a correta caracterização de mínimos na superfície de energia potencial e a confirmação da estabilidade vibracional das espécies; já a segunda, mais completa, foi empregada em cálculos de single point, visando ao refinamento das energias eletrônicas com maior nível de precisão.

Adicionalmente, utilizou-se o funcional B3LYP, que tradicionalmente apresenta bom desempenho para moléculas de menor porte, como o ácido fosfórico (H_3PO_4), especialmente em cálculos de geometria, energia e frequências vibracionais. Nesse contexto, a base 6-31G(d,p) foi adotada para as otimizações geométricas e respectivas análises de frequência, seguindo os mesmos critérios de convergência empregados com a base def2-SVP. Para os cálculos de single point, optou-se pela base mais extensa 6-311G(3df,2p), a fim de obter energias eletrônicas refinadas.

Em todas as simulações DFT, o efeito do solvente aquoso foi incorporado por meio do modelo de solvatação implícita SMD (Solvation Model based on Density), assegurando que as interações soluto-solvente fossem devidamente consideradas.

Essa abordagem integrada — que combina os funcionais ωB97X-D e B3LYP, os conjuntos de bases def2-SVP//def2-TZVP e 6-31G(d,p)//6-311G(3df,2p), juntamente com o modelo SMD — proporciona um equilíbrio consistente entre eficiência computacional e precisão. Tal estratégia revela-se especialmente relevante para o estudo de ácidos polipróticos em meio aquoso, nos quais os efeitos conformacionais e de solvatação exercem papel fundamental na determinação de propriedades termoquímicas e na predição de valores de pKa.

Resultados e Discussões

O ácido fosfórico (H3PO4) com o conjunto de funcional e base, wb97xd/def2svp//def2tzvp foi utilizado como modelo inicial de ácido poliprótico por apresentar apenas três hidrogênios ácidos em sua estrutura. A Tabela 1, sumariza os resultados obtidos a partir dos cálculos DFT e utilizando a Equação 4.

Podemos observar, pela Tabela 1, que o pKa obtido utilizando apenas a solvatação implícita (0 H_2O) apresenta uma grande divergência em relação aos valores experimentais. Essa divergência persiste à medida que os hidrogênios são removidos, demonstrando que a utilização exclusiva do modelo de solvatação implícita não é suficiente para descrever adequadamente a estrutura do ácido em sua forma desprotonada.

A inclusão de moléculas de água explícitas no sistema melhora os resultados computacionais. Contudo, ainda são observadas divergências à medida que o ácido perde hidrogênios, tornando necessária a adição de um maior número de moléculas de água para promover a estabilização da carga do ânion.

Observa-se, pelo Gráfico 1, que, com o aumento do número de moléculas de água explícitas no sistema, ou seja, com o aumento da esfera de solvatação, ocorre uma convergência dos valores de pKa calculados em direção aos valores experimentais.

Contudo, vale ressaltar que o aumento do número de moléculas de água não necessariamente conduz a melhores resultados, ou seja, valores mais próximos dos obtidos experimentalmente. Isso pode ser observado ao compararmos o pKa experimental com o pKa resultante da adição de 12 moléculas de água.

3.1 H_3PO_4 utilizando a combinação de bases e funcionais

Utilizando a combinação do funcional e das bases ωB97X-D/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) para a espécie do ácido fosfórico, observou-se que o valor de pKa obtido com 0 H_2O apresentou uma divergência considerável. Entretanto, os valores

permaneceram estáveis e condizentes com o comportamento descrito no parágrafo anterior.

A Apesar de se manter estável com um pequeno aumento do número de águas explícitas, quando o número de moléculas aumentou para 10 e 12, os resultados começaram a se tornar desproporcionais, como mostra a Tabela 2. Esse comportamento é mais facilmente visualizado no Gráfico 2.

Analisando o Gráfico X, podemos observar que, embora alguns resultados sejam promissores, outros apresentam valores discrepantes e pouco realistas, afastando-se do escopo principal da pesquisa, especialmente para o pKa_3 com 10 e 12 moléculas de água.

O mesmo padrão de comportamento errático se repete ao analisarmos outro tipo de combinação de bases e funcionais, como o conjunto B3LYP/def2-SVP//def2-TZVP, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

Observa-se que é possível obter resultados promissores, contudo, alguns valores se mostram com um escopo muito irreal, como os valores de -678,02 para pKa1 com 8 H_2O e 182,79 para pKa3 com 6 H_2O. O Gráfico 3 evidencia o quão expressiva é essa dispersão

Apesar de a combinação de funcionais e bases ter apresentado alguns resultados satisfatórios, o aumento do número de moléculas de água não conduziu a resultados que acompanhassem o objetivo principal da pesquisa, que consiste na convergência dos valores calculados em direção aos valores experimentais.

3.1.1 Conjunto de funcional e bases B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p)

Como mencionado anteriormente, o conjunto de funcional e bases B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) destaca-se por sua eficiência na descrição de sistemas constituídos por moléculas de pequeno e médio porte. Essa característica também se reflete nos resultados obtidos ao longo da pesquisa, conforme apresentado na Tabela 4.

A Tabela 4 apresenta valores que condizem com a realidade, mostrando que o aumento do número de pKa acompanha o aumento do número de moléculas de água, tornando-se algo previsível e fisicamente consistente. Isso se torna mais evidente quando os dados são representados graficamente, como no Gráfico Z.

O Gráfico Z evidencia o comportamento observado: a perda sequencial de prótons eleva o pKa, e o número de moléculas de água deve acompanhar esse aumento para que ocorra um equilíbrio adequado das cargas. Contudo, ressalta-se que o valor de pKa_1 com 12 H_2O (121,11) constitui um resultado espúrio, indicando que o excesso de solvatação pode levar a distorções nos cálculos.

No entanto, a definição de um número máximo de 12 moléculas de água impediu a exploração de resultados potencialmente mais promissores. Essa limitação levantou uma questão importante: existe um número adequado de moléculas de solvente para a descrição dessas espécies?

Os melhores resultados obtidos dentro desse limite — embora apresentem valores positivos e quimicamente aceitáveis — não demonstraram convergência plena em relação aos valores experimentais para todas as combinações testadas. Esse comportamento pode estar associado à necessidade de estabilização das espécies aniônicas, que pode exigir um número maior de moléculas de solvente do que o limite estabelecido, especialmente para as formas mais desprotonadas, que apresentam maior densidade de carga.

À medida que o número de moléculas de água aumenta, os valores de pKa tendem a se aproximar dos valores experimentais, conforme evidenciado pelos gráficos apresentados. Contudo, o número máximo definido de 12 moléculas fez com que, para alguns conjuntos, não fosse atingido o nível de convergência necessário para uma aproximação adequada. Esse comportamento torna-se mais evidente nas espécies com menor número de prótons, nas quais o excesso de solvatação pode introduzir distorções conformacionais.

Conclusão

O cálculo dos valores de pKa para o ácido fosfórico (H_3PO_4), em seus diferentes estados de protonação, foi realizado utilizando diferentes combinações de funcionais e bases DFT, com um modelo de solvatação híbrido, combinando solvatação implícita (SMD) e explícita. Os resultados demonstraram que a presença do solvente influencia significativamente tanto a estrutura eletrônica quanto os valores de pKa das espécies estudadas, corroborando o papel crucial da solvatação na modulação das propriedades ácido-base.

Este estudo valida o uso de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como uma ferramenta confiável para investigar o comportamento de espécies em solução e elucidar os fatores envolvidos no cálculo teórico de pKa. Os resultados obtidos mostraram maior consistência com os dados experimentais à medida que a esfera de solvatação foi expandida, reforçando a importância de uma descrição adequada do ambiente solvente.

Entre as quatro combinações testadas, a que apresentou o melhor desempenho geral foi o conjunto B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) com 8 moléculas de água explícitas, que forneceu os valores de pKa mais próximos dos valores experimentais (pKa_1 = 1,78; pKa_2 = 7,80; pKa_3 = 12,78), com erros absolutos de 0,37, 0,60 e 0,43, respectivamente. Esse resultado é particularmente relevante, pois o B3LYP, um funcional híbrido clássico, combinado com a base 6-31+G(d,p), que inclui funções difusas, e 8 moléculas de água explícitas, foi capaz de descrever adequadamente os três equilíbrios de desprotonação do H_3PO_4.

No entanto, os valores de pKa negativos ou excessivamente elevados observados em alguns casos — especialmente para as combinações ωB97X-D/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) e B3LYP/def2-SVP//def2-TZVP — foram associados a uma amostragem insuficiente de conformações moleculares e de arranjos de solvatação.

Esses resultados destacam a necessidade de uma exploração mais abrangente do espaço conformacional e das diferentes possibilidades de coordenação solvente-soluto.

Os resultados indicam que existe um número ótimo de moléculas de água na esfera de solvatação para cada espécie desprotonada. Para o conjunto B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p), o melhor desempenho foi observado com 8 moléculas de água explícitas, enquanto o aumento para 12 moléculas levou a um resultado espúrio para o pKa_1 (121,11). Esse comportamento sugere que o excesso de solvatação pode introduzir distorções conformacionais ou efeitos de super-solvatação, indicando que existe um número adequado de moléculas de água para descrever cada espécie.

Como perspectivas futuras, planeja-se expandir a metodologia para outros equilíbrios de dissociação ácida e aprimorar a amostragem conformacional por meio de simulações mais extensas, incorporando dinâmica molecular e métodos híbridos de solvatação. Esses avanços permitirão uma descrição mais precisa e quimicamente significativa dos valores de pKa, contribuindo para o desenvolvimento de protocolos computacionais robus

Referências

Referências

BABA, T.; MATSUI, T.; KAMIYA, K.; NAKANO, M.; SHIGETA, Y. A density functional study on the pKa of small polyprotic molecules. International Journal of Quantum Chemistry, v. 114, p. 1128–1134, 2014.

BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176.

BANNWARTH, C. et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. WIREs Computational Molecular Science, v. 11, 2021.

CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 10, p. 6615–6620, 2008.

GRIMME, S. Exploration of chemical compound, conformer, and reaction space with meta-dynamics simulations based on tight-binding quantum chemical calculations. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00143.

GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block

elements (Z = 1–86). Journal of Chemical Theory and Computation, v. 13, p. 1989–2009, 2017.

HUDÁKY, P.; PERCZEL, A. Conformation dependence of pKa: ab initio and DFT investigation of histidine. The Journal of Physical Chemistry A, v. 108, p. 6195–6205, 2004.

SILVA, J. M. Predição teórica dos valores de pKa para derivados de anilinas e aminas aplicando modelos contínuos de solvatação. IF Goiano, 2018.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 7, p. 3297–3305, 2005.

Referências

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, K.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSSELL, K.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. The Journal of Chemical Physics, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. The Journal of Chemical Physics, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

PRACHT, P.; BOHLE, F.; GRIMME, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 22, p. 7169–7192, 2020. DOI: 10.1039/C9CP06869D.

Anexos



Figura 1: ciclo termodinamico



TABELA 1 - RESULTADOS PKA H3P04



GRÁFICO 1 - RESULTADOS DO PKA DA ESPÉCIE H3PO4



TABELA 2 - 2ª RESULTADOS DO PKA H3PO4



GRÁFICO X: RESULTADOS ERRÁTICOS



TABELA 3: 3ª RESULTADOS DO PKA H3PO4



GRÁFICO Y: RESULTADOS ERRÁTICOS



Tabela 4: RESULTADOS PKA H3P04



GRÁFICO Z: RESULTADO DO H3PO4,

CÓDIGO: ET1692

AUTOR: GRAZIELLY LAIS LIMA FREIRE

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Estudo Experimental da Geração de Eletricidade a partir de Hidrogênio Verde em Células a Combustível

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator eletroquímico híbrido na degradação do corante vermelho de metila com a produção simultânea de hidrogênio verde, e sua posterior aplicação em uma célula a combustível para a geração de eletricidade. Para os experimentos, preparou-se um efluente sintético com 20 ppm de vermelho de metila. O sistema operou com um ânodo DSA e um cátodo de aço inoxidável, sob diferentes eletrólitos de suporte (Na_2SO_4, H_2SO_4 e NaOH) e densidades de corrente (80, 100 e 150 mA/cm²) por um período de 180 minutos. Os resultados avaliados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) indicaram que o meio ácido (H_2SO_4) submetido a 150 mA/cm² proporcionou o melhor desempenho. Nessa condição otimizada, obteve-se uma degradação quase total do corante entre 60 e 90 minutos de processo, além da maior produção de gás, alcançando aproximadamente 3540 mL de hidrogênio. Consequentemente, o hidrogênio gerado sob essa configuração resultou nos maiores valores de potência elétrica quando acoplado e consumido pela célula a combustível. Conclui-se, portanto, que é tecnicamente viável e promissor aliar o tratamento de efluentes têxteis recalcitrantes à recuperação e geração sustentável de energia limpa.

Palavras-chave: Hidrogênio verde; Célula a combustível; Tratamento de efluentes;

TITLE: Experimental Study of Electricity Generation from Green Hydrogen in Fuel Cells

Abstract

This work aimed to evaluate the performance of a hybrid electrochemical reactor in the degradation of methyl red dye with the simultaneous production of green hydrogen, and its subsequent application in a fuel cell for electricity generation. For the experiments, a

synthetic effluent with 20 ppm of methyl red was prepared. The system operated with a DSA anode and a stainless steel cathode, under different supporting electrolytes (Na_2SO_4, H_2SO_4, and NaOH) and current densities (80, 100, and 150 mA/cm²) for a period of 180 minutes. The results, evaluated by high-performance liquid chromatography (HPLC), indicated that the acidic medium (H_2SO_4) subjected to 150 mA/cm² provided the best performance. Under this optimized condition, almost total degradation of the dye was achieved between 60 and 90 minutes of the process, in addition to the highest gas production, reaching approximately 3540 mL of hydrogen. Consequently, the hydrogen generated under this configuration resulted in the highest electrical power values when coupled with and consumed by the fuel cell. It is concluded, therefore, that it is technically viable and promising to combine the treatment of recalcitrant textile effluents with the recovery and sustainable generation of clean energy.

Keywords: Green hydrogen; Fuel cell; Wastewater treatment;

Introdução

A crescente demanda global por fontes de energia limpas, seguras e sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias alternativas aos combustíveis fósseis, cuja queima está diretamente associada à emissão de gases de efeito estufa (GEE) e às mudanças climáticas [1]. Nesse contexto, o hidrogênio verde (H2V), produzido pela eletrólise da água utilizando fontes renováveis, como a energia solar ou eólica, se apresenta como um vetor energético estratégico, capaz de contribuir para a descarbonização de setores difíceis de eletrificar, como o transporte pesado, a siderurgia e a indústria química [2,3].

Diferentemente do hidrogênio produzido a partir de fontes fósseis, como o gás natural por meio da reforma a vapor, o H_2V apresenta reduzidas emissões de carbono quando sua produção está associada a fontes renováveis. Nesse sentido, sua utilização está relacionada a estratégias de transição para sistemas energéticos mais sustentáveis e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), especialmente o ODS 7, referente à energia limpa e acessível, o ODS 9, relacionado à indústria, inovação e infraestrutura, e o ODS 13, voltado à ação contra a mudança global do clima [3,4].

Além da eletrólise convencional, processos eletroquímicos têm sido investigados como alternativas para integrar o tratamento de efluentes à produção de hidrogênio, especialmente por meio de reatores híbridos [5; 6]. Nesses sistemas, a oxidação de compostos orgânicos ocorre no ânodo, enquanto o hidrogênio é produzido no cátodo pela redução da água. Essa configuração permite aliar a remoção de contaminantes à geração do gás, agregando valor energético ao processo de tratamento [7,8]. Desse modo, os efluentes da indústria têxtil constituem uma matriz de grande interesse, devido à presença de corantes e outros compostos orgânicos frequentemente recalcitrantes aos métodos convencionais. Para investigar a eficiência desses processos, o vermelho de metila destaca-se como uma molécula modelo adequada na degradação de corantes [9].

Entre as possibilidades de utilização do hidrogênio, as células a combustível destacam-se pela capacidade de converter diretamente sua energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas [11]. Na reação global, a água é formada como produto,

tornando essa tecnologia de interesse para aplicações de geração de energia. A utilização do hidrogênio produzido por processos eletroquímicos em células a combustível permite estabelecer uma conexão entre sua produção e a geração de eletricidade [12]. Nesse contexto, o H_2V produzido pode ser direcionado à célula a combustível, na qual sua energia química é convertida em energia elétrica. Quando associada a fontes renováveis, como a energia fotovoltaica, essa abordagem pode contribuir para o desenvolvimento de sistemas energéticos com menor dependência de fontes fósseis [13].

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de um reator eletroquímico híbrido, equipado com membrana de troca de prótons, na degradação do corante vermelho de metila com a simultânea produção de hidrogênio. Posteriormente, objetiva-se aplicar o hidrogênio gerado por esse sistema em uma célula a combustível para a produção de eletricidade, buscando demonstrar a viabilidade técnica de aliar o tratamento de efluentes recalcitrantes à recuperação e geração sustentável de energia.

Metodologia

O estudo da degradação eletroquímica do corante vermelho de metila e a produção simultânea de hidrogênio foi realizado utilizando um reator eletroquímico híbrido, dividido por uma membrana. No compartimento catódico foi empregado uma placa de aço inoxidável e no compartimento anódico um ânodo dimensionalmente estável (DSA) composto de óxidos mistos, ambos com área superficial ativam de 17,5 cm2. As membranas utilizadas foram: Membranas de troca aniônica e Membrana de troca catiônica. O efluente sintético utilizado nos experimentos foi preparado a partir do corante vermelho de metila em concentração de 20 ppm (20 mg L^{-1}), valor representativo de efluentes diluídos contendo corantes orgânicos. Por intermédio de uma bomba e mangueiras, o efluente modelo foi transportado em fluxo no reator eletroquímico. No compartimento catódico foi inserido um volume de solução de aproximadamente 65 mL de H2SO4 a uma concentração de 0,25 mol L-1, a qual foi mantida no compartimento (sem fluxo). Conectado ao compartimento catódico, uma mangueira capta e transporta o H2(g) produzido para uma proveta invertida, na qual se foi quantificando a produção do gás hidrogênio em tempos definidos. Todas as eletrólises tiveram duração total de 180 minutos. Após o estudo da produção e quantificação de volume de hidrogênio gerado durante o processo híbrido em diferentes condições operacionais, foi-se estudado a aplicação desse hidrogênio verde para obtenção de eletricidade renovável por meio de células a combustível. A quantidade de energia elétrica produzida pela célula de combustível Parker acoplada aos reatores eletroquímicos híbridos foi quantificada com o auxílio de um multímetro.

Resultados e Discussões

Inicialmente avaliou-se a degradação do efluente sintético contendo o corante vermelho de metila por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Na Figura 1 tem-se os perfis de decaimento da concentração do composto em relação ao tempo de eletrólise para as diferentes condições experimentais estudadas, as quais foram, diferentes eletrólitos suporte (Na2SO4, H2SO4 e NaOH) e diferentes densidades de corrente (80, 100 e 150 mA/cm2).

Figura 1. Decaimento da concentração do corante vermelho de metila em relação ao tempo.

A razão representa a área do pico cromatográfico em relação à área inicial, sendo utilizada para acompanhar a diminuição da concentração do composto ao longo do tratamento eletroquímico. No sistema contendo , observou-se uma redução gradual da razão com o aumento do tempo de eletrólise. A densidade de corrente de 150 mA cm-2 apresentou maior eficiência de degradação, atingindo valores próximos de zero ao final de 180 minutos.

Para o meio alcalino contendo NaOH, também foi observada diminuição progressiva do composto analisado. Nesse caso, as correntes de 100 e 150 cm-2 apresentaram comportamento semelhante e maior eficiência quando comparadas à corrente de 80 mA cm-2. Os resultados indicam que o aumento da densidade de corrente favorece a geração de radicais oxidantes, acelerando a degradação do contaminante.

No meio ácido contendo , verificou-se o melhor desempenho entre todos os eletrólitos avaliados. A condição de 150 mA cm-2 promoveu rápida redução do sinal cromatográfico, alcançando praticamente degradação total em aproximadamente 60 a 90 minutos. A corrente de 80 mA cm-2 apresentou degradação moderada, enquanto a condição de 100 mA cm-2 mostrou redução inicial menos acentuada. Esses resultados sugerem que o meio ácido favorece significativamente a oxidação do composto, provavelmente devido à maior formação de espécies altamente reativas, como radicais hidroxila ().

De maneira geral, os resultados obtidos por HPLC demonstram que a eficiência de degradação depende diretamente tanto do eletrólito utilizado quanto da densidade de corrente aplicada resultados semelhantes foram reportados por Santos et al. (2020) [14].

Em relação à produção de hidrogênio, a mesma foi avaliada ao longo dos experimentos eletroquímicos como um dos principais indicadores de desempenho do sistema, especialmente por estar associada à valorização energética do processo de tratamento do efluente contendo vermelho de metila. Na Figura 2 tem-se a produção de hidrogênio verde obtida durante o tratamento eletroquímico do efluente sintético em diferentes densidades de corrente e eletrólitos suporte.

Figura 2. Produção de hidrogênio obtida durante o tratamento eletroquímico do efluente contendo vermelho de metila em diferentes densidades de corrente e eletrólitos

De modo geral, observou-se aumento na produção de hidrogênio com o incremento da densidade de corrente aplicada. Esse comportamento é esperado, uma vez que maiores densidades de corrente promovem maior fluxo de elétrons no sistema, favorecendo a reação catódica de evolução de hidrogênio.

Entre os eletrólitos avaliados, o meio ácido, utilizando H_2SO_4, apresentou o melhor desempenho na produção de hidrogênio. Esse resultado está diretamente relacionado à alta disponibilidade de íons H^+ na solução, que facilita a reação de redução no cátodo:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Além disso, a elevada condutividade do meio ácido reduz a resistência elétrica do sistema, favorecendo a eficiência global do reator eletroquímico. Os resultados experimentais indicaram valores de produção de aproximadamente 3540 mL de hidrogênio quando aplicada a maior densidade de corrente estudada.

Após o estudo de quantificação da produção de hidrogênio verde, foi desenvolvida a aplicação do mesmo em célula a combustível. A Figura 3 apresenta o comportamento da potência elétrica gerada pela célula a combustível em função do tempo, utilizando o hidrogênio produzido nas diferentes condições de operação do reator eletroquímico. A célula a combustível utilizada realiza a conversão eletroquímica da energia química do hidrogênio em energia elétrica.

Figura 3. Potência elétrica produzida pela célula a combustível utilizando hidrogênio gerado durante o processo eletroquímico em célula PEM.

Analisando a Figura 3 observa-se que a densidade de corrente aplicada influência o processo, e que para a maior densidade de corrente estudada, de 150 mA/cm2 obteve-se os melhores valores de produção de energia (potência). Notou-se ademais que o eletrólito de suporte também teve impacto no processo, sendo o H2SO4 o que apresentou melhor desempenho. Dessa forma, para as diferentes condições estudadas, a condição otimizada para produção de energia elétrica a partir do sistema integrado de reator eletroquímico PEM e célula a combustível é aplicando uma densidade de corrente de 150 mA/cm2 e eletrólito suporte, o H2SO4.

Conclusão

O presente estudo demonstrou a viabilidade técnica de integrar o tratamento de efluentes contendo o corante recalcitrante vermelho de metila à produção simultânea de hidrogênio verde por meio de um reator eletroquímico híbrido. Além disso, comprovou-se o sucesso da aplicação desse hidrogênio em uma célula a combustível para a geração de energia elétrica.

A partir da avaliação do desempenho do sistema, conclui-se que:

A eficiência tanto na degradação do contaminante quanto na produção de hidrogênio é diretamente dependente da densidade de corrente aplicada e do eletrólito suporte utilizado.O meio ácido contendo H_2SO_4 destacou-se com o melhor desempenho geral do estudo em comparação aos meios com Na_2SO_4 e NaOH. Este resultado está associado à

alta disponibilidade de íons H^+ e à elevada condutividade do meio, que favorecem a reação de redução catódica e a formação de espécies altamente reativas para a oxidação no ânodo.A condição operacional otimizada foi alcançada utilizando a maior densidade de corrente, de 150 mA/cm², combinada ao eletrólito H_2SO_4. Nessa configuração, obteve-se uma degradação quase total do corante no intervalo de 60 a 90 minutos de eletrólise e a maior produção de gás, totalizando aproximadamente 3540 mL de hidrogênio.Consequentemente, ao acoplar o sistema à célula a combustível, o hidrogênio produzido nesta mesma condição otimizada (150 mA/cm² em meio de H_2SO_4) resultou nos maiores valores de potência (energia elétrica) gerada.

Em suma, o trabalho comprova que a utilização de reatores eletroquímicos híbridos é uma abordagem eficiente para agregar valor energético ao tratamento de efluentes têxteis. A tecnologia permite aliar a remediação ambiental de águas residuais à geração de energia limpa, contribuindo de forma promissora para o avanço de sistemas energéticos sustentáveis e o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Referências

[1] IEA - International Energy Agency. Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector. Paris: IEA, 2021. Disponível em: https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050.

[2] Furat Dawood, Martin Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 45, Issue 7, 2020, Pages 3847-3869, ISSN 0360-3199, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.

[3] Okolie, Jude A., Biswa R. Patra, Alivia Mukherjee, Sonil Nanda, Ajay K. Dalai, and Janusz A. Kozinski. "Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy." International journal of hydrogen energy 46, no. 13 (2021): 8885-8905.

[4] IRENA - International Renewable Energy Agency. Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal. Abu Dhabi: IRENA, 2020.

[5] Câmara Cardozo J, da Silva DR, Martínez-Huitle CA, Quiroz MA, Dos Santos EV. Photovoltaic Electrochemically Driven Degradation of Calcon Dye with Simultaneous Green Hydrogen Production. Materials. 2022; 15(21):7445. https://doi.org/10.3390/ma15217445

[6] Rainy Alves de Sousa, Livia N. Cavalcanti, Amanda D. Gondim, Jussara Câmara Cardozo, Marco A. Quiroz Alfaro, Carlos A. Martínez-Huitle, Elisama Vieira dos Santos; Sustainable Photovoltaic-Powered Series Electrochemical Reactors Using Nonactive Electrocatalytic Materials for Electro-Refinery in Organics and Energy

Production. ACS Omega 29 July 2025; 10 (29): 31466–31479. https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01329

[7] Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. Current Opinion in Electrochemistry, 27(December 2020), 100678. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678

[8] Carlos A. Martínez-Huitle, Manuel A. Rodrigo, Ignasi Sirés, Onofrio Scialdone, A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 328, 2023, 122430, ISSN 0926-3373, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122430.

[9] Singh, B. J., Chakraborty, A., & Sehgal, R. (2023). A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. In Journal of Environmental Management (Vol. 348). Academic Press. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119230

[10] ONU - Organização das Nações Unidas. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Nova York: ONU, 2015.Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel

[11] XING, Lei; XUAN, Jin; DAS, Prodip K. Fuel cell fundamentals. In: Fuel cells for transportation. Woodhead Publishing, 2023. p. 29-72. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99485-9.00006-X

[12] Zhao, Alexis Pengfei & Li, Shuangqi & Xie, Da & Wang, Yanjia & Li, Zhengmao & Hu, Paul & Zhang, Qianzhi. (2025). Hydrogen as the nexus of future sustainable transport and energy systems. Nature Reviews Electrical Engineering. 2. 447-466. 10.1038/s44287-025-00178-2.

[13] Sadeghian, Omid & Shotorbani, Amin & Ghassem Zadeh, Saeid & Mohammadi-ivatloo, Behnam. (2025). Energy management of hybrid fuel cell and renewable energy based systems - A review. International Journal of Hydrogen Energy. 107. 135-163. 10.1016/j.ijhydene.2024.03.134.

[14] Santos, J. E. L.; Da Silva, D. R.; Martínez-Huitle, C. A.; Dos Santos, E. V.; Quiroz, M. A. Cathodic Hydrogen Production by Simultaneous Oxidation of Methyl Red and 2,4-Dichlorophenoxyacetate in Aqueous Solutions Using PbO2, Sb-Doped SnO2and Si/ BDDAnodes. Part 2: Hydrogen Production. RSC Adv. 2020, 10 (62), 37947−37955.

Anexos



Figura 1. Decaimento da concentração do corante vermelho de metila em relação ao tempo.



Figura 2. Volume de hidrogênio obtido simultaneamente ao tratamento eletroquímico do efluente contendo vermelho de metila em diferentes densidades de corrente e eletrólito



Figura 3. Potência elétrica produzida pela célula a combustível utilizando hidrogênio gerado durante o processo eletroquímico em célula PEM.



Esquema do sistema eletroquímico híbrido para a degradação do vermelho de metila e a cogeração de hidrogênio verde.



Diagrama ilustrativo do processo de obtenção de eletricidade a partir de célula a combustível acolada a um reator eletroquímico híbrido.

CÓDIGO: ET1696

AUTOR: JULIA TEIXEIRA CORDEIRO

ORIENTADOR: JOSE DIAS DO NASCIMENTO JUNIOR

TÍTULO: Mínimos de Grande Amplitude Magnética em Análogos Solares de 1 Gyr: Reanálise com Amostra Ampliada do Aglomerado NGC 6811

Resumo

Mínimos de grande amplitude magnética (grand minima) são episódios de forte supressão da atividade magnética estelar, análogos ao Mínimo de Maunder solar, cuja frequência pode depender da idade da estrela. Este trabalho busca estados do tipo grand minima em análogos solares de aproximadamente 1 Gyr no aglomerado aberto NGC 6811, ampliando a amostra do estudo pioneiro de Velloso, do Nascimento & Saar (2020), que analisou 11 estrelas solares do aglomerado. Com filiação de membros atualizada via Gaia DR3 e curvas de luz de longa cadência do satélite Kepler, selecionamos uma amostra de várias centenas de estrelas do tipo solar (0,85-1,15 M⊙) e caracterizamos sua atividade fotométrica pelo índice Sph, calculado a partir da modulação de longo prazo das curvas de luz. As estrelas foram classificadas em cíclicas, variáveis ou de atividade achatada, a partir da significância de sinais periódicos identificados por periodogramas e decomposição em wavelets de Morlet. Não foram identificadas candidatas inequívocas a grand minima na amostra ampliada, o que estabelece um limite superior mais robusto para a ocorrência desses estados em cerca de 1 Gyr, com implicações para o entendimento do dínamo estelar e do freio magnético, além de subsidiar preparativos para a missão PLATO.

Palavras-chave: Atividade estelar.Dínamo solar.Aglomerados abertos.NGC 6811.Kepler

TITLE: Magnetic Grand Minima in 1 Gyr Solar Analogs: A Reanalysis with an Expanded Sample of the Open Cluster NGC 6811

Abstract

Magnetic grand minima are episodes of strongly suppressed stellar magnetic activity, analogous to the solar Maunder Minimum, whose occurrence may depend on stellar age. This work searches for grand-minimum-like states in ~1 Gyr solar analogs in the open cluster NGC 6811, expanding the sample of the pioneering study by Velloso, do Nascimento & Saar (2020), which analyzed 11 solar-type cluster members. Using updated Gaia DR3 membership and long-cadence Kepler light curves, we select a

sample of several hundred solar-type stars (0.85-1.15 M⊙) and characterize their photometric activity through the Sph index, computed from long-term light-curve modulation. Stars are classified as cyclic, variable, or flat-activity based on the significance of periodic signals from periodograms and Morlet wavelet decomposition. No unambiguous grand-minimum candidates are found in the expanded sample, placing a more robust upper limit on the occurrence of such states at ~1 Gyr, with implications for stellar dynamo theory, magnetic braking, and preparations for the PLATO mission.

Keywords: Stellar activity.Solar dynamo.Open clusters.NGC 6811.Kepler

Introdução

O Sol apresenta um ciclo de atividade magnética de aproximadamente 11 anos (Schwabe 1844), manifestado na variação do número de manchas solares. Ao longo desse ciclo, o Sol já atravessou episódios de atividade fortemente suprimida, os chamados grand minima, dos quais o Mínimo de Maunder (1645-1715) é o exemplo mais conhecido. Compreender a frequência e a origem física desses episódios é central para os modelos de dínamo estelar, mas o Sol é a única estrela para a qual dispomos de um registro histórico direto e de longo prazo dessa variabilidade.

Levantamentos espectroscópicos de longa duração, como o programa do Observatório de Mount Wilson (Wilson 1978) e, mais recentemente, levantamentos baseados em espectros de baixa resolução como o RAVE (Järvinen & Strassmeier 2025), buscaram identificar candidatas a grand minima entre estrelas de campo, encontrando candidatas raras e frequentemente contaminadas por efeitos evolutivos (estrelas subgigantes) ou de metalicidade. Essa raridade motiva a busca por candidatas em amostras homogêneas de idade e composição química, como as fornecidas por aglomerados estelares abertos.

O aglomerado NGC 6811, com idade de aproximadamente 1 Gyr e metalicidade próxima da solar, foi observado pelo satélite Kepler, o que permite medir tanto os períodos de rotação quanto a atividade fotométrica de seus membros solares com alta precisão e cadência longa. Velloso, do Nascimento & Saar (2020) realizaram a primeira busca por grand minima nesse aglomerado, utilizando uma amostra de 11 estrelas do tipo solar (0,90-1,10 M⊙) selecionadas a partir de filiação cinemática obtida com o Gaia DR2. Os autores não encontraram candidatas inequívocas a grand minima, mas o tamanho reduzido da amostra limitou a robustez estatística dessa conclusão. Além disso, trabalhos recentes (Santos et al. 2025) mostraram que a atividade magnética de NGC 6811 é afetada por uma transição associada ao acoplamento núcleo-envelope (spin-down stalling), o que reforça a necessidade de uma caracterização mais completa da amostra de membros do aglomerado antes de se concluir sobre a ausência de grand minima.

Este trabalho retoma e amplia a investigação de Velloso, do Nascimento & Saar (2020), utilizando a filiação de membros mais recente e precisa do Gaia DR3 para aumentar substancialmente o número de estrelas solares analisadas em NGC 6811. Buscamos, assim, estabelecer um limite superior mais robusto sobre a frequência de grand minima em ~1 Gyr, contribuindo para o entendimento da relação entre idade estelar, dínamo magnético e freio magnético, e para a preparação científica de missões como o PLATO,

que dependem do controle de efeitos de atividade magnética sobre parâmetros estelares fundamentais (Bétrisey et al. 2026).

Metodologia

A seleção de membros de NGC 6811 foi realizada a partir de dados astrométricos e fotométricos do Gaia DR3, combinando um critério cinemático (movimento próprio e paralaxe compatíveis com o aglomerado) com um critério fotométrico (posição no diagrama cor-magnitude compatível com a sequência principal do aglomerado, à idade de ~1 Gyr e metalicidade próxima da solar), seguindo e estendendo a abordagem de catalogação de membros empregada por Velloso et al. (2020) e por Godoy-Rivera et al. (2021). Esse procedimento amplia consideravelmente o número de membros solares identificados em relação à amostra original de 11 estrelas.

Para os membros selecionados, foram utilizadas curvas de luz de longa cadência do satélite Kepler, processadas com o pipeline PDC-MAP, que preserva a variabilidade fotométrica associada a manchas estelares (com escala de tempo tipicamente menor que 20 dias) ao mesmo tempo em que remove sistemáticas instrumentais de baixa frequência. Os períodos de rotação (Prot) de cada estrela foram determinados por meio da combinação do periodograma generalizado de Lomb-Scargle com a função de autocorrelação, adotando-se apenas as medidas em que ambos os métodos concordam dentro de 2σ.

A atividade fotométrica de cada estrela foi quantificada pelo índice Sph (desvio-padrão do fluxo normalizado pelo ruído fotônico, calculado em janelas de comprimento k×Prot, com k=5), seguindo a definição de Mathur et al. (2014) e a metodologia aplicada por do Nascimento e colaboradores em estudos de rotação e atividade com dados Kepler/TESS. Para investigar a existência de ciclos de atividade de longo prazo, aplicamos análise wavelet de Morlet às séries temporais de Sph, calculando a variância média em escala (scale average variance, SAV) na vizinhança do período de rotação e de seus harmônicos, complementada por periodogramas de Lomb-Scargle e testes de significância (probabilidade de alarme falso, FAP) obtidos por bootstrap.

Com base nesses critérios, cada estrela da amostra ampliada foi classificada em uma das categorias: cíclica (sinal periódico significativo e estável), multicíclica, variável (sem periodicidade estatisticamente robusta), ou de atividade achatada (flat, isto é, atividade persistentemente baixa e sem modulação detectável), sendo esta última categoria a candidata natural a um estado do tipo grand minimum. Estrelas cujo comportamento fosse compatível com contaminação evolutiva (subgigantes) ou com rotadores rápidos sem zona convectiva eficiente foram identificadas e tratadas separadamente, de modo análogo ao procedimento de identificação de outliers de Velloso et al. (2020).

Resultados e Discussões

A amostra ampliada de membros solares de NGC 6811, obtida a partir da filiação Gaia DR3, é substancialmente maior do que a amostra de 11 estrelas empregada por Velloso, do Nascimento & Saar (2020), permitindo uma caracterização estatisticamente mais robusta da distribuição de atividade do aglomerado. A relação atividade-rotação (Sph versus Prot) obtida para a amostra ampliada reproduz a tendência linear já identificada na amostra original, com aumento da atividade fotométrica para períodos de rotação mais longos, consistente com a relação rotação-atividade esperada para estrelas de baixa massa com dínamo do tipo αΩ.

Como esperado a partir de estudos recentes da atividade magnética de NGC 6811 (Santos et al. 2025), identifica-se um comportamento não monotônico na relação atividade-temperatura efetiva do aglomerado, com um realce de atividade em torno da faixa de temperatura em que a sequência de rotação do aglomerado cruza o chamado "gap" de rotação intermediária, associado ao acoplamento entre o núcleo e o envelope estelar (spin-down stalling). Esse realce, ausente do comportamento monotônico esperado para um dínamo em decaimento simples com a idade, reforça a importância de tratar cuidadosamente a heterogeneidade de temperatura efetiva da amostra antes de classificar qualquer estrela como candidata a grand minimum, já que uma atividade aparentemente baixa pode, em vez disso, refletir a posição da estrela antes ou depois dessa transição evolutiva, e não um estado de mínimo magnético.

Entre as estrelas classificadas quanto à presença de ciclos de atividade de longo prazo, observa-se, como no estudo original, uma dispersão significativa de comportamentos (cíclico, multicíclico, variável), sem uma relação simples e única entre o período de rotação e o período de eventual ciclo de atividade, o que é compatível com a sensibilidade do período de ciclo a fatores estruturais como a profundidade da zona convectiva e o perfil de rotação diferencial. Ainda assim, não se identificam, na amostra ampliada, candidatas inequívocas a um estado do tipo grand minimum (atividade persistentemente achatada e anomalamente baixa para a cor/temperatura da estrela, sem indícios de contaminação evolutiva ou instrumental).

A ausência de candidatas robustas, agora sobre uma base amostral consideravelmente maior do que a de Velloso et al. (2020), permite estabelecer um limite superior mais estrito sobre a taxa de ocorrência de grand minima em análogos solares de ~1 Gyr, corroborando resultados obtidos em amostras de campo de baixa atividade (como os candidatos raros identificados por Järvinen & Strassmeier 2025 no levantamento RAVE) e sugerindo que tais episódios são pouco frequentes nessa faixa etária, ainda que não se possa descartar sua ocorrência esporádica em escalas de tempo mais longas do que a coberta pelas observações do Kepler.

Conclusão

A reanálise de NGC 6811 com uma amostra de membros solares consideravelmente ampliada em relação ao estudo pioneiro de Velloso, do Nascimento & Saar (2020) não revelou candidatas inequívocas a estados de grand minimum magnético em ~1 Gyr, reforçando com maior robustez estatística a conclusão de que tais episódios são raros nessa idade. O trabalho confirma a relação rotação-atividade esperada para o aglomerado e evidencia a importância de considerar a transição associada ao

acoplamento núcleo-envelope (spin-down stalling) na interpretação de níveis de atividade aparentemente anômalos, de modo a evitar falsos candidatos a grand minima. Esses resultados fornecem novas restrições empíricas sobre a dependência do dínamo estelar e do freio magnético com a idade em estrelas do tipo solar. Como perspectivas futuras, pretende-se estender a análise a outros aglomerados observados pelo Kepler e pelo TESS, comparar a distribuição de atividade obtida com simulações preparatórias para a missão PLATO, e investigar candidatas remanescentes com dados espectroscópicos complementares de Ca II H&K.

Referências

BÉTRISEY, J.; BROOMHALL, A.-M.; BRETON, S. N.; PANETIER, E.; GARCÍA, R. A.; DAVENPORT, H.; KOCHUKHOV, O. Minimising magnetic activity effects in PLATO observations: insights from the Sun-as-a-star. Astronomy & Astrophysics, 2026 (arXiv:2606.16450).

GODOY-RIVERA, D.; PINSONNEAULT, M. H.; REBULL, L. M. Surface Rotation and Photometric Activity for Kepler Targets. I. M and K Main-sequence Stars. The Astrophysical Journal Supplement Series, v. 257, n. 46, 2021.

JÄRVINEN, S. P.; STRASSMEIER, K. G. A search for Maunder-minimum candidate stars. Astronomy & Astrophysics, 2025 (arXiv:2504.19670).

MATHUR, S.; GARCÍA, R. A.; BALLOT, J. et al. Photometric magnetic activity metrics for Kepler solar-like stars. Astronomy & Astrophysics, v. 562, A124, 2014.

SANTOS, A. R. G.; GODOY-RIVERA, D.; MATHUR, S.; BRETON, S. N.; GARCÍA, R. A.; CUNHA, M. S. Signature of spin-down stalling in stellar magnetic activity: the case of the open cluster NGC 6811. Astronomy & Astrophysics, 2025 (arXiv:2504.05413).

VELLOSO, E. N.; DO NASCIMENTO JR., J.-D.; SAAR, S. H. Long-term Periodicities in Kepler Photometry of Open Cluster NGC 6811. The Astrophysical Journal, v. 900, n. 173, 2020.

WILSON, O. C. Chromospheric variations in main-sequence stars. The Astrophysical Journal, v. 226, p. 379, 1978.

CÓDIGO: ET1733

AUTOR: ALEX DO VALE BEZERRA

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: Análise de desenvolvimento de sistema em chip com módulo convolucional usando ferramentas open source

Resumo

O avanço da visão computacional em sistemas embarcados exige soluções capazes de processar grandes volumes de dados no dispositivo de borda (edge computing) com baixa latência e reduzido consumo energético. Este artigo apresenta o projeto e a simulação de um Sistema-em-Chip (SoC) voltado para o processamento de vídeo e execução de algoritmos convolucionais em FPGAs. Diferente do fluxo tradicional baseado em linguagens de descrição de hardware e softwares proprietários complexos, a solução emprega os frameworks open-source Migen e LiteX, baseados em Python. O Migen foi utilizado na construção do módulo acelerador convolucional 2D, enquanto o LiteX integrou o SoC a um processador softcore (VexRiscv) e aos demais componentes do sistema. A validação via simulação em linha de comando demonstrou a execução com sucesso de operações de filtragem espacial (convolução 2D de matrizes), comprovando a eficiência, a facilidade de aprendizado e a viabilidade do fluxo de desenvolvimento totalmente de código aberto em comparação a ambientes comerciais consolidados (como Intel Quartus ou Lattice Radiant), além de gerar código Verilog para rodar nas placas FPGA.

Palavras-chave: FPGA; System-on-Chip (SoC); LiteX; Migen; Código-Aberto

TITLE: Analysis of System-on-Chip Development with a Convolutional Module Using Open-Source Tools

Abstract

The advancement of computer vision in embedded systems requires solutions capable of processing large volumes of data on edge devices (edge computing) with low latency and reduced energy consumption. This article presents the design and simulation of a System-on-Chip (SoC) targeted at video processing and the execution of convolutional algorithms on FPGAs. Unlike the traditional workflow based on hardware description languages and complex proprietary software, this solution employs the open-source Python-based frameworks Migen and LiteX. Migen was used to build the 2D convolutional accelerator module, while LiteX integrated the SoC with a softcore

processor (VexRiscv) and other system components. Validation via command-line simulation demonstrated the successful execution of spatial filtering operations (2D matrix convolution), proving the efficiency, ease of learning, and viability of a fully open-source development workflow compared to established commercial environments (such as Intel Quartus or Lattice Radiant), in addition to generating Verilog code to run on FPGA boards.

Keywords: FPGA; System-on-Chip (SoC); LiteX; Migen; Open source

Introdução

A visão computacional vem sendo cada vez mais requisitada mundialmente, seja na indústria, no serviço ou no governo, pois é capaz processar uma quantidade imensa de dados do mundo real. Porém tal capacidade acaba sendo prejudicada se os dados forem tratados longe do dispositivo de borda, aumentando a latência consideravelmente, podendo consequentemente prejudicar todo o funcionamento do sistema..

Nesse contexto, os chips FPGA têm-se mostrado serem alternativas viáveis para tal necessidade, pois são capazes de realizar executar algoritmos de visão computacional tais como redes convolucionais e detecção de borda, realizando todo o processamento localmente, reduzindo a dependência de servidores (Ficili et al., 2025), além de possuírem pouco consumo energético, serem modulares e expansíveis caso necessário. Tais tecnologias são capazes de executar códigos de processamento de imagens em nível de portas lógicas. O desenvolvimento de tais algoritmos é feito utilizando-se linguagens de descrição de hardware como VHDL ou Verilog, porém seu desenvolvimento torna-se mais difícil devido ao aprendizado de uma nova ferramenta, como também o fato das ferramentas convencionais serem softwares proprietários complexos e muita das vezes com licenças gratuitas muito limitadas aos estudantes. Isso faz com que seja necessário buscar outras alternativas. Dentre elas, há o Migen, feito pela M-Labs (2015). e o Litex (Enjoy-Digital), frameworks Python (Python software foundation) usados para fazer descrição de hardware, simulação e síntese em placa, totalmente gratuitos, além de consumir pouco espaço de memória ser de fácil acesso. Segundo Kermarrec et al. (2020), tais ferramentas possuem vários benefícios tais como conforto, fácil aprendizado, acesso a bibliotecas e todo o ecossistema da linguagem Python.

Diante disso, este projeto propõe a implementação e análise de um sistema-em-chip (SoC) voltado para o processamento de vídeo, utilizando os frameworks Litex e Migen para criação do chip, ferramentas estas de código aberto. O SoC inclui um processador softcore (VexRiscv), e um módulo de processamento de dados por meio de algoritmos convolucionais. O processamento dos dados será feito utilizando-se algoritmos de visão computacional, tais como filtros convolucionais e detecção de bordas. A conclusão do presente trabalho criou e avaliou um sistema em chip capaz de rodar modelos convolucionais de processamento de imagens em placas de FPGA usando ferramentas open-source acessíveis.

Metodologia

Para a realização do projeto de pesquisa, foram utilizados os frameworks Litex e Migen, usados para construir o SoC, bem como os demais módulos. O Migen é utilizado para construir os módulos específicos do projeto de forma mais eficiente, pois permite o design do hardware em Python ao invés de VHDL/Verilog, agilizando o processo de desenvolvimento e testagem dos componentes criados. A ferramenta também possui um simulador embutido que permite testar o circuito lógico criado, bem como gerar um diagrama de ondas para visualização dos resultados. Este atua como uma interface entre o código Python e o de descrição de hardware, tornando o desenvolvimento mais ágil, menos propenso a falhas e mais fácil de testar (pois basta rodar no terminal), além de aproveitar maior parte da estrutura da linguagem de programação. As figuras 1 e 2 mostram exemplos de códigos feitos em Verilog puro e utilizando o framework Migen.

O Litex por sua vez é usado como um integrador para criação do SoC e demais periféricos como módulos de memória RAM, conexão ethernet, vídeo, etc, pois vem com estes módulos já elaborados, bastando apenas importá-los e conectá-los ao SoC a ser construído. Como o Litex é feito em Migen, a implementação da conexão entre ferramentas é feita suavemente sem softwares externos. O Litex também possui simuladores embutidos, permitindo testar o projeto elaborado via terminal Linux usando o python. A figura 3 mostra o simulador litex.

Ademais, o SoC roda modelos matemáticos convolucionais para realização do processamento de imagens (filtragem e detecção de cores, e etc). Tal modelo foi escolhido, pois pode ser usado em uma gama abrangente de tarefas, tais como aplicações em sistemas de visão embarcada e micro robótica (Farabet et al., 2009). O seu elemento principal é a convolução, operação matemática essencial no processamento de imagens e consiste na aplicação de um filtro sobre uma imagem, em que um deles é invertido, multiplicado pelo outro e somado (Mohammad, 2009), gerando um novo sinal já filtrado como saída. No caso da convolução 2D (a de imagens), os sinais são representados na forma de matrizes e um destes deve ser invertido e deslizado sobre o outro. Farabet et al (2009) definem uma convolução 2D como na figura 4

A figura 5 exemplifica o processo de uma convolução 2D, em que um dos sinais (filtro) é invertido e desliza sobre o outro (imagem), realizando multiplicações e somas. Como resultado tem-se um sinal maior, mas já filtrado que, dependendo do tipo de filtro, pode eliminar ruídos, realçar imagens e etc. Tais filtros foram feitos usando o framework Migen e executados no SoC via Litex para análise dos resultados e funcionamento junto ao SoC.

Resultados e Discussões

O módulo convolucional foi feito em Migen enquanto que o SoC, em Litex e ambos executados via terminal, realizando as operações convolucionais. A implementação do código do módulo e sua integração com o chip foi feita de forma ágil e com menos falhas devido à simplicidade da sintaxe da linguagem de programação Python,

comparado com as de descrição de hardware tradicionais. No que diz respeito a simulação dos componentes, percebeu-se facilidade e rapidez, uma vez que todo o projeto pode ser gerenciado via linha de comando no terminal. A figura 6 a seguir mostra o SoC desenvolvido sendo simulado no ambiente virtual do litex e realizando a convolução de sinais 2D (um representando uma imagem e outro, um filtro).

Para trabalhos futuros, pretende-se continuar com o desenvolvimento de demais módulos, tais como filtros de detecção de bordas, conversão de cores, e aceleradores de inferência para redes neurais leves, bem como interfaces de vídeo para que imagens do mundo real possam ser processadas no chip. Adicionalmente, após a construção e testagem de todos os componentes necessários, deve-se testar o projeto final por meio de síntese em uma placa de FPGA em laboratório bem como modificada para cenários do cotidiano.

Conclusão

Este trabalho apresentou a análise e desenvolvimento de um sistema-em-chip (SoC) com módulo convolucional feito usando somente ferramentas de código aberto e gratuitas. Essas tecnologias mostraram-se ser robustas, eficientes e de fácil manipulação, chegando próximo aos níveis de softwares consolidados do mercado como Quartus da Intel ou Lattice Radiant, sendo que estes últimos são proprietários e suas licenças gratuitas possuem muitas limitações, impedindo que estudantes, profissionais e hobbistas não consigam desenvolver projetos maiores. A implementação dos componentes foi feita de forma ágil devido a sintaxe simples do Python, como também do ecossistema provido por esses frameworks, provendo todos os módulos prontos, evitando seus desenvolvimentos. Por último, os testes mostraram que tais linguagens FHDL de descrição de hardware são robustas e com capacidade de atender projetos complexos, fator esse que contribui significativamente para seu uso em projetos futuros.

Referências

ENJOY-DIGITAL; LITEX DEVELOPERS. litex: Build your hardware, easily! [S. l.]: Enjoy-Digital, 2026. Versão master. Repositório GitHub. Disponível em: https://github.com/enjoy-digital/litex. Acesso em: 27 ago. 2026.

FARABET, Clément et al. Cnp: An fpga-based processor for convolutional networks. In: 2009 International Conference on Field Programmable Logic and Applications. IEEE, 2009. p. 32-37.

FICILI, Ilenia et al. From sensors to data intelligence: Leveraging IoT, cloud, and edge computing with AI. Sensors, v. 25, n. 6, p. 1763, 2025.

KERMARREC, Florent et al. LiteX: an open-source SoC builder and library based on Migen Python DSL. arXiv preprint arXiv:2005.02506, 2020.

M-LABS LIMITED. The FHDL domain-specific language. In: M-LABS LIMITED. Migen 0.8.dev0 documentation. [S. l.]: M-Labs, 2015. Disponível em: https://m-labs.hk/migen/manual/fhdl.html. Acesso em: 27 ago. 2026.

MOHAMMAD, Khader; AGAIAN, Sos. Efficient FPGA implementation of convolution. In: 2009 IEEE International Conference on Systems, Man and Cybernetics. IEEE, 2009. p. 3478-3483.

PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. Python Programming Language. Disponível em:https://www.python.org/. Acesso em: 28 ago. 2026.

Anexos



Mux em Migen



Mux em verilog



Simulador do Litex



Fórmula da convolução



Funcionamento da convolução



Simulação da Convolução

CÓDIGO: ET1761

AUTOR: EUCLIDES SEVERINO DE OLIVEIRA NETTO

ORIENTADOR: MARCELO BOURGUIGNON PEREIRA

TÍTULO: Observatório Econômico do Rio Grande do Norte

Resumo

O Observatório Econômico do Rio Grande do Norte é uma aplicação web interativa em desenvolvimento para reunir, organizar e apresentar indicadores econômicos, demográficos, educacionais, fiscais e de mercado de trabalho. O projeto responde à dispersão de dados públicos em diferentes portais, formatos e períodos, que dificulta a comparação e a interpretação por estudantes, pesquisadores, gestores e cidadãos. A solução integra dados do IBGE, SIDRA, RAIS, Novo CAGED, INEP, Tesouro Nacional, SICONFI e Banco Central em mapas, rankings, gráficos, tabelas e filtros. Até o momento, foi implementado um protótipo funcional com camadas de PIB, estrutura econômica, emprego formal, movimentação do emprego, educação, capacidade de pagamento, população e indicadores macroeconômicos. O painel permite selecionar localidades, regiões e anos, sincronizando os resultados entre seus componentes. As próximas etapas incluem ampliar a cobertura de dados, validar indicadores, aperfeiçoar acessibilidade e responsividade e publicar uma versão estável com processo documentado de atualização.

Palavras-chave: observatório econômico. dados públicos. municípios.Rio Grande do Norte

TITLE: Economic Observatory of Rio Grande do Norte

Abstract

The Economic Observatory of Rio Grande do Norte is an interactive web application under development to collect, organize and present economic, demographic, educational, fiscal and labor market indicators. The project addresses the dispersion of public data across different portals, formats and time periods, which hinders comparison and interpretation by students, researchers, public managers and citizens. The solution integrates data from IBGE, SIDRA, RAIS, Novo CAGED, INEP, the National Treasury, SICONFI and the Central Bank into maps, rankings, charts, tables and filters. So far, a functional prototype has been implemented with layers on GDP, economic structure, formal employment, job flows, education, payment capacity, population and macroeconomic indicators. The panel enables the selection of locations, regions and years, synchronizing results across its components. The next steps include expanding

data coverage, validating indicators, improving accessibility and responsiveness, and publishing a stable version with a documented update process.

Keywords: economic observatory. public data. municipalities. Rio Grande do Norte

Introdução

A análise da realidade econômica local é importante para compreender desigualdades, identificar atividades produtivas relevantes e subsidiar decisões de planejamento. No entanto, os dados necessários para essa leitura costumam estar distribuídos entre diferentes instituições, portais, formatos e períodos de referência. Essa fragmentação exige etapas de busca, download, tratamento e padronização antes que as informações possam ser comparadas, dificultando o uso por estudantes, pesquisadores, gestores públicos e cidadãos.

No Rio Grande do Norte, coexistem realidades distintas de população, estrutura produtiva, mercado de trabalho, contas públicas e oferta educacional. Uma interface única, com recortes espaciais e temporais, pode tornar a informação pública mais acessível e favorecer a leitura conjunta dessas dimensões.

Diante desse contexto, este trabalho apresenta o desenvolvimento do Observatório Econômico do Rio Grande do Norte, uma aplicação web voltada à reunião e visualização de indicadores oficiais. A iniciativa, ainda em andamento, prioriza a integração de bases públicas, o tratamento de dados, a representação cartográfica e a criação de filtros, rankings, gráficos e tabelas para apoiar comparações entre diferentes localidades do estado.

Metodologia

O desenvolvimento do observatório foi conduzido de forma incremental, combinando levantamento de fontes oficiais, tratamento de dados, geoprocessamento e programação web. Inicialmente, foram obtidas geometrias municipais e dados de Produto Interno Bruto (PIB). Em seguida, foram incorporadas novas camadas conforme a disponibilidade, a qualidade e a compatibilidade das fontes.

As bases foram obtidas por meio de APIs, planilhas, microdados e tabelas públicas de instituições como IBGE, SIDRA, RAIS, Novo CAGED, INEP, Tesouro Nacional, SICONFI e Banco Central. Foram selecionadas variáveis relevantes, padronizados nomes e códigos municipais e organizadas séries com diferentes coberturas temporais. As camadas tratadas foram convertidas para arquivos GeoJSON e JSON compactos, adequados ao carregamento no navegador.

A aplicação foi estruturada como site estático, utilizando HTML para a estrutura, CSS para o layout responsivo e JavaScript para filtros, cálculos, rankings, tabelas, gráficos e sincronização dos componentes. R e Python foram empregados na coleta, tratamento e preparação das bases; Leaflet.js foi utilizado na renderização dos mapas municipais. A

validação em curso verifica filtros territoriais e temporais, totais, mapas, gráficos e tabelas, além da consistência entre a informação exibida e sua fonte de origem.

Resultados e Discussões

Até o momento, foi desenvolvido um protótipo funcional do Observatório Econômico do Rio Grande do Norte. O painel evoluiu de uma visualização inicial do PIB municipal para uma estrutura multidimensional, organizada em abas de visão geral, atividade econômica, PIB e renda, estrutura econômica, inflação, demografia, contas públicas, educação, emprego formal, movimentação do emprego e catálogo de fontes.

Foram integradas camadas de PIB municipal e estrutura econômica para o período de 2002 a 2021, totalizando 3.340 registros; emprego formal da RAIS, de 2009 a 2023, com 2.505 registros; movimentação do emprego do Novo CAGED, de 2020 a 2025, com 9.390 registros; série histórica municipal de CAPAG, de 2018 a 2025, com 1.329 registros; e informações do Censo Escolar de 2025 para os 167 municípios. O painel também incorpora dados de população e indicadores macroeconômicos, respeitando as disponibilidades específicas de cada fonte.

O protótipo abrange os 167 municípios do estado e oferece pesquisa e seleção múltipla de localidades, seleção por regiões, filtros de anos, mapas temáticos, rankings, gráficos e tabelas sincronizados. A interface também apresenta diagnósticos resumidos e uma síntese interpretativa dinâmica, calculada de acordo com os filtros selecionados. Como exemplo da capacidade analítica, a camada de CAPAG na posição de 2025 identifica 151 municípios avaliados, receita corrente líquida agregada de aproximadamente R$ 16,95 bilhões e dívida consolidada de aproximadamente R$ 4,31 bilhões.

Os resultados permanecem parciais, pois a cobertura dos indicadores não é homogênea. O PIB municipal disponível no painel alcança 2021; parte da população municipal e dos indicadores educacionais ainda possui cobertura restrita; a série de inflação é nacional; e as informações fiscais detalhadas concentram-se principalmente na posição CAPAG de 2025. Essas limitações são explicitadas no painel e orientam as próximas etapas de validação e ampliação das bases.

Conclusão

O Observatório Econômico do Rio Grande do Norte demonstra, até esta etapa, a viabilidade de transformar bases públicas dispersas em uma ferramenta integrada de análise. A aplicação combina tratamento de dados, geoprocessamento, programação web e comunicação visual para aproximar indicadores oficiais de diferentes públicos.

A versão atual constitui um protótipo funcional e extensível, capaz de apoiar consultas, comparações e acompanhamento histórico conforme a disponibilidade das fontes. Como o trabalho segue em andamento, as próximas etapas incluem validação metodológica dos indicadores, atualização das séries, ampliação das dimensões educacionais e fiscais,

aperfeiçoamento da acessibilidade e responsividade e publicação de uma versão estável com processo documentado de atualização.

Referências

BANCO CENTRAL DO BRASIL. Sistema Gerenciador de Séries Temporais (SGS). Disponível em: https://www3.bcb.gov.br/sgspub/. Acesso em: 31 ago. 2026.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Relação Anual de Informações Sociais (RAIS) e Novo CAGED. Disponível em: https://pdet.mte.gov.br/. Acesso em: 31 ago. 2026.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/. Acesso em: 31 ago. 2026.

IBGE. Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA). Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/. Acesso em: 31 ago. 2026.

INEP. Microdados do Censo Escolar. Disponível em: https://www.gov.br/inep/. Acesso em: 31 ago. 2026.

TESOURO NACIONAL. Capacidade de Pagamento de Estados e Municípios (CAPAG). Disponível em: https://www.tesourotransparente.gov.br/. Acesso em: 31 ago. 2026.

TESOURO NACIONAL. Sistema de Informações Contábeis e Fiscais do Setor Público Brasileiro (SICONFI). Disponível em: https://siconfi.tesouro.gov.br/. Acesso em: 31 ago. 2026.

Anexos



Tela inicial do painel: mostra a visão geral, indicadores e mapa.



Comparação entre Natal e Mossoró: evidencia a utilidade analítica.



1. Catálogo de dados e metodologia: mostra transparência sobre fontes e organização dos dados.

CÓDIGO: ET1768

AUTOR: BIANCA PETRONETTO OLIVEIRA MORAIS

ORIENTADOR: CLAUDIO MOISES SANTOS E SILVA

TÍTULO: Análises de chuvas extremas no Nordeste do Brasil

Resumo

Este estudo teve como objetivo analisar a distribuição temporal da precipitação durante o ano de 2025, com ênfase na ocorrência de eventos de precipitação intensa, definidos como registros iguais ou superiores a 10 mm. Foram analisados dados de precipitação ao longo do ano, considerando a frequência de dias chuvosos, os volumes acumulados mensalmente e as características estatísticas dos eventos intensos. Foram identificados 175 dias com ocorrência de precipitação, correspondendo a 47,95% dos dias analisados, dos quais 50 apresentaram volumes iguais ou superiores a 10 mm. A precipitação acumulada apresentou significativa variação entre os meses, com maior volume registrado em junho (461,8 mm), que também apresentou a maior frequência de eventos intensos, totalizando 11 ocorrências. Os maiores volumes individuais foram observados em março e maio, ambos com 34,2 mm. A análise estatística evidenciou maior variabilidade dos eventos em maio, março e junho, enquanto fevereiro e julho apresentaram menor dispersão dos valores. Os resultados demonstram uma distribuição heterogênea da precipitação ao longo de 2025, evidenciando diferenças mensais quanto à frequência, ao volume acumulado e à intensidade dos eventos.

Palavras-chave: precipitação; variabilidade temporal; precipitação intensa; eventos e

TITLE: Analyses of extreme rainfall in Northeast Brazil

Abstract

This study aimed to analyze the temporal distribution of precipitation during 2025, with emphasis on the occurrence of intense precipitation events, defined as records equal to or greater than 10 mm. Precipitation data throughout the study period were analyzed by considering the frequency of rainy days, monthly accumulated rainfall, and the statistical characteristics of intense precipitation events. A total of 175 rainy days were identified, corresponding to 47.95% of the days analyzed, of which 50 presented rainfall amounts equal to or greater than 10 mm. Monthly accumulated precipitation showed considerable variation, with the highest volume recorded in June (461.8 mm), which also presented the highest frequency of intense precipitation events, totaling 11 occurrences. The highest individual rainfall amounts were recorded in March and May, both reaching 34.2 mm. Statistical analysis indicated greater variability of precipitation

events in May, March, and June, whereas February and July presented lower dispersion of values. Overall, the results demonstrate a heterogeneous distribution of precipitation throughout 2025, with substantial monthly differences in the frequency, accumulated volume, and intensity of precipitation events.

Keywords: precipitation; temporal variability; intense precipitation; extreme e

Introdução

O clima do Nordeste do Brasil (NEB) é caracterizado pelas influencias de diferentes sistemas meteorológicos de escala espacial local (Teixeira, 2008), sistemas de mesoescala (Torres e Ferreira, 2011) e por sistemas de grande escala (ou escala global), em que se destaca a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e a penetração de sistemas frontais oriundos de latitudes médias, além da formação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) que influencia principalmente o Estado da Bahia (Chaves e Cavalcanti, 2001). Climatologicamente, sofre com períodos de seca prolongadas associadas à variabilidade interanual, em que o fenômeno El Niño Oscilação Sul (ENSO) é o fator predominante (Moura e Schukla, 1982; Hastenrath, 2006; Medeiros et al., 2020). As secas têm forte influência sobre as atividades econômicas e sobre a qualidade de vida principalmente para moradores do semiárido. No contexto de análise de eventos extremos, sabe-se que esses fenômenos causam prejuízos de ordem econômica, além de mortes. Por outro lado, também são observados no NEB a ocorrência de chuvas intensas, as quais em conjunto com os eventos de secas são os principais tipos de fenômeno natural adverso da região. Contudo, prever a ocorrência de eventos de precipitação extrema ainda é um desafio para a Meteorologia, devido ao sistema complexo de interações que produz os regimes de seca e os sistemas de chuvas sobre o NEB. Existem evidências observacionais de aumento de eventos extremos de precipitação em várias partes do mundo (Alexander et al., 2006), bem como em áreas específicas da América do Sul, notadamente a região Sudeste do Brasil, a parte Sul do Brasil e Norte da Argentina e a região semiárida do NEB (Groisman et al., 2005). Além disso, alguns estudos (p.e., Oliveira et al., 2017; Du et al., 2019) mostram aumento na intensidade das chuvas extremas na escala regional do NEB ou em escala Local, como é o caso da Cidade de Natal (Rodrigues et al., 2021). Nesse contexto, os eventos de precipitação intensa se tornarão cada vez mais presentes e fortes, segundo mostram as projeções do Intergovernmental Panel on Climate Change (AR5 - IPCC, 2013) e existe uma vasta literatura científica acerca de índices de extremos na escala diária ao redor do mundo, incluindo no NEB (p.e., Bezerra et al., 2019). Contudo, ainda são incipientes as iniciativas de se analisar chuvas extremas na escala subdiária, em função da carência de dados meteorológicos com amostragem horária ou em minutos (Lewis et al., 2019). No Brasil, desde 2007, o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) passou a fornecer esses dados para uma série de cidades em todo o território nacional; contudo, os dados devem ser analisados com cautela, pois há uma necessidade de se observar possíveis falhas em função de erros experimentais ou de calibragem dos instrumentos. Não obstante, é muito comum uma série de falhas nesses dados, o que torna mais árduo o desafio de se estudar os Eventos de Precipitação Intensa na Escala Subdiária (EPIES), principalmente no ano de 2007, em que o projeto das estações automáticas foi implementado. Sendo assim, o plano de trabalho se justifica pela necessidade de se quantificar esses eventos.

Metodologia

Foram utilizados dados horários de precipitação obtidos junto ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), provenientes da estação meteorológica automática localizada no município de Natal, Rio Grande do Norte. A variável analisada foi a precipitação horária, expressa em milímetros (mm). Os dados foram utilizados para caracterizar o comportamento da precipitação ao longo do período analisado, considerando tanto a distribuição dos valores horários quanto a variação do volume precipitado entre os meses. 3.2 MÉTODOS A análise foi realizada por meio de estatística descritiva e representação gráfica dos dados de precipitação. Foram utilizados dois procedimentos principais: um boxplot, para caracterizar a distribuição dos valores de precipitação, e um gráfico de barras, para representar a precipitação acumulada mensal. Para a elaboração do acumulado mensal, foram consideradas todas as observações horárias com precipitação superior a 0 mm. Assim, o valor mensal corresponde à soma das precipitações registradas nas horas em que houve ocorrência de chuva, não sendo aplicado, nesta etapa, qualquer critério de classificação de eventos extremos. O boxplot foi utilizado para representar a distribuição da precipitação horária e possibilitar a identificação da mediana, da dispersão dos dados e de valores que se destacam em relação ao comportamento geral da série. 3.2.1 Definição de chuva extrema Para a identificação dos eventos extremos de precipitação, foi adotado um limiar de 10 mm/h. Dessa forma, foram classificados como eventos extremos os registros horários que apresentaram precipitação maior ou igual a 10 mm/h. Esse critério foi aplicado exclusivamente à identificação dos eventos de maior intensidade, sendo distinto do procedimento utilizado para o cálculo da precipitação acumulada mensal, no qual foram consideradas todas as ocorrências de precipitação superiores a 0 mm.

Resultados e Discussões

Durante o período analisado, foram identificados 175 dias de precipitação, correspondendo a 47,95% do ano. Desses, 47 dias apresentaram precipitação > 0 mm < 1 mm, representando 12,88% do período, enquanto 78 dias são referentes a precipitação ≥ 1 mm ≤ 10 mm retratando 21,37% dos dados de precipitação. Por sua vez, foram identificados 50 dias durante o ano de 2025 de precipitações ≥ 10mm, definidos neste estudo como eventos de precipitação intensa, equivalem a 13,7% dos dias do ano e 28,57% dos dias com precipitação. Na figura 1 os meses de maior acúmulo de precipitação contemplam os meses de junho, com o acúmulo de 461,8 mm, março correspondendo a 303,2mm, maio com 213,6 mm, e agosto com concentração de 194 mm. Já os meses de menor acúmulo de precipitação refere-se a novembro, com 3,2 mm , sendo o mês com o menor acúmulo de precipitação, dezembro representando 7,8 mm, outubro com 28,4 e setembro apresentando 54,2. Os demais meses de janeiro, fevereiro, abril e julho apresentaram acúmulo de 74,8 mm, 150,4 mm, 91,6 mm e 187,2 mm respectivamente. Esse comportamento evidencia uma distribuição sazonal dos volumes de precipitação, com maior concentração durante o primeiro semestre e no mes de agosto. Considerando especificamente os eventos de precipitação ≥ 10 mm, foram registrados 50 dias de ocorrência durante o ano de 2025, sendo os meses de mais ocorrência junho, com 11 eventos, seguido de março e agosto com 7 e 5 casos pela ordem. Os demais meses apresentaram menor frequência, sendo que janeiro e abril

registraram apenas uma ocorrência cada. A distribuição mensal desses episódios evidencia diferenças tanto na frequência quanto na magnitude dos eventos ao longo do período analisado. (Figura 2). A análise gráfica por meio de boxplot na Figura 2 evidencia diferenças na distribuição dos eventos entre os meses. Observou-se que maio apresentou mais amplitude interquartil, indicando elevada variabilidade dos episódios de precipitação intensa. Março e junho também exibiram dispersão considerável de valores extremos, associados a eventos de maior magnitude. Por outro lado, fevereiro e junho apresentam distribuições mais concentradas, caracterizando eventos de precipitação intensa com menor variação de intensidade. De acordo com a Tabela 1, os maiores valores médios de precipitação foram registrados em janeiro (27,6 mm) e maio (21,3 mm), enquanto fevereiro, junho e agosto apresentaram médias inferiores a 14mm. Entretanto, deve-se considerar que janeiro e abril apresentaram apenas um evento de precipitação extrema, o que impossibilitou o cálculo do desvio padrão e resultou em valores idênticos de média, mediana e quartis. O mês de maio destacou-se pela maior variabilidade dos eventos, apresentando desvio padrão de 11,2 mm, precipitação máxima de 34,2 mm e amplitude de valores entre 14mm e 34,2mm. Março também apresentou elevada dispersão (desvio padrão de 9,53), com mediana de 11,8 e ocorrência de eventos extremos mais intensos, atingindo 34,2mm. Em contraste, fevereiro apresentou menor variabilidade (desvio padrão de 0,72), indicando maior homogeneidade nos volumes de precipitação. Os valores máximos observados ocorreram em março e maio (34,2 mm), seguidos por junho (32,2 mm) e janeiro (27,6 mm), evidenciando que os eventos mais intensos concentraram-se principalmente entre os meses de março e junho. Esses resultados sugerem que, além da frequência dos eventos extremos, há diferenças importantes na magnitude e na variabilidade da precipitação intensa ao longo do período estudado. A análise do percentil 95 (P95) foi realizada considerando os registros com precipitação superior a 0 mm, com o objetivo de identificar os valores mais elevados da distribuição pluviométrica durante o período analisado. O P95 geral obtido foi de 8,60 mm, indicando que aproximadamente 5% dos registros de precipitação analisados apresentaram valores superiores a esse limiar. Ao todo, foram identificados 43 registros acima do P95, correspondendo a 4,99% dos registros considerados. A análise mensal evidenciou diferenças na intensidade dos valores extremos de precipitação ao longo do ano. Os maiores valores de P95 foram observados em junho (11,88 mm), março (10,34 mm) e agosto (9,00 mm), enquanto os menores valores foram registrados em novembro (0,73 mm), outubro (2,48 mm) e dezembro (2,58 mm). Esses resultados demonstram que o comportamento dos valores mais elevados de precipitação apresentou variação sazonal ao longo do período analisado. A Tabela 2 apresenta os valores do percentil 95 da precipitação para cada mês, juntamente com o valor geral obtido para o período analisado.

Conclusão

A análise de precipitação registrada durante o ano de 2025 evidenciou uma distribuição temporal heterogênea dos eventos, tanto em relação à frequência quanto em volumes acumulados. Dos 365 dias analisados, foram identificados 175 dias com ocorrência de precipitação, correspondendo a 49,95% do período. Entre esses registros, 50 dias apresentaram precipitação ≥ 10 mm, sendo classificados como eventos de precipitação intensa. Os resultados demonstraram maior concentração dos volumes acumulados durante os meses de março e agosto, com destaque para junho, que representou o maior acúmulo mensal, totalizando 461,8 mm. Junho foi também o mês com maior ocorrência

de precipitação intensa, com 11 ocorrências. No entanto, os maiores valores individuais de dia com precipitação ≥ 10 mm registrados foram em março e maio, ambos com 34,2 mm, demonstrando que maior frequência de evento não necessariamente corresponde aos episódios de maior magnitude. A análise estatística e o boxplot evidenciaram diferenças na variabilidade dos eventos entre os meses, Maio, março e junho apresentaram maior dispersão dos volumes, enquanto fevereiro e julho exibiram maior homogeneidade entre os registros. A ocorrência de valores discrepantes em março, junho e agosto também demonstrou a presença de episódios pontuais com volumes superiores ao padrão predominante nesses meses. De forma geral, os resultados confirmam que a precipitação em 2025 apresentou forte variabilidade intra-anual, com períodos de maior concentração dos volumes e eventos intensos intercalados por meses de baixa ocorrência e reduzidos acumulados. A caracterização mensal permitiu identificar não apenas os períodos com maior frequência de precipitação intensa, mas também aqueles associados aos eventos de maior magnitude e variabilidade, contribuindo para a compreensão do comportamento temporal da precipitação na área de estudo.

Referências

ALEXANDER, L.V. et al. Global observed changes in daily climate extremes of temperature and precipitation. Journal of Geophysical Research, v. 1 doi:10.1029/2005JD006290, 2006. BEZERRA et al. Changes of precipitation extremes indices in São Francisco River Basin, Brazil from 1947 to 2012. THEORETICAL AND APPLIED CL 565-576, 2019. BOULANGER, J.P. et al. A Europe-South America network for climate change assessment and impact studies. Climatic Change, v. 98, p. 307-329, CHAVES, R.R.; CAVALCANTI, I.F.A. Atmospheric Circulation Features Associated with Rainfall Variability over Southern Northeast Brazil. Monthly W p. 2614-2626, 2001. CHAVES, R.R. et al. Weather and seasonal climate prediction for South America using a multi-model superensemble. International Journal of Clim 1881-1914, 2005. COHEN, J.C.P. et al. Linhas de Instabilidade na Costa N-NE da America do Sul. In: CAVALCANTI, I.F.A.; FERREIRA, N.J.; SILVA, M.G.A.J.; SILVA D clima do Brasil. 1a ed. São Paulo: Oficina de Textos, p. 75-93, 2009. COUTINHO, M.D.L. et al. Método objetivo de identificação dos vórtices ciclônicos de altos Revista Brasileira de Meteorologia, v. 25, n.3, 311-323, 2010. De Medeiros et al. Numerical simulation of the circulation and tropical teleconnection mechanisms of a severe drought event (2012-2016) in Northeastern Brazil. CLIMATE DYNAMICS, v. 41, p. 1, 2020. DU, H. et al. Precipitation From Persistent Extremes is Increasing in Most Regions and Globally. GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, v. 46, p. 604 GIORGI, F.; et al. RegCM4: model description and preliminary tests over multiple CORDEX domains. Climate Research, v. 52, p. 7-29, 2012. GROISMAN, P. et al. Trends in Intense Precipitation in the Climate Record. Journal of Climate, v. 18, p. 1326-1350, 2005. HUFFMAN, G.J.; et al. The Global Precipitation Climatology Project (GPCP) combined precipitation dataset. Bulletin of the American Meteorologica n. 1, p.5–20, 1997. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). The scientific basis: contribution of working group I to the fourth assessment report intergovernmental panel on climate change. Cambridge, UK: University Press, 2007. 996f. Edited by Solomon et al. Lewis, R.V. et al. A Global Sub-Daily Rainfall Dataset. Journal of Climate, v. 32, p. 4715-4729, 2019. DOI: 10.1175/JCLI-D-18-0143.1. LIMA, K.C.; SATYAMURTY, P.; FERNÁNDEZ, J.P. Large-scale atmospheric conditions

associated with heavy rainfall episodes in Southeast Brazil. Th Climatology, v. 101, p. 121-135, 2010. RODRIGUES, R.R.; HAARSMA, R.J.; CAMPOS, E.J.D.; AMBRIZZI, T. The Impacts of Inter–El Niño Variability on the Tropical Atlantic and Northeast of Climate, v. 24, p. 3402-3422, 2011. OLIVEIRA, P. T. ; SANTOS E SILVA, C. M. ; LIMA, K. C. . Climatology and trend analysis of extreme precipitation in subregions of Northeast Brazil APPLIED CLIMATOLOGY, v. 130, p. 77-90, 2017. RODRIGUES, D.T. Probability of occurrence of extreme precipitation events and natural disasters in the city of Natal, Brazil. URBAN CLIMATE, v. 35, p. 100753, 2021. RUSTICUCCI, M.; MARENGO, J.A.; PENALBA, O.; RENOM, M. An intercomparison of model-simulated in extreme rainfall and temperature events d the twentieth century. Part 1: mean values and variability. Climatic Change, v. 98, p. 493-508, 2010. SANTOS E SILVA, C.M.; SILVA, F.R.; LEME, N.P. Ciclo anual de precipitação como função de índices de instabilidade termodinâmica e fluxos de en em Maxaranguape-RN. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 26, p. 235-242, 2011. SANTOS, C.A.C.; BRITO, J.IB.; RAMANA RAO, T.V.; MENEZES, H.E.A.Tendências dos índices de precipitação no Estado do Ceará. Revista Brasileira n.1, 39-47, 2009. SOUZA, E.; AMBRIZZI, T. Modulation of the intraseasonal rainfall over tropical Brazil by Madden-Julian Oscillation. International Journal of Climato 1776, 2006. TEIXEIRA, R.F.B. O fenômeno da brisa e sua relação com a chuva sobre Fortaleza-CE. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 23, n.3, p. 282-291, 2008. TORRENCE, C.; COMPO, G.P. A practical guide to wavelet analysis. Bulletin of the American Meteorological Society, v.79, p.61-78, 1998. TORRES, R.R.; FERREIRA, N.J. Case Studies of Easterly Wave Disturbances over Northeast Brazil Using the Eta Model. Weather and Forecasting, v 2011. WALKO R. et al. Coupled atmosphere-biophysics-hydrology models for environmental modeling. Journal of Applied Meteorology, v. 39, n. 6, p. 93 YANG, S.; KUO, K.; SMITH, E. Persistent nature of secondary diurnal modes of precipitation over oceanic and continental regimes. Journal of Clim 4131, 2008.

CÓDIGO: HS0073

AUTOR: ANA CAROLINA DE ANDRADE LIMA

ORIENTADOR: LILIANE DOS SANTOS GUTIERRE

TÍTULO: Grupo GPEP e os Critérios de Adequação Didática: um estudo historiográfico da produção em Educação Matemática no Rio Grande do Norte

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo historiográfico sobre a consolidação e a produção científica do subgrupo GPEP-CAD (Grupo Potiguar de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática – Critérios de Adequação Didática), vinculado à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A pesquisa busca responder " Como se deu o processo de consolidação do subgrupo GPEP-CAD no âmbito do GPEP, e quais são as contribuições deste subgrupo para as pesquisas acadêmicas relacionadas aos Critérios de Adequação Didática?". O objetivo central consiste em analisar as investigações desenvolvidas pelos membros do subgrupo, mapeando suas principais contribuições para o campo da Educação Matemática. O referencial teórico apoia-se nos Critérios de Adequação Didática (CAD), constructo teórico que auxilia a pratica docente e possui seis critérios: epistêmico, cognitivo, afetiva, interacional, mediacional e ecológico. Metodologicamente, a pesquisa adota uma abordagem qualitativa de cunho historiográfico, amparada na análise documental, no mapeamento sistemático de Currículos Lattes e na observação participante das reuniões do coletivo. Os resultados apontam que o GPEP-CAD exerce um papel estratégico no cenário científico regional e nacional, evidenciando que os CAD configuram-se como eixos fundamentais para o planejamento reflexivo de sequências didáticas, a qualificação de produtos educacionais e o fortalecimento da formação continuada de professores que ensinam matemática.

Palavras-chave: Critérios de Adequação Didática; educação; GPEP; historiografia.

TITLE: The GPEP Group and Didactic Adequacy Criteria: A Historiographical Study of Mathematics Education Research in Rio Grande do Norte.

Abstract

This study presents a historiographical analysis of the consolidation and scientific output of the GPEP-CAD subgroup (Potiguar Group for Studies and Research in Mathematics Education – Didactic Adequacy Criteria), affiliated with the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN). The research seeks to answer the following question: "How did the consolidation process of the GPEP-CAD subgroup unfold within the GPEP, and

what are this subgroup's contributions to academic research regarding Didactic Adequacy Criteria?" The central objective is to analyze the investigations conducted by the subgroup's members, mapping their key contributions to the field of Mathematics Education. The theoretical framework is grounded in the Didactic Adequacy Criteria (CAD)—a theoretical construct that supports teaching practice and comprises six criteria: epistemic, cognitive, affective, interactional, mediational, and ecological. Methodologically, the research adopts a qualitative, historiographical approach, supported by document analysis, a systematic mapping of Lattes curricula, and participant observation of the group's meetings. The results indicate that GPEP-CAD plays a strategic role in the regional and national scientific landscape, demonstrating that the CAD serve as fundamental pillars for the reflective planning of didactic sequences, the enhancement of educational products, and the strengthening of the continuing education of teachers who teach mathematics.

Keywords: Didactic Suitability Criteria; education; GPEP; historiography.

Introdução

No cenário acadêmico contemporâneo, a Educação Matemática vem se estabilizando como um campo relevante para as pesquisas científicas, despertando o interesse de pesquisadores que buscam entender os processos de ensino e aprendizagem e a produção de conhecimento referentes às práticas educacionais. Por esse viés, os grupos de pesquisa desempenham um papel fundamental na produção e disseminação de conhecimentos científicos, gerando espaços de desenvolvimento de investigações que contribuem para o avanço e aprimoramento de pesquisas da área. Nesse cenário, sobressai o Grupo Potiguar de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática (GPEP), vinculado à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), devidamente cadastrado no diretório de Grupos de Pesquisas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq - Espelho: http://dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/38904.

Criado em 2009, o grupo tem desenvolvido pesquisas em diferentes vertentes da Educação Matemática, promovendo a produção de artigos científicos, livros, capítulos de livros, eventos acadêmicos e ações formativas voltadas à comunidade educacional. Iniciado em 2009 pela Professora Dra. Liliane dos Santos Gutierre e posteriormente, com a entrada do professor Dr. Fernando Guedes Cury em 2013, o grupo expandiu-se e foi oficialmente registrado e institucionalizado no Diretório dos Grupos de Pesquisa do CNPq (Cardoso; Anjos. 2020). Cabe ressaltar que a formalização no Diretório do CNPq requer o cumprimento de trâmites burocráticos e institucionais específicos. Entre as exigências, destaca-se a necessidade de uma estrutura consolidada de pesquisadores para a validação do cadastro, condição que inviabilizava o registro oficial no período em que o grupo contava apenas com a liderança da Profa. Dra. Liliane dos Santos Gutierre. (Gutierre; Cury, 2016).

Esse desenvolvimento propiciou a criação de um subgrupo focado em uma temáticas delimitadas, o GPEP-CAD. Dedicado ao estudo dos Critérios de Adequação Didática (CAD), conceito proposto por Godino, Font e outros professores (2006), esse núcleo investiga a formação de professores e o planejamento didático. Assim, as pesquisas do subgrupo convergem para o diagnóstico e o aprimoramento metodológico do ensino da Matemática.

Em termos conceituais, os Critérios de Adequação Didática são como princípios norteadores da prática docente voltados à otimização do processo educativo. Nesse sentido, a adequação didática expressa o grau de pertinência e eficácia de uma ação de ensino-aprendizagem frente às circunstâncias institucionais e aos recursos disponíveis. Esse constructo teórico desdobra-se em seis critérios: epistêmica, cognitiva, afetiva, interacional, mediacional e ecológica.

Tendo em vista as diversas possibilidades de pesquisa que giram em torno dos CAD e da atuação que o grupo GPEP-CAD faz com esse constructo teórico, esta pesquisa busca responder: Como se deu o processo de consolidação do subgrupo GPEP-CAD no âmbito do GPEP, e quais são as contribuições deste subgrupo para as pesquisas acadêmicas relacionadas aos Critérios de Adequação Didática?. Assim, o objetivo geral é analisar as produções do GPEP-CAD e suas contribuições para a educação matemática. Os objetivos específicos são: (1) apresentar as motivações para o surgimento do grupo GPEP-CAD, (2) verificar a relevância ou não dos estudos do grupo para a produção científica potiguar e quiçá brasileira, (3) identificar os principais marcos e atores envolvidos no surgimento do GPEP-CAD e (4) verificar se há consolidação das pesquisas do subgrupo diante as pesquisas no GPEP.

A relevância desta investigação fundamenta-se na necessidade de conferir visibilidade à memória institucional e à produção científica regional, aproximando a comunidade acadêmica, em especial os discentes ingressantes nos cursos de graduação em Matemática (Licenciatura), do universo da pesquisa.

Metodologia

A construção desta pesquisa é fundamentada, metodologicamente, em uma abordagem qualitativa, apoiada pela premissa de Laville e Dionne (1999). Diferentemente de abordagens que buscam quantificar variáveis, a pesquisa qualitativa permite uma compreensão aprofundada do objeto de estudo, buscando investigar as motivações, os sentidos e as dinâmicas sociais a partir da perspectiva dos próprios sujeitos envolvidos.

É justamente essa flexibilidade que torna o método adequado para este trabalho. Ao ir além dos dados numéricos, a abordagem qualitativa proporciona ao pesquisador uma reflexão crítica e a reconstrução histórica do que é estudado. Nesse contexto, ela se alinha perfeitamente a esta pesquisa historiográfica, pois oferece as ferramentas necessárias para transformar fatos e produções científicas em uma "memória organizada". Assim, torna-se possível analisar não apenas o conteúdo das produções do grupo GPEP-CAD, mas também compreender em profundidade como seus integrantes utilizam os Critérios de Adequação Didática.

A História, mais propriamente, a Historiografia, será compreendida neste trabalho como o estudo da ação humana no tempo e no espaço (Garnica, 2012). Nesse sentido, a historiografia enquanto processo envolve a pesquisa e todas as etapas necessárias para a construção de um conhecimento confiável e demonstrável, no qual a história é escrita e interpretada pelo pesquisador (Martins, 2019).

A produção teve início com a inserção da pesquisadora na rotina de comunicação e nas atividades do Grupo de Pesquisa em Educação Matemática e Critérios de Adequação Didática (GPEP-CAD). No âmbito da Iniciação Científica, fomenta-se, desde as etapas iniciais, a participação ativa de bolsistas e pesquisadores em eventos científicos e reuniões da área. Sob a orientação da coordenação do grupo, essa imersão visa à apropriação dos referenciais teóricos e metodológicos discutidos no coletivo.

O GPEP organiza suas dinâmicas de estudo em reuniões ordinárias, que ocorrem periodicamente às sextas-feiras no período matutino para a discussão de textos e produções dos membros; e as reuniões extraordinárias aconteciam as quartas-feiras à noite até o ano de 2025, passando a ser realizadas às quintas-feiras a partir de 2026. As reuniões do grupo são agendadas previamente, mediante a indicação do texto ou trabalho a ser discutido, são referentes ao GPEP-CAD, dedicadas ao aprofundamento dos estudos aos Critérios de Adequação Didática. Cada sessão é formalmente registrada em ata (ANEXO A), documento no qual constam as deliberações e os encaminhamentos mais significativos do encontro. Esses encontros têm como objetivo central o aprofundamento teórico acerca dos Critérios de Adequação Didática (CAD), além de promover a colaboração mútua no desenvolvimento das investigações de cada integrante.

Fazer parte desse espaço de socialização acadêmica foi fundamental para estabelecer o contato inicial com os participantes e com a produção documental do subgrupo. Para construir o corpus de análise desta pesquisa, adotou-se como critério selecionar os artigos científicos, dissertações e teses produzidos pelos membros do GPEP-CAD que utilizassem os CAD como referencial teórico ou objeto central de estudo.

Em primeiro momento, ocorreu uma apresentação formal aos membros do subgrupo quando fui introduzida ao grupo, oportunidade em que foi solicitado o envio voluntário de seus artigos e dissertações focados nos CAD. Embora essa etapa tenha garantido um bom volume inicial de documentos, foi preciso ampliar a busca para assegurar que nenhum material relevante ficasse de fora. Durante o processo, constatou-se que fazer buscas genéricas na Internet usando apenas o termo "Critérios de Adequação Didática" trazia, em sua maioria, textos teóricos globais dos criadores da teoria, o que fugia do foco específico desta pesquisa sobre a produção do grupo potiguar.

Diante disso, constatou-se a necessidade de uma busca mais precisa para localizar as demais produções científicas. O procedimento adotado consistiu no mapeamento e na análise minuciosa do Currículo Lattes de cada pesquisador vinculado ao subgrupo, identificando os artigos publicados que utilizavam os CAD como referencial teórico ou objeto central de estudo. Essa estratégia de busca ativa permitiu resgatar os textos restantes e, consequentemente, organizar uma linha do tempo cronológica, abrangendo desde os trabalhos pioneiros até os mais recentes publicados pelo grupo.

Resultados e Discussões

A análise sistemática do acervo de produções científicas do subgrupo GPEP-CAD (Grupo Potiguar de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática – Critérios de Adequação Didática), desenvolvidas entre 2023 e 2026, permitiu mapear a consolidação e a expansão teórico-metodológica do coletivo vinculado à Universidade Federal do Rio Grande do

Norte (UFRN). Os resultados evidenciam que o subgrupo superou a concepção restrita dos Critérios de Adequação Didática (CAD), reposicionando-os de ferramentas de avaliação puramente a posteriori para eixos prospectivos de planejamento, validação de Produtos Educacionais (PE) e fomento à formação docente reflexiva. Foram mapeadas 16 produções científicas no acervo digital e cronológico do subgrupo GPEP-CAD (organizadas no Quadro 3).
Esses trabalhos abrangem os seguintes tipos de texto:

- Trabalhos em Anais de Eventos e Congressos (Artigos completos, comunicações e resumos): 7 produções (incluindo edições do EBRAPEM de 2023 e 2024, Atas do CIMIE 24, Anais dos 10 anos do PPGECM e do II Workshop de Acessibilidade e Inclusão).
- Artigos em Periódicos Científicos: 3 publicações em revistas da área de Educação Matemática (como a Revista Paradigma e a revista Bolema).
- Dissertações de Mestrado (e Produtos Educacionais vinculados): 3 a 4 pesquisas de pós-graduação stricto sensu vinculadas ao PPGECM/UFRN.
- Tese: 1 tese voltada para o concurso de promoção à classe de Professora Titular.
- Preprint / Comunicação em Plataforma de Acesso Aberto: 1 texto em formato de pré-publicação (Scielo Preprints).

3.1 Um estudo das possibilidades de integração da Geometria com as tecnologias digitais sob um olhar dos Critérios de Adequação Didática.
Este tópico aborda a investigação inicial desenvolvida por Marcelo Henrique dos Reis Filho no âmbito do Programa de Residência Pedagógica da UFRN, apresentada no XXVII EBRAPEM (2023). O foco recai sobre as potencialidades do uso do software de geometria dinâmica GeoGebra para o ensino de Geometria em um cenário atípico de ensino remoto decorrente da pandemia de COVID-19. O autor examina como a tecnologia pode favorecer o desenvolvimento do raciocínio visual e espacial dos alunos, mobilizando primariamente a dimensão mediacional do Enfoque Ontosemiótico. O estudo demarca o ponto de partida de uma trajetória investigativa voltada para a articulação entre ferramentas computacionais e os Critérios de Adequação Didática (CAD), evidenciando a necessidade de um planejamento docente intencional que assegure não apenas a manipulação instrumental do software, mas o rigor conceitual e epistêmico inerente aos objetos geométricos estudados, fundamentando os passos seguintes da pesquisa de mestrado.

3.2 O Produto Educacional em Ensino de Matemática: uma análise baseada nos Critérios de Adequação Didática.
Neste estudo, publicado na Revista Paradigma em 2024, Liliane dos Santos Gutierre e Vicenç Font debruçam-se sobre a avaliação metodológica e estrutural de Sequências Didáticas vinculadas a Produtos Educacionais (PE) desenvolvidos no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências Naturais e Matemática da UFRN (PPGECNM) entre 2018 e 2023. As autoras utilizam uma matriz analítica estruturada em níveis (0 a 3) para aferir a qualidade das sequências à luz dos Critérios de Adequação Didática (CAD). O artigo detalha a análise aprofundada de uma proposta específica voltada ao ensino de Geometria Não Euclidiana mediada pelo uso do Google Maps, demonstrando que os produtos investigados alcançaram excelência nas dimensões epistêmica, interacional, afetiva e ecológica. A pesquisa sublinha a relevância de empregar os CAD não apenas como instrumentos avaliativos retrospectivos, mas como diretrizes normativas para qualificar a elaboração de materiais didáticos.

3.3 Critérios de Adequação Didática na formação continuada de professores de matemática na UFRN – Brasil.
Esta comunicação científica, apresentada nos Anais do CIMIE 24 por Liliane dos Santos Gutierre e Vicenç Font, propõe uma reflexão crítica acerca da qualidade das Sequências de Tarefas produzidas como Produtos Educacionais no PPGECNM/UFRN. O texto traz um mapeamento abrangente das dissertações da área e discute de que maneira o contexto de ensino remoto impôs restrições e desafios severos à plena efetivação dos Critérios de Adequação Didática (CAD) nas salas de aula da educação básica. A análise demonstra que, embora os produtos apresentassem inovações notáveis no tocante à dimensão ecológica — sobretudo por meio do resgate histórico e sociocultural dos conceitos matemáticos —, houve óbices expressivos nas dimensões cognitiva e mediacional devido ao distanciamento físico. O trabalho reforça o papel estratégico dos ciclos formativos colaborativos como dispositivos para instrumentalizar o professor na superação dessas barreiras pedagógicas.

3.4 Desenho Universal para Aprendizagem e Critérios de Adequação Didática em tarefas matemáticas.
Vinculado ao programa de doutorado do PPGECM da UFRN e apresentado no XXVIII EBRAPEM (2024) por Raene Galvão Farias, este estudo investiga de que maneira as tarefas matemáticas escolares podem articular simultaneamente os princípios do Desenho Universal para Aprendizagem (DUA) e os Critérios de Adequação Didática (CAD). A autora argumenta que o modelo tradicional do Enfoque Ontosemiótico necessita de expansão teórica para contemplar a neurodiversidade e a inclusão de alunos com deficiência nas classes regulares. O trabalho analisa a compatibilidade entre as diretrizes de acessibilidade do DUA e as dimensões cognitiva, afetiva e interacional dos CAD, evidenciando que o planejamento de tarefas inclusivas exige uma abordagem multissensorial e flexível. Os resultados apontam caminhos metodológicos promissores para a construção de um ambiente matemático verdadeiramente equitativo, sensível às diferentes formas de aprender e interagir dos estudantes.

3.5 Um estudo sobre os Critérios de Adequação Didática em atividades com GeoGebra.
Apresentado no XXVIII EBRAPEM (2024) por Marcelo Henrique dos Reis Filho e Liliane dos Santos Gutierre, este artigo reflete o amadurecimento científico da pesquisa de mestrado do primeiro autor. O estudo adota a Análise de Conteúdo e promove sessões de discussão com comitês de especialistas para examinar criticamente sequências de atividades com o software GeoGebra desenvolvidas em pesquisas anteriores na UFRN. O objetivo consistiu em avaliar o grau de adequação didática das tarefas digitais, identificando potencialidades e fragilidades no tocante à mediação tecnológica e ao rigor epistêmico. Como desdobramento prático e metodológico, a investigação culminou na concepção de um produto educacional em formato de recurso audiovisual (vídeo formativo) voltado especificamente para orientar professores da educação básica na elaboração e validação de tarefas geométricas dinâmicas fundamentadas no referencial teórico dos CAD.

3.6 Sequência Didática sobre Equações do Segundo Grau: uma abordagem considerando os Critérios de Adequação Didática.
Este trabalho, apresentado por Robert David Fernandes de Sousa no XXVIII EBRAPEM (2024), constitui um recorte analítico da tese de doutorado do autor desenvolvida no âmbito do PPGECM da UFRN. O estudo aborda o rigoroso processo de replanejamento

de uma Sequência Didática focada no ensino de equações do segundo grau, estruturada estritamente sob a ótica dos Critérios de Adequação Didática (CAD). O autor evidencia como a análise prévia das dimensões epistêmica, cognitiva, afetiva, interacional, mediacional e ecológica permitiu reescrever e qualificar as tarefas algébricas, superando a tradicional abordagem mecânica baseada exclusivamente na memorização da fórmula de Bhaskara. A investigação demonstra que o uso prospectivo dos CAD assegura maior sentido conceitual aos estudantes dos anos finais, transformando a álgebra em um objeto de estudo acessível, contextualizado e pedagogicamente mais significativo.

3.7 Equações do Primeiro Grau: A elaboração de uma Sequência considerando os Critérios de Adequação Didática.
Apresentado no XXVIII EBRAPEM (2024) por Ayronn da Silva Santos, este estudo relata o processo sistemático de estruturação de uma Sequência Didática voltada ao ensino de equações do primeiro grau para os Anos Finais do Ensino Fundamental. O autor descreve as etapas de concepção pedagógica ancoradas nas diretrizes dos Critérios de Adequação Didática (CAD), demonstrando como cada uma das seis dimensões do Enfoque Ontosemiótico foi considerada no planejamento das tarefas. O foco principal residiu na adequação ecológica e cognitiva, buscando aproximar o objeto algébrico formal do repertório prévio dos discentes por meio de situações-problema contextualizadas na realidade econômica e social do estado do Rio Grande do Norte. O trabalho sublinha a importância de planejar a instrução matemática com base em critérios teóricos rigorosos, visando mitigar a rejeição histórica que os estudantes nutrem em relação à Álgebra elementar.

3.8 Educação Matemática Inclusiva e Desenho Universal para Aprendizagem: contribuições à Luz dos Critérios de Adequação Didática.
Publicado nos Anais dos 10 anos do PPGECM (2025) por Raene Galvão Farias, Daniel do Nascimento Oliveira e Liliane dos Santos Gutierre, este artigo aprofunda a discussão conceitual sobre as limitações e potencialidades do ensino de matemática em contextos de inclusão escolar. Os autores examinam de que maneira o critério de adequação epistêmica e as demais dimensões dos CAD podem ser expandidos e articulados aos princípios do Desenho Universal para Aprendizagem (DUA) e da Didática Multissensorial (DM). O estudo argumenta que as tarefas matemáticas tradicionais frequentemente falham ao desconsiderar a neurodiversidade e as especificidades sensoriais de alunos com deficiência. Propõe-se, portanto, um quadro teórico-metodológico integrador que assegure acessibilidade plena, permitindo que estudantes com e sem deficiência participem ativamente das mesmas situações de aprendizagem matemática com equidade e significado conceitual.

3.9 Critérios de Adequação Didática: Educação Inclusiva, Desenho Universal para Aprendizagem e Didática Multissensorial.
Apresentado no II Workshop de Acessibilidade e Inclusão (2025) pelos pesquisadores Raene Galvão Farias, Daniel do Nascimento Oliveira e Liliane dos Santos Gutierre, este trabalho consolida as reflexões teóricas em torno da interface entre a Educação Matemática Inclusiva e o Enfoque Ontosemiótico. O texto discute a urgência de incorporar a Didática Multissensorial e o Desenho Universal para Aprendizagem (DUA) como eixos complementares aos Critérios de Adequação Didática (CAD). Os autores demonstram que a adequação mediacional e cognitiva ganha nova envergadura quando a sala de aula é concebida para múltiplos canais de percepção e expressão. A comunicação enfatiza que a avaliação da adequação de uma tarefa didática inclusiva não pode se

restringir ao domínio lógico-matemático, exigindo sensibilidade pedagógica para eliminar barreiras físicas, sensoriais e comunicacionais no processo de ensino.

3.10 Sequência Didática para o ensino de Matemática mobilizados a partir dos Critérios de Adequação Didática: um guia de elaboração.
Publicado na Revista Paradigma (2025) por Robert David Fernandes de Sousa e Liliane dos Santos Gutierre, este artigo propõe a sistematização de um guia metodológico prospectivo voltado à concepção, estruturação e refinamento de Sequências Didáticas na Educação Matemática. Os autores sistematizam o uso dos Critérios de Adequação Didática (CAD) como ferramentas de planejamento ativo, orientando o professor a parametrizar suas decisões pedagógicas antes, durante e após a regência em sala de aula. O guia detalha como operacionalizar cada uma das seis dimensões do EOS para garantir o rigor conceitual (epistêmico), a proximidade com o aluno (cognitivo), o engajamento motivacional (afetivo), a mediação comunicativa (interacional), o suporte material (mediacional) e a relevância social (ecológico), configurando-se como uma contribuição prática de grande valia para a formação docente.

3.11 O uso de vídeos como recurso de ensino nas aulas de matemática: Possibilidades, contribuições e transversalidade.
Esta dissertação de mestrado defendida no PPGECM da UFRN em 2025 por Luís Fernando Mesquita de Lima investiga o papel pedagógico e as contribuições do uso de recursos audiovisuais (vídeos) no ensino de Matemática na educação básica. A pesquisa analisa de maneira crítica as potencialidades e limitações da linguagem videográfica, examinando como a inserção de vídeos pode favorecer a transversalidade curricular e o engajamento dos estudantes. Fundamentada nos princípios didáticos e metodológicos do grupo, o autor avalia como os materiais audiovisuais dialogam com os Critérios de Adequação Didática, destacando a importância de uma curadoria e de um planejamento docente intencional para que o vídeo não funcione como mero passatempo, mas como um catalisador de discussões epistêmicas profundas e de conexões significativas com a realidade dos alunos em sala de aula.

3.12 Atividades Didáticas com o uso do GeoGebra no ensino de Matemática: Uma análise a partir dos Critérios de Adequação Didática.
Publicado no Repositório Institucional da UFRN (2025) por Marcelo Henrique dos Reis Filho e Liliane dos Santos Gutierre, este texto consolida os resultados analíticos das investigações em torno do uso do software de geometria dinâmica GeoGebra. O trabalho reúne o escopo de tarefas didáticas validadas por comitês de especialistas e aplicadas em contextos educacionais diversos. Os autores evidenciam o papel central dos Critérios de Adequação Didática (CAD) não apenas como instrumentos de aferição externa, mas como ferramentas permanentes de autorreflexão para o professor. A pesquisa demonstra que a integração tecnológica bem-sucedida depende de um equilíbrio delicado entre a adequação mediacional (o manuseio do software) e a adequação epistêmica (o rigor do teorema geométrico investigado), oferecendo um panorama robusto para a prática docente mediada por tecnologias digitais.

3.13 Critérios de adequação didática na elaboração de uma sequência didática sobre equação do primeiro grau.
Vinculada ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências Naturais e Matemática da UFRN (2025), esta dissertação de mestrado profissional de Ayronn da Silva Santos, orientada por Liliane dos Santos Gutierre, culminou na concepção e validação de um

Produto Educacional inovador: um e-book interativo estruturado em formato de flipbook na plataforma digital Heyzine. O material didático foi inteiramente desenhado sob a égide dos Critérios de Adequação Didática (CAD) e direcionado ao ensino de equações do primeiro grau para o sétimo ano do Ensino Fundamental. O grande diferencial da pesquisa consistiu na ancoragem da dimensão ecológica na realidade socioeconômica regional, utilizando o contexto da agroindústria da cana-de-açúcar na região potiguar de Goianinha como fio condutor para dar significado prático aos conceitos algébricos abstratos.

3.14 Tese de Promoção à Classe de Professora Titular. Defendida no âmbito do Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET) da UFRN em 2025 por Liliane dos Santos Gutierre, esta tese acadêmica de suma importância institucional examina a autonomia de um amplo conjunto de Produtos Educacionais (Sequências Didáticas) gerados no PPGECNM entre 2018 e 2023. A autora investiga uma problemática nevrálgica da pós-graduação profissional: se os produtos educacionais produzidos por mestres e doutores conseguem caminhar com "pernas próprias", ou seja, se podem ser integralmente compreendidos e aplicados por professores da rede básica sem a necessidade de recorrer às dissertações acadêmicas de origem. O estudo revelou que a maioria dos PEs carecia de autonomia plena, evidenciando a urgência de conceber guias e ciclos formativos que garantissem a inteligibilidade e a reprodutibilidade autônoma dos materiais didáticos nas escolas.

3.15 Critérios de Adequação Didática: um constructo teórico nas aulas de Matemática (de professores brasileiros). Publicado no prestigioso periódico científico Bolema em 2026 por Robert David Fernandes de Sousa e Liliane dos Santos Gutierre, este artigo examina o processo de consolidação, difusão e aplicabilidade dos Critérios de Adequação Didática (CAD) enquanto um constructo teórico robusto e em franca expansão nas práticas pedagógicas de professores que ensinam Matemática no Brasil. Os autores realizam um balanço crítico sobre como o referencial do Enfoque Ontosemiótico tem sido apropriado pela comunidade acadêmica e escolar nacional. O estudo demonstra que os CAD deixaram de ser uma exclusividade de grupos restritos de pesquisa para se constituírem como uma ferramenta conceitual e metodológica de grande valia na formação docente continuada, auxiliando professores a planejar, implementar e avaliar sequências didáticas com elevado rigor epistêmico e sensibilidade pedagógica.

3.16 Critérios de Adequação Didática em um Ciclo Formativo: o que compreenderam professores que ensinam matemática?. Publicado em formato Preprint na plataforma SciELO (2026) por Liliane dos Santos Gutierre e Viviane Beatriz Hummes, este artigo analisa detalhadamente as compreensões conceituais e metodológicas desenvolvidas por professores da Educação Básica durante a participação em um Ciclo Formativo colaborativo realizado no Rio Grande do Norte. Tomando o Teorema de Pitágoras como objeto matemático de referência, a investigação examina como os docentes refletiram sobre a própria prática à luz dos Critérios de Adequação Didática, com ênfase especial nas dimensões epistêmica e cognitiva. Os resultados comprovam que a formação continuada estruturada em moldes colaborativos e fundamentada nos CAD é altamente eficaz para promover a emancipação profissional, capacitando os professores a identificar lacunas conceituais em manuais didáticos e a replanejar suas aulas de maneira reflexiva e autônoma.

Conclusão

Os resultados desta pesquisa destacam a relevância dos grupos de pesquisa para o desenvolvimento científico, dando destaque em especial ao subgrupo GPEP-CAD e suas colaborações para a educação matemática e inclusiva fazendo uso dos Critérios de Adequação Didática. De forma específica, a presente investigação atendeu aos objetivos ao evidenciar as motivações para o surgimento do subgrupo GPEP-CAD decorreram da necessidade prática e teórica de aprofundar as discussões sobre os CAD, especificamente no que diz respeito ao planejamento didático e ao aprimoramento metodológico do ensino da matemática e da formação de professores.

Foi possível evidenciar a relevância das produções do grupo para a produção científica potiguar através do mapeamento de uma produção científica robusta e qualificada entre os anos de 2023 e 2026. A catalogação e a análise de dezesseis produções englobando artigos em periódicos de relevância como a Bolema e Paradigma, dissertações e trabalhos apresentados em eventos científicos evidenciaram não apenas a presença acadêmica do grupo, mas também a consolidação dos Critérios de Adequação Didática (CAD) como um constructo teórico central e em expansão na Educação Matemática Potiguar. Além disso, o resgate dessa trajetória permitiu observar o amadurecimento científico dos próprios pesquisadores, como foi apresentado no caso do professor Marcelo, ilustrado pela transição de investigações com focos essencialmente práticos e iniciais para análises teóricas mais densas e complexas de produtos educacionais.

Além disso, foi possível conhecer os atores envolvidos na consolidação do grupo. O GPEP-CAD tem como marco fundamental a liderança e orientação da Profa. Dra. Liliane dos Santos Gutierre, cuja articulação acadêmica e parcerias internacionais (como as investigações em conjunto com Vicenç Font) e nacionais impulsionaram a criação do núcleo. Somam-se a esse marco a atuação de pesquisadores de pós-graduação (mestrandos e doutorandos) a exemplo de Robert David Fernandes de Sousa, Raene Galvão Farias, Marcelo Henrique dos Reis Filho e Daniel do Nascimento Oliveira cujos trabalhos iniciais e de amadurecimento consolidaram a produção escrita do subgrupo.

Somada a isso confirma-se pela transição de uma produção que antes se diluía em discussões historiográficas gerais para um nicho metodológico próprio, denso e recorrente. A regularidade das reuniões ordinárias de estudo, a catalogação de pelo menos dezesseis produções específicas de alta relevância acadêmica e o amadurecimento investigativo de seus integrantes demonstram que o GPEP-CAD hoje se constitui como uma vertente consolidada, ativa e de forte identidade teórica dentro do GPEP geral.

Por fim, a contribuição mais inovadora e crítica identificada nesta historiografia reside no tensionamento dos próprios limites teóricos dos CAD diante os desafios contemporâneos da educação inclusiva.

Referências

ANJOS, Marta Figueredo dos; CARDOSO, Wguineuma Pereira Avelino. Um bate papo sobre História da Educação Matemática em terras potiguares: um olhar sobre a trajetória de constituição do GPEP. In: V ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM HISTÓRIA DA EDUCAÇÃO MATEMÁTICA (ENAPHEM), 2020, Natal (Evento Virtual). Natal: UFRN, 2020. p. 1-5. Disponível em: http://www.enaphem.com. Acesso em: 24 out. 2025.

CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO (CNPq). [Grupo Potiguar de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática]. Brasília, DF: Diretório dos Grupos de Pesquisa no Brasil, [Ano]. Disponível em: http://dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/38904. Acesso em: 24 abr. 2024.

DOURADO, Josi Fernandes. Produtos educacionais: elaboração e validação/avaliação, na perspectiva do ProfEPT IFPR. Orientadora: Angélica Aparecida Antonechen Colombo. Curitiba: Instituto Federal do Paraná, 2023. E-book. ISBN 978-65-00-86064-1.

GARNICA, Antonio Vicente Marafioti. História Oral e Educação Matemática. São Paulo: Escrituras, 2006.

FARIAS, Raene Galvão. Currículo do Sistema de Currículos Lattes. Brasília, DF: CNPq, 2024. Disponível em: http://lattes.cnpq.br/1234567890123456. Acesso em: 11 jun. 2026.

FARIAS, Raene Galvão; OLIVEIRA, Daniel do Nascimento; GUTIERRE, Liliane dos Santos. Critérios de Adequação Didática: educação inclusiva, desenho universal para aprendizagem e didática multissensorial. In: WORKSHOP ACESSIBILIDADE E INCLUSÃO: ENTRE BARREIRAS E POSSIBILIDADES PARA PESSOAS COM DEFICIÊNCIA VISUAL E MOBILIDADE REDUZIDA, 2025, Natal. Anais [...]. Natal: UFRN, 2025. p. 48. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/server/api/core/bitstreams/41206aa4-ae77-4489-8e1b-57beb5a039e3/content. Acesso em: 3 jun. 2026.

GUTIERRE, Liliane dos Santos. Currículo dos Sistemas de Currículos Lattes. Brasília: CNPq, 2026. Disponível em: <http://lattes.cnpq.br/8693761992237347>. Acesso em: 11 jun. 2026.

GUTIERRE, Liliane dos Santos; CURY, Fernando Guedes (orgs.). Pesquisas em História da Educação Matemática: produções do GPEP. São Carlos, SP: Pedro & João Editores, 2016.

GUTIERRE, Liliane dos Santos; FONT, Vicenç. Critérios de adequação didática na formação continuada de professores de matemática na UFRN – Brasil. In: CONGRESO INTERNACIONAL MULTIDISCIPLINAR DE INVESTIGACIÓN EDUCATIVA,

12., 2024, Valência. Atas... Valência: AMIE, 2024. Disponível em:https://amieedu.org/actascimie24/. Acesso em: 3 jun. 2026.

GUTIERRE, Liliane dos Santos; FONT, Vicenç. O Produto Educacional em Ensino de Matemática: uma análise baseada nos Critérios de Adequação Didática. PARADIGMA, Maracay, v. 45, n. 2, e2024003, jul. 2024. Disponível em:https://doi.org/10.37618/PARADIGMA.1011-2251.2024.e2024003.id1536. Acesso em: 3 jun. 2026.

GUTIERRE, Liliane dos Santos; MORAIS, Marcelo Bezerra de (orgs.). Pesquisas em História da Educação Matemática: produções do GPEP - volume 2 [recurso eletrônico]. Porto Alegre, RS: Editora Fi, 2020. 201 p. DOI: 10.22350/9786587340494. Disponível em:http://www.editorafi.org.

LAVILLE, Christian; DIONNE, Jean. A construção do saber: manual de metodologia da pesquisa em ciências humanas. Tradução de Heloísa Monteiro e Francisco Settineri. Belo Horizonte: Artmed, 2008.

LIMA, Luís Fernando Mesquita de. Currículo do Sistema de Currículos Lattes. Brasília, DF: CNPq, 2024. Disponível em: http://lattes.cnpq.br/1234567890123456. Acesso em: 11 jun. 2026.

MARTINS, Estevão C. de Rezende. História, historiografia e pesquisa em educação histórica. Educar em Revista, Curitiba, v. 35, n. 74, p. 17-33, mar./abr. 2019. DOI:https://doi.org/10.1590/0104-4060.63035. Disponível em:https://www.scielo.br/j/er/a/76nr3hq9SHcQcLVWqXYZRMr/. Acesso em: 10 jun. 2026

NUNES, Magna Mendes; GUSMÃO, Tânia Cristina Rocha Silva; BLANCO, Teresa Fernández; GUTIERRE, Liliane dos Santos. A competência do professor em análise de tarefas matemáticas sobre medidas de comprimento. PARADIGMA, Maracay, v. 44, n. 4, p. 453–480, 2023. DOI: 10.37618/PARADIGMA.1011-2251.2023.p453-480.id1400. Disponível em: https://www.revistaparadigma.com.br/index.php/paradigma/article/view/1400. Acesso em: 9 jun. 2026.

OLIVEIRA, Daniel do Nascimento. Currículo do Sistema de Currículos Lattes. Brasília, DF: CNPq, 2024. Disponível em: http://lattes.cnpq.br/1234567890123456. Acesso em: 11 jun. 2026.

REIS FILHO, Marcelo Henrique dos. Currículo do Sistema de Currículos Lattes. Brasília, DF: CNPq, 2024. Disponível em: http://lattes.cnpq.br/1234567890123456. Acesso em: 11 jun. 2026.

REIS FILHO, Marcelo Henrique dos. Um estudo das possibilidades de integração da geometria com as tecnologias digitais sob um olhar dos Critérios de Adequação Didática. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ESTUDANTES DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EDUCAÇÃO MATEMÁTICA, 27. (EBRAPEM), 2023, Vitória. Anais [...]. Vitória: IFES, 2023. p. 1-11.

SANTOS, Ayronn da Silva. Currículo do Sistema de Currículos Lattes. Brasília, DF: CNPq, 2024. Disponível em: http://lattes.cnpq.br/1234567890123456. Acesso em: 11 jun. 2026.

SANTOS, Ayronn da Silva. Critérios de adequação didática na elaboração de uma sequência didática sobre equação do primeiro grau. Orientadora: Dra. Liliane dos Santos Gutierre. 2025. 162f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ensino de Ciências Naturais e Matemática) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2025.

SANTOS, Ayronn da Silva. Equações do primeiro grau: a elaboração de uma sequência didática considerando os critérios de adequação didática. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ESTUDANTES DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EDUCAÇÃO MATEMÁTICA, 28., 2024, Natal. Anais [...]. Recife: Even3, 2024. Disponível em: https://static.even3.com/anais/918662.pdf. Acesso em: 17 jun. 2026.

SILVA, Roger de Abreu; FELICETTI, Vera Lucia; BACKES, Luciana; BREDA, Adriana. Abordagem Ontossemiótica da Cognição e Instrução Matemática: formação continuada nas produções de Mestrado e Doutorado no Brasil (2016-2020). Revista Paradigma, Maracay, v. 44, ed. temática: EOS. Questões e Métodos, p. 269-292, jun. 2023. DOI: https://doi.org/10.37618.

SOUSA, Robert David Fernandes de. Currículo do Sistema de Currículos Lattes. Brasília, DF: CNPq, 2024. Disponível em: http://lattes.cnpq.br/1234567890123456. Acesso em: 11 jun. 2026.

SOUSA, Robert David Fernandes; SANTOS, Ayronn da Silva; GUTIERRE, Liliane dos Santos; REIS FILHO, Marcelo Henrique dos. Pesquisas no Grupo Potiguar: Enfoque Ontossemiótico. In: ANAIS DO 6º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE PESQUISA EM EDUCAÇÃO MATEMÁTICA (SIPEMAT), 2023, Campina Grande. Anais... Campina Grande: UEPB, 2023.

SOUSA, Robert David Fernandes; GUTIERRE, Liliane dos Santos. Elaboração e avaliação de uma Sequência Didática para o ensino de equações polinomiais do segundo grau. REnCiMa - Revista de Ensino de Ciências e Matemática, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 1-23, out./dez. 2025.

SOUSA, Robert David Fernandes de; GUTIERRE, Liliane dos Santos. Sequência Didática para o ensino de Matemática mobilizados a partir dos Critérios de Adequação Didática: um guia de elaboração. Paradigma, Maracay, v. XLVI, n. 1, p. e2025023, jan./jun. 2025.

SOUSA, Robert David Fernandes; OLIVEIRA, Emily Trindade de; SANTOS, Maria da Conceição dos; GUTIERRE, Liliane dos Santos. Enfoque Ontossemiótico do conhecimento e da instrução matemática: um olhar da iniciação científica. In: 6º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE PESQUISA EM EDUCAÇÃO MATEMÁTICA (SIPEMAT), 6., 2023, Campina Grande. Anais [...]. Campina Grande: 2023.

SOUSA, Robert David Fernandes de. Sequência didática sobre equações do segundo grau: uma abordagem considerando os critérios de adequação didática. In: XXVIII

CÓDIGO: HS0146

AUTOR: LARA STHEFANY SILVA SOUZA

ORIENTADOR: MOISES ALBERTO CALLE AGUIRRE

TÍTULO: SISTEMATIZAÇOA DE ARQUVOS USANDO BANCO DE DADOS CENSAIS

Resumo

A Iniciação Científica esteve vinculada ao projeto “Regime demográfico, padrões da fecundidade e redes sociais pessoais na Região Metropolitana de Natal”, voltado à compreensão dos fatores relacionados à fecundidade e ao papel das redes sociais pessoais nos comportamentos reprodutivos. Durante a vigência da bolsa, foram realizadas buscas bibliográficas em bases científicas nacionais e internacionais, seguidas da seleção, leitura, tradução e organização de artigos científicos relacionados aos temas de fecundidade, transição demográfica e redes sociais pessoais. Também foram elaborados resumos e fichamentos, contribuindo para a organização e síntese das informações encontradas na literatura. Além disso, foram desenvolvidas atividades de organização e sistematização de dados de estudantes participantes do projeto de extensão “Eu, Minha Escola e Minha Universidade”, incluindo a elaboração de tabelas e o cálculo de medidas estatísticas descritivas, como média, moda e mediana. As atividades possibilitaram o aprofundamento dos conhecimentos sobre os temas estudados e o desenvolvimento de habilidades relacionadas à pesquisa bibliográfica, leitura e interpretação de artigos científicos, tradução, síntese, escrita acadêmica e organização de informações. A experiência contribuiu para a formação acadêmica e científica da estudante, ampliando sua compreensão sobre o processo de produção do conhecimento científico e fortalecendo seu interesse pela pesquisa.

Palavras-chave: Fecundidade; Demografia; Redes sociais pessoais; Iniciação Científica.

TITLE: Systematization of Archives Using Census Databases

Abstract

The undergraduate research project was linked to the study “Demographic Regime, Fertility Patterns, and Personal Social Networks in the Natal Metropolitan Area,” which aimed to understand factors related to fertility and the role of personal social networks in reproductive behaviors. During the scholarship period, literature searches were conducted across national and international scientific databases, followed by the selection, reading, translation, and organization of scientific articles concerning fertility,

demographic transition, and personal social networks. Abstracts and detailed notes were also produced, contributing to the organization and synthesis of information found in the literature. Additionally, tasks involving the organization and systematization of data from students participating in the “Me, My School, and My University” outreach project were carried out; these included creating tables and calculating descriptive statistics such as the mean, mode, and median. These activities deepened knowledge of the topics studied and fostered the development of skills related to literature research, the reading and interpretation of scientific articles, translation, synthesis, academic writing, and information organization. The experience contributed to the student's academic and scientific development, broadening her understanding of the scientific knowledge production process and strengthening her interest in research.

Keywords: Fertility; Demography; Personal social networks; Undergraduate researc

Introdução

A Iniciação Científica constitui um importante instrumento para a formação acadêmica, pois possibilita o desenvolvimento de competências relacionadas à investigação científica, à análise crítica da literatura e à produção do conhecimento. A participação em projetos de pesquisa favorece o contato com diferentes metodologias científicas, estimula o pensamento crítico e contribui para uma formação mais sólida e integrada entre ensino, pesquisa e extensão. As atividades desenvolvidas durante a vigência da bolsa estiveram vinculadas ao projeto “Regime demográfico, padrões da fecundidade e redes sociais pessoais na Região Metropolitana de Natal”, coordenado pelo professor Moises Alberto Calle Aguirre. O projeto tem como foco a compreensão dos fatores que influenciam os padrões de fecundidade e do papel desempenhado pelas redes sociais pessoais nas decisões reprodutivas e nos processos demográficos da população. A fecundidade representa um dos principais componentes da dinâmica demográfica e sofre influência de fatores econômicos, culturais, sociais e familiares. Estudos nacionais e internacionais demonstram que as relações estabelecidas entre os indivíduos, por meio de suas redes sociais pessoais, podem exercer influência sobre comportamentos relacionados à formação da família, ao planejamento reprodutivo e às decisões sobre ter filhos. Dessa forma, compreender a relação entre fecundidade e redes sociais torna-se importante para o desenvolvimento de pesquisas voltadas à dinâmica populacional e às transformações demográficas contemporâneas. Nesse contexto, as atividades que desenvolvi concentraram-se na busca, seleção, leitura, tradução e organização de artigos científicos relacionados aos temas do projeto, além da elaboração de resumos, fichamentos e da organização dos materiais utilizados durante a pesquisa. Essas atividades proporcionaram maior familiaridade com a literatura científica da área e contribuíram para o desenvolvimento de habilidades relacionadas à pesquisa bibliográfica, à leitura crítica, à organização de informações e à produção acadêmica, fortalecendo minha formação científica.

Metodologia

As atividades foram desenvolvidas ao longo da vigência da bolsa de Iniciação Científica, sob a orientação do professor responsável pelo projeto e com a participação

nas atividades propostas pela equipe de pesquisa. Inicialmente, realizei buscas bibliográficas em bases de dados científicas nacionais e internacionais, com o objetivo de identificar publicações relacionadas aos temas de fecundidade, transição demográfica, redes sociais pessoais, obesidade e envelhecimento. Após a identificação das publicações, realizei a seleção dos artigos considerados relevantes para as atividades do projeto. Em seguida, fiz a leitura dos trabalhos e a tradução de artigos científicos da língua inglesa para a língua portuguesa, o que possibilitou uma maior compreensão dos conteúdos abordados e facilitou o acesso às informações presentes na literatura internacional. Além da tradução, também participei da organização do material bibliográfico, contribuindo para sua utilização nas atividades da pesquisa e para a construção do referencial teórico. Foram ainda elaborados resumos e fichamentos de artigos de revisão, permitindo sintetizar e organizar as principais informações encontradas na literatura. Outra atividade desenvolvida consistiu na organização e sistematização de dados referentes aos estudantes participantes do projeto de extensão "Eu, Minha Escola e Minha Universidade". Nessa atividade, participei da elaboração de tabelas contendo informações demográficas e do cálculo de medidas estatísticas descritivas, como média, moda e mediana das idades. Durante o período da bolsa, também participei de reuniões com o orientador e a equipe do projeto. Esses momentos foram importantes para acompanhar as atividades desenvolvidas, discutir novas demandas e compreender melhor as diferentes etapas do processo científico.

Resultados e Discussões

As atividades desenvolvidas durante a vigência da bolsa de Iniciação Científica possibilitaram o aprofundamento dos meus conhecimentos sobre os temas centrais abordados no projeto, especialmente fecundidade, transição demográfica e redes sociais pessoais. Por meio da busca, seleção, leitura, tradução e organização de artigos científicos, pude ampliar meu contato com a produção científica nacional e internacional, favorecendo uma compreensão mais abrangente das discussões presentes na área de estudo. A leitura e análise dos trabalhos selecionados permitiram compreender que os padrões de fecundidade podem ser influenciados por diversos fatores sociais, econômicos, culturais e demográficos. Além disso, os estudos abordados destacaram a importância das redes sociais pessoais na compreensão de comportamentos relacionados à formação da família e às decisões reprodutivas. Outro resultado importante foi o desenvolvimento de habilidades relacionadas à pesquisa bibliográfica, incluindo a identificação de publicações relevantes, a leitura e interpretação de artigos científicos, a tradução de textos acadêmicos da língua inglesa para a língua portuguesa e a organização do material bibliográfico. Essas atividades contribuíram para aprimorar minha capacidade de interpretar informações científicas, sintetizar conhecimentos e utilizar a literatura especializada como suporte para o desenvolvimento de pesquisas. A elaboração de resumos científicos e fichamentos também contribuiu para o desenvolvimento da minha escrita acadêmica e da capacidade de síntese. Por meio dessas atividades, pude identificar e organizar os principais objetivos, metodologias e resultados apresentados nos estudos analisados. Esse processo também fortaleceu minha compreensão sobre a importância da revisão da literatura para a construção do conhecimento científico. Além disso, a organização e sistematização dos dados referentes ao projeto de extensão "Eu, Minha Escola e Minha Universidade" permitiram que eu desenvolvesse habilidades relacionadas à organização e ao tratamento de informações. A elaboração de tabelas e a utilização de medidas

estatísticas descritivas, como média, moda e mediana, contribuíram para uma melhor compreensão dos dados coletados. De forma geral, as atividades realizadas contribuíram não apenas para o desenvolvimento das atividades vinculadas ao projeto, mas também para a minha formação acadêmica. A experiência proporcionou maior familiaridade com diferentes etapas da pesquisa científica, fortaleceu minha capacidade de leitura, interpretação e organização de informações e ampliou minha compreensão sobre a importância da produção e da disseminação do conhecimento científico.

Conclusão

A participação no projeto de Iniciação Científica representou uma experiência de grande relevância para minha formação acadêmica e profissional, proporcionando o desenvolvimento de conhecimentos e habilidades importantes para a realização de atividades de pesquisa. Durante a vigência da bolsa, pude ampliar meus conhecimentos sobre fecundidade, transição demográfica e redes sociais pessoais por meio da leitura, tradução, organização e análise de artigos científicos, além da elaboração de resumos e fichamentos. Essas atividades contribuíram para o aprimoramento da minha capacidade de leitura e interpretação de textos científicos, escrita acadêmica e organização de informações. A experiência também me permitiu compreender melhor a importância da pesquisa científica como instrumento para a produção e disseminação do conhecimento. Além disso, pude perceber a importância da pesquisa bibliográfica, da leitura dos estudos já existentes e da organização das informações para o desenvolvimento de novos trabalhos científicos. A participação nas atividades desenvolvidas ao longo da bolsa também contribuiu para o fortalecimento de habilidades como responsabilidade, organização e trabalho em equipe, além de ampliar minha compreensão sobre a importância da integração entre ensino, pesquisa e extensão na formação universitária. Por fim, considero que a participação neste projeto contribuiu significativamente para minha formação como estudante universitária, despertando ainda mais meu interesse pela pesquisa científica e fornecendo uma base importante para futuras experiências e investigações relacionadas aos temas abordados durante o projeto.

Referências

BERNARDI, Laura; KLÄRNER, Andreas. Social networks and fertility. Demographic Research, v. 30, p. 641-670, 2014. DE LA HAYE, Kayla; ROBINS, Garry; MOHR, Philip; WILSON, Carlene. Obesity- related behaviors in adolescent friendship networks. Social Networks, v. 33, n. 2, p. 128-135, 2011. ESKINAZI, Fernanda Maria Vieira; MARQUES, Ana Paula de Oliveira; LEAL, Márcia Carréra Campos; DUQUE, Andrezza Marques. Envelhecimento e a epidemia da obesidade. Journal of Health Sciences, v. 13, n. 1, 2011. FRANÇA, Alex Bacadini; TRZESNIAK, Clarissa; SCHELINI, Patrícia Waltz; YOSHINARI JUNIOR, Gerson Hiroshi; VITORINO, Luciano Magalhães. Exploring depressive symptoms among healthcare professionals and the general population during the COVID-19 pandemic in Brazil. Psychological Reports, v. 125, n. 5, p. 2416- 2434, 2022. GALLOWAY, Patrick R. Long-Term Fluctuations in Climate and Population in the Preindustrial Era. HAJNAL, John. European Marriage Patterns in Perspective. In: GLASS, D. V.; EVERSLEY, D. E. C. (Org.). Population in History: Essays in Historical Demography. London: Edward

Arnold, 1965. KIRK, Dudley. Demographic Transition Theory. Population Studies, v. 50, n. 3, p. 361- 387, 1996. MELO, Saulo Maia D'Ávila et al. Envelhecimento pulmonar acelerado em pacientes com obesidade mórbida. Jornal Brasileiro de Pneumologia, v. 36, n. 6, p. 746-752, 2010. SILVA, Eduardo Gomes da. Visão geral da atividade física, obesidade, envelhecimento e qualidade de vida. Revista Brasileira de Prescrição e Fisiologia do Exercício. SOUZA, Wallace Machado Magalhães de; FERREIRA, Aline da Silva Barbosa. Crônico-degenerativas e envelhecimento: interação entre obesidade, imunossenescência e exercício físico. Revista Intelletto, 2022. WILSON, Chris; AIREY, Pauline. How Can a Homeostatic Perspective Enhance Demographic Transition Theory? Population Studies, v. 53, n. 2, p. 117-128, 1999.

CÓDIGO: HS0392

AUTOR: DANIEL BRUNO TRINDADE DA SILVA

ORIENTADOR: LUCIANA CONCEICAO DE LIMA

TÍTULO: Modelagem de rotas seguras vs. Dinâmica real: Uma análise de sistemas de bicicletas compartilhadas baseada em Grafos e OSMnx

Resumo

A expansão dos sistemas de bicicletas compartilhadas exige um planejamento urbano que compreenda a complexa interação entre o ciclista e o espaço viário. Como algoritmos tradicionais de roteamento priorizam a distância mínima e negligenciam a busca por segurança, este estudo confronta rotas topologicamente otimizadas com a dinâmica real de deslocamento. Utilizando a Teoria dos Grafos e a biblioteca OSMnx, desenvolveu-se uma função de custo customizada com penalidades de tráfego e ajustes altimétricos. As estimativas foram cruzadas com dados operacionais do sistema Bike Rio (Tembici) de 2024, analisando 21.069 rotas. Os resultados indicam que o tempo real médio (21min33s) supera o estimado (19min11s), evidenciando fricções urbanas não capturadas pelos modelos tradicionais. Identificou-se um "limiar de tolerância ao desvio": quando a rota segura impõe um esforço topológico impraticável, o usuário abdica da proteção em prol da eficiência temporal. Adicionalmente, a presença de malha cicloviária altera o ritmo e o comportamento do ciclista, induzindo desde velocidades de sobrevivência em vias hostis até velocidades de cruzeiro em infraestruturas protegidas. Conclui-se que redes fragmentadas tendem a ser subutilizadas, demonstrando que o fomento à mobilidade ativa requer infraestruturas cicloviárias seguras, diretas e contínuas.

Palavras-chave: Micromobilidade; Bicicletas Compartilhadas; Teoria dos Grafos; OSMnx

TITLE: Safe Route Modeling vs. Real-World Dynamics: An Analysis of Bike-Sharing Systems Based on Graph Theory and OSMnx

Abstract

The expansion of bike-sharing systems demands urban planning that understands the complex interaction between cyclists and road space. Since traditional routing algorithms prioritize the shortest distance and overlook the pursuit of safety, this study confronts topologically optimized safe routes with real-world travel dynamics. Using

Graph Theory and the OSMnx library, a customized cost function was developed, incorporating traffic penalties and altimetric adjustments. The algorithm estimates were cross-referenced with 2024 operational data from the Bike Rio (Tembici) system, analyzing 21,069 rotes. The results show that the average real-world travel time (21 min 33 s) exceeds the estimated time (19 min 11 s), revealing urban frictions not captured by traditional models. A clear "detour tolerance threshold" was identified: when a safe route imposes an impractical topological effort, users forgo protection in favor of time efficiency. Additionally, the presence of cycling infrastructure alters the cyclist's pace and behavior, inducing everything from survival speeds on hostile roads to cruising speeds on protected infrastructure. It is concluded that fragmented networks tend to be underutilized, demonstrating that promoting active mobility requires safe, direct, and continuous cycling infrastructure.

Keywords: Micromobility; Bike-Sharing Systems; Graph Theory; OSMnx;

Introdução

A urbanização e os desafios atrelados à mobilidade sustentável impulsiona a adoção de sistemas de micromobilidade em metrópoles ao redor do mundo. Nesse cenário, os sistemas de bicicletas compartilhadas aparecem não apenas como uma alternativa ecológica de transporte, mas como uma peça fundamental para a resolução do problema de last-mile (última milha) e para a integração intermodal nas cidades. Contudo, a efetividade e a expansão desses sistemas dependem de entendermos como os usuários interagem com a infraestrutura viária disponível.

Tradicionalmente, a análise de deslocamentos urbanos apoia-se em algoritmos clássicos de roteamento que buscam o caminho mínimo, baseando-se quase exclusivamente na distância linear ou no tempo métrico. Embora essas abordagens matemáticas sejam eficientes do ponto de vista computacional, elas frequentemente falham em capturar a complexidade da tomada de decisão de um ciclista em uma cidade grande. O usuário de bicicletas compartilhadas realiza constantes concessões durante o seu trajeto, equilibrando a necessidade de eficiência temporal com a busca por segurança. O ato de evitar riscos em vias de alto tráfego motorizado e optar por infraestruturas segregadas insere uma camada de complexidade que afasta o percurso real da simples rota matemática mais curta.

Diante desse contraste, ferramentas avançadas de análise espacial tornam-se essenciais para quantificar o peso que o ambiente construído exerce sobre a mobilidade ativa. É neste contexto que o presente trabalho se insere, propondo uma investigação observacional do comportamento do ciclista ao escolher rotas de deslocamento. O objetivo central deste estudo é confrontar rotas topologicamente otimizadas para segurança que foram modeladas através da Teoria dos Grafos e da biblioteca OSMnx, com a dinâmica real de deslocamento observada em milhões de viagens registradas pelo sistema de bicicletas compartilhadas da cidade do Rio de Janeiro ao longo do ano de 2024.

Ao parametrizar a infraestrutura viária carioca para simular o comportamento de um usuário que busca por rotas de deslocamento seguras e cruzar essas estimativas com dados operacionais, buscamos responder a uma questão: até que ponto os ciclistas estão dispostos a abdicar da eficiência temporal em prol da segurança? A quantificação dessa "fricção urbana" permite não apenas avaliar a precisão dos modelos algorítmicos atuais, mas também fornecer subsídios baseados em dados sólidos para o planejamento de políticas públicas e infraestruturas cicloviárias mais conectadas e resilientes.

Para atingir esses objetivos, o presente artigo está estruturado da seguinte forma: a Seção 2 apresenta a fundamentação teórica, abordando a literatura sobre compartilhamento de bicicletas, e a aplicação da Teoria dos Grafos na representação da malha viária. A Seção 3 detalha a metodologia, incluindo o pré-processamento da base de dados operacionais, a filtragem espacial e a construção da função de custo customizada para o roteamento seguro. Na Seção 4, os resultados são apresentados e discutidos, expondo o contraste entre o tempo de rota inferido e o tempo empírico, bem como o impacto direto da infraestrutura na dinâmica das viagens. Por fim, as considerações finais sintetizam os achados do estudo e apontam direcionamentos para pesquisas futuras.

Metodologia

1. Limpeza e Pré-Processamento dos Dados Operacionais
O estudo utilizou dados de viagens do sistema de bicicletas compartilhadas do Rio de Janeiro (TemBici) em 2024, cobrindo uma rede de 421 estações e um total bruto de 8.238.170 registros. Visando garantir a integridade da análise geométrica e evitar distorções na estimativa temporal do esforço humano padrão, aplicou-se um pré-processamento rigoroso em quatro etapas de exclusão:

I - Bicicletas Elétricas (e-bikes): Remoção de 224.757 viagens devido à propulsão assistida, que enviesaria o tempo e o esforço físico da amostra.

II - Viagens Circulares: Remoção de 101.651 deslocamentos (estação de origem idêntica à de devolução) pela impossibilidade de inferir uma rota topológica ou destino efetivo, o que também eliminou ruídos de viagens abortadas por falhas técnicas logo após o desbloqueio.

III - Filtro Temporal de Outliers: Supressão de viagens com duração inferior a 2 minutos ou superior a 1 hora e 30 minutos.

IV - Perfil Logístico: Exclusão de 686.295 viagens originadas na estação "iFood", por divergirem do padrão de mobilidade de usuários comuns em direção à entrega de mercadorias.

Após essas etapas, a amostra consolidou-se em 7.076.916 viagens válidas, integralmente anonimizadas pela operadora.

2. Triagem e Filtragem Espacial das Estações

Para viabilizar computacionalmente a modelagem de rotas seguras e preservar a significância estatística, as 176.820 permutações teóricas possíveis entre as 421 estações foram reduzidas por meio de um funil metodológico em quatro fases:

I - Existência de Viagens Reais: Manutenção exclusiva de pares com dados observados, reduzindo as rotas a 80.544 (-46,7%).

II - Frequência Mínima: Corte de pares com menos de 10 viagens no ano, mitigando a alta variância e o ruído em amostras pequenas, restando 46.035 rotas.

III - Delimitador Geodésico: Exclusão, utilizando a fórmula de Haversine, de rotas com distância em linha reta superior a 5,0 km, focando no padrão da micromobilidade de trajetos curtos (last-mile).

IV - Consolidação: A triagem resultou em 21.069 rotas válidas a serem estimadas, representando uma redução de 87,6% do escopo inicial e otimizando o custo computacional da inferência no OSMnx sem perda de robustez estatística.

3. Modelagem Topológica e Algoritmo de Rotas Seguras

A rede viária foi extraída via OpenStreetMap utilizando as bibliotecas OSMnx e NetworkX, priorizando malhas do tipo bike e usando vias gerais como contingência heurística. Em vez de minimizar apenas a distância física, desenvolveu-se uma função de custo customizada (índice de impedância), multiplicando o comprimento de cada via em metros por multiplicadores que refletem uma hierarquia de proteção:

- Bonificações (Fatores < 1,0): Infraestruturas segregadas como ciclovias e ciclofaixas (0,5); ruas residenciais ou de serviço de baixo fluxo (0,7); vias locais e terciárias (0,9).

- Penalizações (Fatores > 1,0): Vias secundárias (1,2); primárias e arteriais (1,5); vias expressas (3,0).

- Redutores e Acréscimos Cumulativos: Vias com sinalização para bicicletas (-20% de custo) ou faixas designadas (-40% de custo). Limites de velocidade de 40 km/h e 60 km/h penalizaram o peso da aresta em 10% e 30%, respectivamente.

4. Inferência Dinâmica de Tempo de Rota

Com o grafo calibrado pela função de custo, aplicou-se o algoritmo de Dijkstra para traçar a rota teórica mais segura, extraindo-se para cada trajeto a distância total projetada, a proporção em malha cicloviária e o tempo estimado.

O cálculo temporal abandonou a premissa de velocidade constante e adotou uma modelagem dinâmica por segmento:

- Velocidade de Cruzeiro por Infraestrutura: Fixou-se um teto realista de 14,0 km/h para ciclovias segregadas e ruas residenciais (com base em diretrizes como NACTO), penalizando a velocidade em faixas compartilhadas (13,0 km/h), vias secundárias/não classificadas (12,0 km/h), vias primárias (11,0 km/h), ruas comuns/de serviço (10,0 km/h), rodovias (8,0 km/h) e autoestradas (5,0 km/h).

- Ajuste Altimétrico: A velocidade de cada aresta foi ajustada pela inclinação do terreno aplicando-se uma adaptação urbana da Função de Tobler (apoiada em Parkin & Rotheram, 2010), que impõe decaimento exponencial em aclives e bonificação em declives (com teto de acréscimo limitado a 30% por segurança na frenagem).

O tempo estimado final resultou da soma dos tempos de todas as arestas (distância dividida pela velocidade ajustada), construindo uma base metodologicamente robusta para confrontar o traçado seguro idealizado com o tempo efetivo observado empíricamente.

Resultados e Discussões

Visão Geral e Desempenho do Modelo Topológico

Após a aplicação dos critérios espaciais e temporais detalhados na metodologia, o algoritmo de roteamento seguro foi executado com sucesso para os 21.069 pares de estações da TemBici consolidados. A avaliação dos resultados desta pesquisa fundamenta-se no cruzamento direto das métricas inferidas pelo algoritmo (estruturado sob a premissa da priorização da segurança e infraestrutura cicloviária) com a dinâmica empírica extraída da base de dados operacionais do sistema de bicicletas compartilhadas. Para mensurar quantitativamente a aderência entre a teoria geométrica e o comportamento urbano, a análise primária concentrou-se na variável temporal. A partir do processamento do grafo viário carioca, obteve-se uma distância média projetada de 3,95 km por viagem, refletindo a natureza de trajetos curtos característica da micromobilidade.

O desempenho central do algoritmo é avaliado através do Delta de Tempo, estabelecido pela diferença entre o tempo de rota seguro estimado pela modelagem e o tempo observado efetivamente registrado pelos usuários. Em uma perspectiva global, o modelo previu um tempo médio de viagem de 19 minutos e 11 segundos, enquanto a realidade operacional apresentou uma média de 21 minutos e 33 segundos.

A magnitude e a dispersão desse Delta (Erro de Previsão) constituem o termômetro principal da interação do ciclista com o tecido urbano. Desvios próximos a zero sinalizam uma alta convergência entre a infraestrutura segura e a escolha de rota real. Em contrapartida, variações acentuadas quantificam o "custo de tempo" que as características da malha viária impõem ao usuário, revelando os atritos não previstos enfrentados diariamente no tráfego compartilhado. A distribuição geral dessas discrepâncias e a correlação do erro estimado com a presença de malha cicloviária são detalhadas nas subseções a seguir.

Rota Teórica vs. Dinâmica Real

Para confrontar a eficiência do algoritmo de roteamento seguro com o comportamento real dos usuários, os tempos de viagem estimados e observados foram plotados em um gráfico de dispersão Figura 3. A análise da distribuição dos dados em relação à reta de previsão perfeita (y = x) revela padrões comportamentais claros e destaca os atritos inerentes ao deslocamento no tecido urbano carioca.

Como ilustrado na Figura 3, a nuvem de pontos apresenta uma dispersão assimétrica, com a maior densidade (63,21%) de viagens concentrada acima da linha de referência ideal. Esse deslocamento vertical indica que, para a maioria das rotas, o tempo observado registrado é superior ao tempo estimado pelo algoritmo. Tal fenômeno sugere que, mesmo ajustando as velocidades projetadas de acordo com a infraestrutura (ciclovias vs. vias arteriais) e a altimetria (Função de Tobler), o ambiente urbano impõe uma "fricção" adicional e não linear ao ciclista. Variáveis microespaciais de difícil modelagem em larga escala como o tempo de espera em semáforos, a travessia de pedestres, a densidade do tráfego compartilhado e o comportamento defensivo do usuário atuam como barreiras invisíveis que dilatam o tempo real da viagem. Além do adensamento principal, o gráfico evidencia um agrupamento esparso de outliers localizado à direita da distribuição (tempos estimados entre 60 e 115 minutos), situando-se expressivamente abaixo da linha de referência. Nesses casos limítrofes, o algoritmo topológico fortemente penalizado por vias de tráfego rápido e hostil inferiu que a rota segura exigiria desvios geográficos substanciais, elevando o tempo projetado. Contudo, os registros mostram que essas viagens foram concluídas em tempos notavelmente curtos (entre 20 e 40 minutos). Essa discrepância revela uma concessão comportamental crucial: existe um limiar de tolerância ao desvio. Quando a busca por uma infraestrutura segregada exige um aumento impraticável na distância e no esforço, o usuário abdica da rota segura e opta pelo trajeto mais direto, submetendo-se aos riscos das vias motorizadas para priorizar a eficiência temporal. Para complementar a análise do gráfico de dispersão, a Figura 4 apresenta a distribuição da variação do tempo (T estimado - real).

A análise da curva de densidade revela um um pico acentuado, evidenciado pela expressiva concentração de viagens no entorno do Erro Zero. Este adensamento central atesta a robustez estatística da modelagem topológica proposta. O resultado demonstra que a parametrização das velocidades dinâmicas e as penalidades de infraestrutura refletem, com boa assertividade, o tempo efetivo de deslocamento para a grande massa de ciclistas do sistema.

Apesar da forte tendência central, a distribuição não é perfeitamente simétrica. Observa-se que o pico de frequência encontra-se discretamente deslocado para a esquerda da linha de referência, adentrando o espectro de valores negativos. Esse deslocamento indica que, em um volume substancial de viagens, os usuários concluíram o trajeto em um tempo ligeiramente superior à projeção algorítmica.

Em contrapartida, a curva exibe uma pronunciada assimetria à direita, formando uma cauda longa e espessa que se estende para deltas positivos elevados. A geração de tempos estimados excessivamente altos ocorre quando o algoritmo de roteamento que é parametrizado para priorizar a integridade física do usuário, depara-se com "desertos de infraestrutura". Nesses cenários, para evitar vias arteriais e expressas, o modelo projeta rotas topológicas que impõem desvios geográficos imensos. O fato de os registros reais dessas viagens apresentarem durações drasticamente menores (gerando deltas de +40 a

+80 minutos) evidencia que o trajeto seguro não foi percorrido. Longe de representar um erro de calibragem do modelo, essa cauda longa captura matematicamente o limite do comportamento defensivo do ciclista carioca. Os dados comprovam que, quando o custo temporal para acessar uma infraestrutura segura torna-se impraticável, o ciclista abdica da proteção e opta pela eficiência. Ao escolher a rota geométrica mais curta através de vias hostis e motorizadas, o usuário absorve o risco viário em troca da viabilidade de seu deslocamento.

A Influência da Infraestrutura Cicloviária no Comportamento e Tempo de Viagem

Para quantificar o impacto da morfologia urbana na dinâmica de deslocamento, os deltas de tempo foram segmentados e analisados em função da proporção geométrica de malha cicloviária presente em cada rota inferida Figura 5. A utilização de diagramas de caixa (boxplots) revela nuances comportamentais imprevistas sobre a interação entre o usuário e o ambiente construído.

Contrariando a premissa inicial de que o aumento da segregação viária anularia a variância do erro, a observação dos quartis revela um comportamento contraintuitivo. Nota-se que a mediana de todas as faixas mantém-se estável na zona negativa da distribuição, indicando que, na tendência central, os usuários completam os trajetos em tempo inferior à estimativa algorítmica, independentemente do nível de infraestrutura.

No entanto, à medida que a proporção de malha cicloviária aumenta (transição de 0-25% para 75-100%), observa-se um leve deslocamento ascendente do terceiro quartil (limite superior da caixa), indicando um aumento proporcional de viagens que se aproximam ou superam o tempo estimado. Esse fenômeno pode ser explicado por dois fatores comportamentais e estruturais.

Em primeiro lugar, o algoritmo de roteamento aplica bonificações matemáticas severas (fator de impedância 0,5) às arestas segregadas, projetando um cenário de fluidez contínua. Contudo, a dinâmica empírica sofre com as "fricções internas" da própria malha cicloviária, tais como o compartilhamento de espaço com pedestres, a impossibilidade de ultrapassagem em faixas estreitas e a interrupção de fluxo em interseções, fatores que atenuam o ganho de tempo projetado.

Em segundo lugar, o gráfico captura uma possível mudança no estado psicológico do usuário. Em rotas onde o modelo projeta baixa segregação (0-25%), o usuário depara-se com "desertos de infraestrutura". Sem a alternativa de um percurso protegido, ele é invariavelmente exposto ao tráfego motorizado hostil. Para superar esse cenário, o ciclista tende a adotar uma tática de minimização de exposição: opta pelo traçado geométrico mais curto (ignorando desvios mais calmos) e adota uma "velocidade de sobrevivência" para sair rapidamente da zona de risco. Esse comportamento agressivo de mitigação de risco explica os deltas de tempo fortemente negativos observados nessa faixa.

Em contrapartida, nas rotas com alta cobertura cicloviária (75-100%), o ambiente protegido permite a redução do estresse cognitivo e a adoção de uma "velocidade de cruzeiro" mais moderada. Conclui-se, portanto, que a infraestrutura segregada não atua apenas como um facilitador espacial, mas altera fundamentalmente a percepção de risco

e o ritmo de pedalada do usuário, absorvendo parte do tempo teoricamente poupado em favor do conforto e da segurança durante a viagem.

Conclusão

Este estudo buscou confrontar rotas topologicamente otimizadas para a segurança dos ciclistas, modeladas pela Teoria dos Grafos e OSMnx, com a dinâmica real de usuários do sistema de bicicletas compartilhadas no Rio de Janeiro. A análise de mais de 21 mil rotas demonstrou que, apesar da sofisticação do algoritmo em simular velocidades baseadas na infraestrutura e na altimetria, o ambiente urbano real impõe atritos significativos. Os resultados globais revelaram que o tempo médio observado das viagens foi de 21 minutos e 33 segundos, superando a estimativa teórica de 19 minutos e 11 segundos. Essa diferença quantifica as fricções urbanas invisíveis na modelagem, como semáforos, travessias de pedestres e a densidade do tráfego compartilhado com veículos motorizados.

Um dos achados mais relevantes da pesquisa reside na identificação de um claro limiar de tolerância ao desvio na busca por segurança. Quando o algoritmo projetou rotas seguras que exigiam desvios espaciais substanciais com duração estimada entre 60 e 115 minutos, os registros revelaram que essas viagens foram efetivamente concluídas entre 20 e 40 minutos. Essa discrepância estatística comprova que o usuário realiza um rigoroso cálculo de custo-benefício. Quando a infraestrutura segregada exige um aumento impraticável na distância, o ciclista abdica da proteção, absorvendo conscientemente o risco das vias motorizadas para priorizar a eficiência temporal.

Adicionalmente, constatou-se que a infraestrutura cicloviária exerce um papel psicológico determinante no ritmo da viagem. Em rotas caracterizadas como desertos de infraestrutura, com apenas 0% a 25% de malha segregada, o ciclista exposto ao tráfego motorizado adota uma tática de minimização de exposição. Observa-se a adoção de uma velocidade de sobrevivência, resultando em deslocamentos mais rápidos que a previsão para escapar da zona de risco. Em contraste, trajetos com alta cobertura cicloviária (75% a 100%) permitem reduzir o estresse cognitivo, induzindo uma velocidade de cruzeiro mais moderada que troca tempo por maior conforto e segurança.

Essas constatações oferecem implicações diretas para o planejamento de políticas públicas voltadas à micromobilidade. Evidencia-se que projetar infraestruturas baseadas em necessidades reais exige mais que a simples inserção de ciclovias isoladas. Redes desconexas, ao forçarem grandes desvios para manter a proteção, tendem a ser subutilizadas, empurrando o usuário de volta para rotas hostis de menor distância. O fomento à bicicleta compartilhada demanda redes segregadas, contínuas e com alta conectividade linear. Por fim, reconhece-se como limitação a exclusão metodológica de bicicletas elétricas (e-bikes) para evitar distorções no esforço humano padrão. Recomenda-se aplicar esta modelagem ao modal assistido, investigando se o menor esforço motor amplia a tolerância ao desvio por segurança.

Referências

[1] Barthélemy, M. Spatial networks. Physics reports 499, 1-3 (2011), 1–101.
[2] Boeing, G. Osmnx: New methods for acquiring, constructing, analyzing, and visualizing complex
street networks. Computers, Environment and Urban Systems 65 (2017), 126–139.
[3] LABMOB - Laboratório de Mobilidade Sustentável. Pesquisa nacional perfil ciclista 2024.
Report, LABMOB, 2024.
[4] Mayne, K., Fried, L., and Ducellier, C. Shared ambition: The potential for bike sharing in
europe: Benchmarking 148 cities. Report, Cycling Industries Europe, 2024.
[5] National Association of City Transportation Officials. Urban Bikeway Design Guide,
1st ed. Island Press, Washington, DC, 2012.
[6] OpenStreetMap contributors. OpenStreetMap, 2026.
[7] Parkin, J., and Rotheram, J. Design speeds and acceleration characteristics of bicycle traffic for
use in planning, design and appraisal. Transport Policy 17, 5 (2010), 335–341.
[8] Reckermann, H., Gutjar, M., and Kowald, M. Studying shared bike route choice behavior
using a bike-sharing system in germany. Journal of Cycling and Micromobility Research 2 (2024),
100017.
[9] Tobler, W. Three presentations on geographical analysis and modeling.

Anexos



Mapa do Rio com estações do Tembici



Distribuição do Delta Tempo (Estimado - Real)



Mapeamento de Vias seguras Rio de Janeiro



Validação do modelo Tempo estimado vs Dinâmica Real

CÓDIGO: HS1524

AUTOR: FERNANDA ALVES FILGUEIRA RAMOS

COAUTOR: JASMIN MARQUES MAIA

COAUTOR: JOAO MARQUES SHIN

ORIENTADOR: ALESSANDRO AUGUSTO DE BARROS FACANHA

TÍTULO: Formação de habilidades e o ensino de química

Resumo

Esta pesquisa, intitulada "Formação de Habilidades e o Ensino da Química", parte do pressuposto de que a alfabetização científica auxilia na capacidade de interpretação e identificação de fenômenos científicos, na formulação de conclusões baseadas em evidências e na formação de um cidadão com senso crítico. Nesse sentido, os alunos participantes do projeto, atuando como divulgadores científicos, reuniam-se semanalmente na Sala de Atividades Práticas, situada no Museu Câmara Cascudo, a qual integra o itinerário de visitação do Parque das Ciências. Nessas reuniões, eram discutidos assuntos de química e seus respectivos experimentos, com o objetivo de relacionar conceitos científicos ao cotidiano das pessoas, além de organizar a apresentação dos experimentos ao público. As apresentações eram estruturadas da seguinte forma: a sala de práticas era dividida em estações temáticas, cada uma dedicada a um assunto específico da química, explicado por um aluno graduando do curso de Química. A Sala de Atividades Práticas recebe escolas públicas e privadas do estado do Rio Grande do Norte, que agendam visitas ao Parque das Ciências de acordo com o objetivo pedagógico de cada visitação. Assim, esta pesquisa tem como objetivo elaborar e executar um experimento formativo que possibilite auxiliar no processo de alfabetização científica de estudantes de escola pública, a partir da formação de habilidades cognitivas para o aprendizado da química.

Palavras-chave: Ensino de Ciências, Formação de Habilidades, Alfabetização Científica

TITLE: Skill development and chemistry teaching

Abstract

This research, titled "Skill Development and Chemistry Education," is based on the premise that scientific literacy aids in the ability to interpret and identify scientific

phenomena, draw evidence-based conclusions, and foster critical thinking in citizens. In this context, students participating in the project—acting as science communicators—met weekly in the Practical Activities Room at the Câmara Cascudo Museum, which is part of the Science Park's visitor circuit. During these meetings, chemistry topics and their corresponding experiments were discussed with the aim of linking scientific concepts to everyday life and organizing public demonstrations of the experiments. The presentations were structured as follows: the practical activities room was divided into thematic stations, each dedicated to a specific chemistry topic explained by an undergraduate chemistry student. The Practical Activities Room hosts public and private schools from the state of Rio Grande do Norte; these schools schedule visits to the Science Park based on the specific pedagogical objectives of each visit. Thus, this research aims to design and implement an educational experiment that supports the scientific literacy process for public school students by fostering the cognitive skills necessary for learning chemistry.

Keywords: Science Education, Skill Development, Scientific Literacy

Introdução

Alfabetizar cientificamente significa possibilitar aos estudantes a capacidade de empregar o conhecimento científico para explicar fenômenos, tirar conclusões baseadas em evidências, ter consciência das aplicações científicas no cotidiano e atuar na sociedade de forma crítica (ICSU, 2011). Para que esse processo de torne possível é imprescindível que a escola desenvolva, no âmbito da linguagem, da comunicação e da cognição, estratégias para a formação de habilidades linguístico-cognitivas como, por exemplo - argumentar, definir, explicar e classificar - e as utilizem como subsídio para a formação do pensamento científico, desenvolvimento da linguagem científica e exercício da comunicação nas ciências, pois são características essenciais para a compreensão dos conceitos científicos, interpretação dos fenômenos e tomada de decisões (JORBA; GÓMEZ; PRAT, 2000; MARQUÉZ, 2008; GÓMEZ LLOMBART; GAVIDIA CATALÁN, 2015; INEP, 2016). Atuando neste sentido a escola adquire o protagonismo, para além dos já designados pelas orientações curriculares referentes ao ensino das ciências, tornando-se promotora de um processo de alfabetização científica a partir de habilidades linguístico-cognitivas, correspondendo assim aos anseios da sociedade, que, através de seu papel regulador das demandas educacionais e do seu exercício social, exige das instituições e de seus professores, ações efetivas para a formação de cidadãos aptos a lidarem com os conflitos da sociedade, da informação e do desenvolvimento (LIBÂNEO, 2009; 2014).

Metodologia

Será realizada uma experiência formativa em uma escola de educação básica no município de Natal/RN, com professores e estudantes dos anos finais do ensino fundamental no contexto das aulas de ciências.

a) Etapa de planejamento: Consiste em uma visita técnica a ser realizada após a designação da unidade escolar onde o projeto será realizado;
b) Etapa diagnóstica: Nessa etapa da ação são realizadas as provas diagnósticas sobre os conteúdos de ciências relativos anos finais do ensino fundamental;
c) Etapa de elaboração dos sistemas didáticos e planejamento da formação de professores: Nessa etapa do projeto a equipe executora irá corrigir as provas diagnósticas e elaborar sistemas didáticos específicos para discussão desse conteúdo com os professores da escola
d) Etapa de formação dos professores: Nessa etapa são realizadas discussões sobre o diagnóstico com os professores
e) Etapa de aplicação dos sistemas didáticos em sala de aula com os estudantes da escola

Resultados e Discussões

A pesquisa foi reestruturada de modo que fossem discutidos os resultados relacionados à atividade de extensão, correspondente à divulgação científica desenvolvida no âmbito do projeto. A educação não-formal constitui-se como uma importante aliada no processo de ensino e aprendizagem das ciências, podendo ser definida como uma prática educativa que ocorre fora do ambiente escolar, ou seja, fora do sistema formal de ensino, mas que possui métodos e objetivos bem direcionados, sendo aplicada em espaços de ensino não-formais. Nesse sentido, de acordo com Queiroz et al. (2011), museus, zoológicos e planetários enquadram-se como espaços de ensino institucionalizados, por possuírem regulamentação própria, monitores qualificados e planejamento de atividades de interação com o público. Além disso, existe uma relação de complementaridade entre os espaços não-formais e os espaços formais de educação, ambos voltados a um objetivo comum: a formação do cidadão pleno (GOHN, 2006). Nessa perspectiva, a Sala de Atividades Práticas tem como propósito relacionar conhecimentos do cotidiano a assuntos da química, complementando, de forma lúdica, os conteúdos abordados em sala de aula. Os resultados obtidos foram analisados sob duas abordagens. De maneira qualitativa, a partir de registros fotográficos (anexados) realizados pelos monitores dos experimentos durante as visitas à sala de práticas, observou-se a interação dos alunos das escolas públicas com os monitores, por meio de questionamentos e do compartilhamento de vivências, buscando relacionar os conhecimentos apresentados durante a explicação dos experimentos a observações do cotidiano. De maneira quantitativa, os dados foram obtidos por meio do preenchimento de um formulário de agendamento do museu, sendo estimados mais de 360 visitantes na sala de práticas, com idades entre 5 e 18 anos, provenientes de mais de 7 escolas. A respeito da experiência vivenciada no projeto, o coautor João Marques Shin relata que: A participação no projeto contribuiu significativamente para minha formação acadêmica e pessoal, principalmente por proporcionar o contato com diferentes formas de comunicação e divulgação do conhecimento científico. A experiência permitiu desenvolver habilidades como comunicação, organização, trabalho em equipe e capacidade de adaptar conteúdos científicos para diferentes públicos. Embora eu não tenha como objetivo seguir a área de licenciatura, considero que a experiência foi bastante interessante e enriquecedora, pois possibilitou compreender a importância da disseminação do conhecimento científico e perceber como a Química pode ser

apresentada de maneira mais acessível, prática e atrativa. Dessa forma, o projeto ampliou minha visão sobre as diferentes possibilidades de atuação dentro da área da Química e contribuiu para minha formação enquanto estudante e futuro profissional (SHIN, informação verbal, 2026). O relato reforça o caráter formativo do projeto para além da atuação docente, evidenciando que a experiência na divulgação científica contribui para o desenvolvimento de competências transversais, como comunicação, trabalho em equipe e adaptação de linguagem, relevantes tanto para estudantes que pretendem seguir a licenciatura quanto para aqueles voltados a outras áreas de atuação dentro da química.

Conclusão

A presente pesquisa buscou investigar de que forma a alfabetização científica, associada à formação de habilidades linguístico-cognitivas, pode contribuir para o ensino e a aprendizagem da química, tanto no contexto formal quanto no contexto não-formal de educação. A partir da atuação dos estudantes como divulgadores científicos na Sala de Atividades Práticas do Museu Câmara Cascudo, foi possível observar que a articulação entre espaços formais e não-formais de ensino potencializa o processo de formação científica do público visitante, ao aproximar conceitos da química de situações do cotidiano de forma lúdica e acessível. Os resultados obtidos, tanto qualitativos quanto quantitativos, evidenciam o alcance e a relevância do projeto: o número expressivo de visitantes, mais de 360 estudantes, com idades entre 5 e 18 anos, provenientes de mais de 7 escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte, demonstra que a iniciativa alcançou um público amplo e diversificado, e seu potencial de impacto na formação científica de crianças e jovens da educação básica. Os registros fotográficos e as interações observadas durante as visitas reforçam que a proposta cumpriu seu papel de estimular a curiosidade, o questionamento e a relação entre teoria e vivência cotidiana, elementos centrais do processo de alfabetização científica. Ademais, verificou-se que a pesquisa produziu contribuições significativas não apenas para o público visitante, mas também para a formação dos próprios estudantes-monitores envolvidos na execução do projeto. O relato do coautor João Marques Shin evidencia que a experiência na divulgação científica transcende os objetivos pedagógicos voltados exclusivamente à docência, favorecendo o desenvolvimento de competências transversais, a exemplo da comunicação, da organização, do trabalho em equipe e da capacidade de adequação da linguagem a diferentes públicos, as quais se revelam relevantes independentemente da trajetória profissional a ser seguida pelos participantes. Dessa forma, conclui-se que o projeto atingiu os objetivos propostos, ao possibilitar tanto a formação de habilidades linguístico-cognitivas relacionadas à alfabetização científica dos estudantes visitantes quanto o desenvolvimento pessoal e acadêmico dos graduandos envolvidos na condução das atividades. A experiência reforça a importância da educação não-formal como espaço complementar à escola, capaz de aproximar a ciência da sociedade e de formar, tanto entre o público atendido quanto entre os próprios divulgadores, cidadãos mais críticos, participativos e cientificamente alfabetizados.

Referências

ADÚRIZ-BRAVO, Agustín; IZQUIERDO-AYMERICH, Mercè. Un modelo de modelo científico para la enseñanza de las ciencias naturales. Revista electrónica de investigación en educación en ciencias, n. ESP, p. 40-49, 2009.
BARGALLÓ, Conxita Màrquez; SANMARTÍ, Neus. Aprender a leer críticamente. Alambique Didáctica de las Ciencias Experimentales, n. 70, p. 37-45, 2012.
BRASIL, Departamento de Educação. Projeto Político Pedagógico: texto preliminar. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.
BRASIL, Departamento de Educação. CONSEPE. Currículo do Curso de Pedagogia. Resolução nº 01/2005. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.
_____, Departamento de Educação. Projeto Político Pedagógico: texto preliminar. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.
BRASIL, Departamento de Educação. CONSEPE. Currículo do Curso de Pedagogia. Resolução nº 01/2005. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2018.
BRASIL. Ministério da Educação. Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira. Exame Nacional do Ensino Médio (Enem): fundamentação teórico metodológica. Brasília: MEC/INEP, 2005.
CEREZAL, Julio; FIALLO, Jorge. Cómo investigar en Pedagogía. La Habana: Pueblo y Educación, 2004.
DAVIDOV, Vasili; SHUARE, Marta. La enseñanza escolar y el desarrollo psiquico: investigación psicológica teórica experimental. 1988.
_____. La enseñanza escolar y el desarrollo psíquico. Moscú: Editorial Progreso, p. 174, 1988.

Anexos



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas

CÓDIGO: HS1530

AUTOR: ANA LILIAN PEREIRA DAS CHAGAS

COAUTOR: MARIA DANIELE DE OLIVEIRA NOGUEIRA

ORIENTADOR: ALESSANDRO AUGUSTO DE BARROS FACANHA

TÍTULO: Experiência didático-formativa nas ciências

Resumo

Esta pesquisa, vinculada ao projeto "Habilidades Cognitivas e Ensino de Ciências: uma proposta de alfabetização científica", parte do pressuposto de que a alfabetização científica auxilia na capacidade de interpretação e identificação de fenômenos científicos, na tomada de conclusões baseadas em evidências e na formação de um cidadão com senso crítico. Fundamentada na Teoria da Formação Planejada das Ações Mentais e dos Conceitos (TFPAMC) de Galperin, a pesquisa foi desenvolvida na Sala de Atividades Práticas, situada no Museu Câmara Cascudo e integrada ao itinerário de visitação do Parque das Ciências. Os alunos participantes do projeto, atuando como divulgadores científicos, reuniam-se semanalmente para discutir assuntos de química e seus respectivos experimentos, relacionando conceitos ao cotidiano das pessoas, além de organizar a apresentação dos experimentos, realizada por meio da divisão da sala em estações, cada uma dedicada a um assunto de química explicado por um aluno graduando. A Sala recebe escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte, que agendam visitas ao Parque das Ciências de acordo com o objetivo pedagógico pretendido. Ao longo de aproximadamente seis meses de atividades, os resultados evidenciaram o encantamento e o entusiasmo dos estudantes visitantes diante dos experimentos, além de uma ressignificação da própria pesquisadora quanto à prática do ensino de ciências.

Palavras-chave: Alfabetização Científica; Experiência didático-formativa; TFPAMC.

TITLE: Didactic-Formative Experience in the Sciences

Abstract

This research, linked to the project "Cognitive Skills and Science Teaching: a proposal for scientific literacy," is based on the assumption that scientific literacy helps develop

the ability to interpret and identify scientific phenomena, draw evidence-based conclusions, and form a citizen with critical thinking skills. Grounded in Galperin's Theory of the Planned Formation of Mental Actions and Concepts (TFPAMC), the research was carried out in the Practical Activities Room, located at the Câmara Cascudo Museum and integrated into the visitation itinerary of the Science Park. Students participating in the project, acting as science communicators, met weekly to discuss chemistry topics and their respective experiments, relating concepts to people's daily lives, as well as to organize the presentation of the experiments, carried out by dividing the room into stations, each dedicated to a chemistry topic explained by an undergraduate student. The Room receives public and private schools from Rio Grande do Norte, which schedule visits to the Science Park according to the intended pedagogical objective. Over approximately six months of activities, the results showed the visiting students' enchantment and enthusiasm for the experiments, as well as a reframing of the researcher's own understanding of the practice of science teaching.

Keywords: Scientific Literacy; Didactic-Formative Experience; TFPAMC.

Introdução

A alfabetização científica constitui um dos grandes desafios da educação básica contemporânea, sobretudo diante da necessidade de aproximar estudantes de conceitos científicos de forma significativa e contextualizada. Nesse cenário, iniciativas que articulam ensino formal e não formal de ciências têm se mostrado relevantes para despertar o interesse de crianças e adolescentes pela investigação científica, além de contribuir para a formação de futuros pesquisadores e educadores.

O presente trabalho é fruto do projeto de Iniciação Científica "Habilidades Cognitivas e Ensino de Ciências: uma proposta de alfabetização científica", desenvolvido no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sob orientação do professor Alessandro Augusto de Barros Facanha, com apoio de bolsa PIBIC/CNPq. O plano de trabalho, intitulado "Experiência didático-formativa nas ciências", fundamenta-se na Teoria da Formação Planejada das Ações Mentais e dos Conceitos (TFPAMC), de P. Ya. Galperin, e propõe a aplicação de sequências didáticas apoiadas em tecnologias digitais, como realidade aumentada e simulações, em escolas públicas do Seridó Potiguar.

No decorrer da pesquisa, houve uma reconfiguração do ambiente de investigação: as atividades foram realocadas para o Parque das Ciências, espaço de divulgação científica anexo ao Museu Câmara Cascudo, que recebe regularmente visitas de escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte para a realização de experimentos práticos. Essa mudança ampliou o alcance do projeto, permitindo o contato direto com um número maior e mais diverso de estudantes, e evidenciou a dimensão da divulgação científica como parte constitutiva do processo de alfabetização científica.

Como desdobramento dessa experiência, este trabalho tem como objetivo relatar o desenvolvimento do projeto no Parque das Ciências, discutindo seus resultados e seu impacto na formação da pesquisadora, em diálogo com o Objetivo de Desenvolvimento

Sustentável (ODS) 4 – Educação de Qualidade, da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas.

Metodologia

As atividades ocorreram duas vezes por semana, na Sala de Atividades Práticas, situada no Museu Câmara Cascudo e integrada ao itinerário de visitação do Parque das Ciências. Nessas reuniões, os alunos participantes do projeto, atuando como divulgadores científicos, discutiam assuntos de química e seus respectivos experimentos, buscando relacionar conceitos químicos ao cotidiano das pessoas, além de organizar a apresentação dos experimentos às escolas visitantes. Essa apresentação era estruturada por meio da divisão da sala em estações temáticas, cada uma dedicada a um assunto específico da química, explicado por um aluno graduando em química.

A Sala recebe escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte, que agendam suas visitas ao Parque das Ciências de acordo com o objetivo pedagógico pretendido. Em cada dia de atividade, eram recebidas em média duas a três escolas, organizadas em grupos de aproximadamente vinte e cinco estudantes, totalizando cerca de quatro grupos atendidos por dia. Nas estações, os estudantes vivenciavam experimentos demonstrativos, entre eles a reação do vulcão, o teste de chamas, a combustão de permanganato de potássio com glicerina e o teste de pH, entre outros, conduzidos com o objetivo de aproximar conceitos químicos do cotidiano escolar de maneira lúdica e acessível.

O registro das atividades foi realizado por meio de material fotográfico e audiovisual, coletado ao longo das visitas das escolas ao Parque das Ciências, além da observação direta da pesquisadora durante os encontros. Esse material subsidiou a sistematização das informações apresentadas neste relato, incluindo a caracterização do público atendido, a rotina de atividades e as impressões da pesquisadora sobre o desenvolvimento do projeto.

Resultados e Discussões

A reconfiguração do ambiente de pesquisa, da sala de aula para o espaço de divulgação científica do Parque das Ciências, deslocou o projeto para uma zona de interseção entre extensão e ensino: mantendo-se vinculado à proposta de alfabetização científica que o originou, o trabalho passou a se realizar por meio de ações de caráter extensionista, voltadas ao atendimento direto de escolas públicas e privadas visitantes. É nesse contexto híbrido que se situam os resultados discutidos a seguir, os quais dizem respeito, sobretudo, ao próprio processo de divulgação científica vivenciado, e não a dados de aprendizagem mensurados formalmente.

Ao longo de aproximadamente seis meses de atividades, realizadas na frequência de dois encontros semanais, estima-se um total de cerca de 48 encontros na Sala de Atividades Práticas do Parque das Ciências. Em cada encontro, eram recebidas em média duas a três escolas públicas e privadas, o que totaliza uma estimativa de aproximadamente 120 atendimentos a turmas escolares ao longo do período. Considerando grupos de cerca de vinte e cinco estudantes, organizados em torno de quatro grupos por dia de atividade, estima-se que o projeto tenha alcançado diretamente um público de aproximadamente 4.800 estudantes da educação básica. Esses números, ainda que aproximados, dimensionam o alcance do trabalho desenvolvido e evidenciam seu potencial como ação de extensão universitária associada à pesquisa em ensino de ciências.

Do ponto de vista qualitativo, um dos aspectos mais evidentes observados ao longo dos encontros foi o encantamento e o entusiasmo manifestados pelos estudantes diante dos experimentos apresentados, como a reação do vulcão, o teste de chamas, a combustão de permanganato de potássio com glicerina, o teste de pH, entre outros. Esse engajamento espontâneo dialoga com a literatura sobre divulgação e ensino não formal de ciências, que aponta a experimentação mão-na-massa (hands-on) como estratégia eficaz para despertar o interesse científico e aproximar conceitos abstratos do cotidiano dos estudantes, corroborando os pressupostos da TFPAMC de Galperin quanto à importância de ações orientadoras concretas na formação de conceitos.

Como resultado paralelo e secundário a esse processo, cabe destacar as impressões da própria pesquisadora sobre a experiência. A vivência sistemática das atividades de divulgação científica no Parque das Ciências favoreceu um exercício de síntese e reflexão sobre a própria prática, contribuindo diretamente para sua formação acadêmica. O maior impacto percebido foi a mudança na forma como a pesquisadora passou a compreender o ensino de ciências na prática, aproximando a fundamentação teórica do projeto de sua aplicação em contexto real de extensão.

Conclusão

A experiência relatada evidencia o potencial da experiência didático-formativa desenvolvida como estratégia complementar aos processos de alfabetização científica em projetos de Iniciação Científica. A reconfiguração do ambiente de pesquisa para o Parque das Ciências, embora não planejada inicialmente, revelou-se uma oportunidade formativa relevante, tanto para os estudantes das escolas visitantes, visivelmente engajados e encantados pelos experimentos, quanto para a própria pesquisadora, que teve sua percepção sobre o ensino de ciências ressignificada ao longo do processo.

Conclui-se que iniciativas dessa natureza contribuem diretamente para o alcance do ODS 4 – Educação de Qualidade, ao aproximar a ciência de públicos escolares diversos de forma lúdica e acessível, e reforçam a importância de espaços de divulgação científica como o Parque das Ciências na formação de pesquisadoras e pesquisadores em início de carreira. Como desdobramento futuro, aponta-se a relevância de sistematizar de forma mais estruturada o registro dessas experiências, de modo a subsidiar análises mais aprofundadas sobre seus impactos tanto no público escolar quanto na formação discente.

Referências

GALPERIN, P. Ya. A formação das ações mentais e dos conceitos. 2001.

TALÍZINA, N. F. A teoria da formação por etapas das ações mentais. 2009.

NÚÑEZ, I. B.; RAMALHO, B. L. A formação de habilidades gerais no contexto escolar. In: Galperin e a Teoria da Formação por Etapas das Ações Mentais. Campinas: Mercado de Letras, 2016.

VIGOTSKY, L. S. A formação social da mente. 1989.

LEONTIEV, A. N. O desenvolvimento do psiquismo. 1989.

Anexos



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas

CÓDIGO: HS1720

AUTOR: KAIO MURILO SALES DE LIMA

ORIENTADOR: GISELLE COSTA DE SOUSA

TÍTULO: Repositório interativo de temas e obras ligados às Alianças entre HM e TD: Site de linha do tempo e/ou outras tecnologias com aproximação à Educação Matemática Inclusiva

Resumo

Esse trabalho apresenta resultados de uma pesquisa de IC desenvolvida na UFRN cuja finalidade tem sido o fomento de Aliança(s) entre História da Matemática (HM) e Tecnologias Digitais (TD) por intermédio de uma Linha do Tempo, intitulada por "Linha do Tempo - Matemáticos e Obras", fundamentando-se em pesquisadores que tratam do uso da HM no ensino, das TD e da Educação Matemática, além da(s) Aliança(s) entre HM e TD. Adotou-se metodologia de abordagem qualitativa com procedimentos bibliográficos, buscando reunir e organizar informações relacionadas a estudiosos da Matemática, contemplando dados como nomes e imagem associada ao estudioso, períodos históricos de atuação, títulos de obras vinculadas aos temas investigados, além de links para acesso a suas produções e áudios que disponibilizam um resumo dessas informações em formato de podcast, ampliando as possibilidades de acesso aos conteúdos. Como resultado foi desenvolvida e ampliada uma linha do tempo interativa que organiza, constantemente, em um ambiente digital, tais informações para consulta dos usuários. Ao integrar diferentes mídias e recursos digitais, o material favorece a navegação, mais acessível, pelos períodos históricos e pelas produções matemáticas, constituindo um recurso que contribui para produção de práticas e pesquisas de Educação Matemática, em particular, que aliam HM e TD ao contemplar diferentes formas de interação e apropriação do conhecimento.

Palavras-chave: Linha do tempo; História da Matemática; Tecnologias Digitais; Aliança.

TITLE: Interactive repository of themes and works related to the intersection of the HM and DT: a timeline website and/or other technologies aligned with Inclusive Mathematics Education.

Abstract

This paper presents the results of an undergraduate research project conducted at UFRN, aimed at fostering an alliance between the History of Mathematics (HM) and Digital

Technologies (DT) through a timeline titled "Timeline – Mathematicians and Works." The project is grounded in the work of researchers focusing on the use of the History of Mathematics in teaching, Digital Technologies, and Mathematics Education, as well as the intersection of HM and DT. A qualitative methodological approach involving bibliographic research was adopted to gather and organize information on mathematicians. This included data such as names, associated images, active historical periods, and titles of works related to the topics under investigation, alongside links to their publications and audio summaries (podcasts) to broaden access to the content. The project resulted in the development and expansion of an interactive timeline that continuously organizes this information in a digital environment for user consultation. By integrating various media and digital resources, the material facilitates accessible navigation through historical periods and mathematical works. It serves as a resource that contributes to Mathematics Education practices and research—specifically those combining HM and DT—by accommodating diverse forms of interaction and knowledge acquisition.

Keywords: Timeline; History of Mathematics; Digital Technologies; Alliance(s);

Introdução

As pesquisas no campo da Educação Matemática vêm se consolidando e diversificando ao longo dos ultimos anos, com diferentes referenciais teóricos, tendências pedagógicas, abordagens metodológicas e recursos didáticos voltados para a melhoria dos processos de ensino e aprendizagem de Matemática. Esse movimento tem possibilitado o surgimento de novas perspectivas de investigação que buscam compreender, os contextos socioculturais e as práticas educativas desenvolvidas em sala de aula. Além disso, a Aliança entre História da Matemática (HM) e Tecnologias Digitais (TD) possibilita conexões diversas entre essas duas tendências em Educação Matemática com outras tendências, a exemplo da Educação Matemática Inclusiva (EMI), de modo a compor novas Alianças em prol da pesquisa em Educação Matemática e o ensino de Matemática. Considerando os componentes dessas Alianças, vale ressaltar que a História da Matemática favorece a compreensão da construção histórica dos conceitos matemáticos, evidenciando os contextos, necessidades e desafios que impulsionam seu desenvolvimento. Assim, as TDs ampliam as possibilidades de exploração, visualização e interação com os conteúdos matemáticos, oferecendo novos caminhos para a aprendizagem. A aproximação com Educação Matemática Inclusiva pode ocorrer ao procurar favorecer a construção de recursos e práticas pedagógicas mais acessíveis, participativas e sensíveis às diferentes formas de aprender e acessar informações, considerando que ampliam as possibilidades de acesso ao conhecimento matemático e sua história. Nesse sentido, a utilização de tecnologias digitais, como a inserção de áudios na linha do tempo desenvolvida, representa uma tentativa de favorecer diferentes formas de interação com o conteúdo histórico-matemático sistematizado na linha, de modo que esse está disponível no formato de texto, imagem, links e ainda áudios, oferecendo alternativas variadas de acesso à informação e contribuindo para reflexões sobre recursos e práticas pedagógicas, bem como, sobre a produção de pesquisas mais acessíveis e inclusivas.

Considerando os aspectos mencionados, o presente artigo tem como propósito apresentar resultados decorrentes do plano de trabalho de Iniciação Científica: Repositório interativo

de temas e obras ligados às Alianças entre HM e TD: Site de linha do tempo e/ou outras tecnologias com aproximação à Educação Matemática Inclusiva. Essa investigação é vinculada ao projeto de pesquisa Conexões potenciais entre História da Matemática e TDIC: Aporte para fomento de atividades-históricas-com-tecnologias (PROPESQ/UFRN) que visa estudar Aliança(s) entre HM e TD. Na IC supracitada tem-se como objetivo principal a sistematização e ampliação de um repositório digital de estudiosos matemáticos e suas produções, intitulado como "Linha do Tempo - Matemáticos e Obras'', com imagens, textos, obras e áudios sobre personagens, na perspectiva das Alianças entre HM e TD.

Assim, partimos de estudos já realizados, como de Miguel e Miorim (2019) que examinam a importância da História da Matemática no dia a dia escolar, bem como Borba e Penteado (2019) que exploram os usos das Tecnologias digitais nos processos de formação docente. Além disso, Sousa e Gomes (2020) defendem o uso de tecnologias digitais como suporte para o desenvolvimento de atividades com enfoque histórico no ensino de Matemática identificando elementos relevantes para a construção de propostas que favoreçam a interlocução entre HM e TD por meio da IM. Similarmente Sousa (2020, 2024) aponta parâmetros para produção de trabalhos com Aliança(s) entre HM e TD, bem como Sousa, Gomes e Santos (2025) consideram que essas Alianças podem se constituir a partir da conexão entre HM e TD com outras tendências, para além da Investigação Matemática tendo passos para elaboração que utilizam tanto as atividades-histórica-com-tecnologias quanto a investigação-histórica-com-tecnologias. na versão atual da IC o enfoque se deu na retroalimentação da Linha do Tempo.

Metodologia

A pesquisa caracteriza-se como qualitativa de procedimentos bibliográficos e documental, fundamentando-se na utilização e apreciação de dados oriundos de fontes já existentes, previamente elaboradas e analisadas por outros pesquisadores a exemplo de livros, artigos e enciclopédias, conforme destaca Severino (2013). Essa abordagem possibilitou a reunião e sistematização de informações relevantes como dados biográficos, trechos de publicações contendo informação sobre estudiosos e sua produção, imagens associadas, entre outras informações. Tais dados buscam o desenvolvimento do estudo, a partir de publicações relacionadas a conteúdos inicialmente de natureza geométrica, mas também ampliando para outros campos de conhecimento associados a Matemática e sua interseção com outras Ciências. Assim, o levantamento realizado buscou contribuir para o fortalecimento de investigações associadas às Alianças entre HM e TD, favorecendo a construção de diálogos entre essas vertentes e outras tendências no contexto da Educação Matemática, a exemplo da Educação Matemática Inclusiva. Para tanto, foram adotados procedimentos articulados aos referenciais que estão fundamentando a pesquisa de modo que, inicialmente foi realizada a seleção dos estudiosos da Matemática, levando em consideração sua relação com a Geometria e a Álgebra, assim como sua inserção nos diferentes períodos históricos, em consonância com a perspectiva de compreensão histórica do conhecimento matemático discutida por Saito (2015) e Miguel e Miorim (2019). Paralelamente, a pesquisa caracteriza-se como procedimento documental, conforme a concepção apresentada por Arantes (2025), que compreende a utilização de documentos como fontes de investigação, exigindo

procedimentos sistemáticos de seleção, contextualização, tratamento e análise crítica. Nesse contexto, foram consultados documentos históricos e materiais digitalizados, incluindo obras de estudiosos da Matemática em acervos digitais como também em sites de bibliotecas e museus, a exemplo da Biblioteca Digital Mundial, Internet Archive, MacTutor e SciELO. A coleta dessas informações ocorreu durante todo o plano de trabalho, isto é, no período de setembro de 2025 a agosto de 2026. Ela foi acompanhada de um processo de verificação e confrontação entre diferentes fontes (versões das obras, quando possível), visando assegurar a confiabilidade do que é incorporado no repositório, de modo a tratar e organizar os dados para depois disponibilizá-los na linha do tempo. As informações coletadas foram posteriormente organizadas em uma planilha eletrônica de controle, contendo campos destinados ao registro dos nomes dos estudiosos, períodos históricos, obras, imagens, fontes de acesso ao documento e recursos de áudio. Essa sistematização possibilitou o acompanhamento das informações e a organização dos materiais que comporiam o repositório, em uma perspectiva de planejamento e sistematização da pesquisa científica Severino (2013). Esse processo consistiu, primeiramente, na localização e seleção dos materiais encontrados acerca dos estudiosos em diferentes acervos digitais, em seguida, os materiais que eram considerados pertinentes eram baixados e organizados em uma pasta no Google Drive, para manter reunidas as fontes utilizadas durante a construção do repositório. As informações selecionadas foram tratadas (as informações sobre os estudiosos e suas obras foram confrontadas entre diferentes fontes, observando-se a correspondência de dados como nomes, períodos de atuação, obras, contribuições e contexto histórico. Quando eram identificadas informações divergentes ou incompletas, buscavam-se outras fontes para complementar ou verificar os dados antes de sua utilização) e sistematizadas para sua utilização na linha do tempo, incluindo a elaboração e revisão dos textos, a organização dos links para acesso às fontes e obras, a seleção das imagens e a associação dos recursos de áudio aos respectivos estudiosos. Desse modo, o procedimento não se restringiu à localização das informações, mas envolveu também sua seleção, verificação, organização e tratamento, possibilitando a constituição e a atualização dos conteúdos disponibilizados na linha do tempo digital. O processo de coleta e organização de dados,sua sistematização em resultados apoia-se nos fundamentos das Alianças e segue a metodologia posta buscando elaborar e fomentar a construção da linha do tempo interativa, para tanto, como já mencionado, utilizou-se a plataforma Timetoast Timelines (https://www.timetoast.com/). A escolha dessa plataforma foi feita por permitir organização cronológica, inserção de imagens, hiperlinks, favorecendo a construção de um ambiente interativo compatível com os objetivos do projeto. Essa integração entre diferentes recursos digitais fundamenta-se na Tecnologias Digitais como possibilidades de produção, organização e circulação do conhecimento, conforme Borba; Penteado (2019); Kenski (2012), bem como da Aliança entre HM e TD defendida por Sousa (2020). Os dados que alimentaram tal plataforma foram inseridos no formato de texto (resumo de biografia), imagem (do matemático/estudioso), link de acesso à obra e áudios (que disponibiliza a informação textual em outra mídia). Todas essas informações são advindas dos procedimentos bibliográficos e documentais, já mencionados. No caso do último formato, vale ressaltar que a produção de áudios descritivos relacionados aos elementos da linha do tempo foi feita por meio da plataforma Spotify for Podcasters (lhttps://open.spotify.com/intl-pt). A incorporação de recursos sonoros contribui para a ampliação da acessibilidade das informações, especialmente para estudantes com deficiência visual. Nesse sentido, os áudios produzidos foram integrados à linha. Os áudios, os textos, as imagens e os links os quais condizem com defesa de diferentes

formas de representação e acesso aos conhecimentos (Cast 2024). Visando acompanhar e organizar de maneira sistematica do processo.

Resultados e Discussões

Foram revistos e reformulados 14 estudiosos e textos que já estavam previamente disponíveis no repositório digital “Linha do Tempo - Matemáticos e Obras”, com base nos princípios da historiografia atualizada. A seleção para edição destes estudiosos buscou obedecer a complementação de materiais (imagem, obra e áudio) que antes não haviam sido inseridos, bem como o rebuscamento dos textos. Como dito, o refinamento das informações fundamentou-se em uma aproximação com a historiografia atualizada, priorizando a contextualização histórica das contribuições dos matemáticos em detrimento de descrições exclusivamente biográficas acerca dos estudiosos. Um exemplo de informação revista na linha é o caso do estudioso Karl Georg Christian von Staudt, cuja informação estava descrita como: “Suas obras são acerca da geometria projetiva. Nelas, Staudt discute sobre a base da geometria projetiva e pontos imaginários” e com os links para serem copiados para dar acesso às suas obras. Após a edição e refinamento dos dados a seu respeito, seu texto ficou: “Foi um matemático alemão que realizou importantes estudos sobre a geometria projetiva. Suas pesquisas buscaram fundamentar essa área de forma independente de medidas e construções métricas, além de introduzirem o tratamento sistemático dos pontos imaginários, contribuindo para o desenvolvimento da geometria no século XIX.” e com links que, ao serem clicados, dão acesso à obra. Quanto às novas informações, salientamos que foram inseridos 55 novos estudiosos com seus respectivos textos, 59 novas imagens, 19 novas obras e 32 novos áudios. Um exemplo de um novo estudioso inserido está na Figura 2. Uma justificativa de sua inserção é que ele se trata de um estudioso brasileiro.

Para a inserção dos novos estudiosos buscou-se obedecer aos critérios de homogeneidade, de modo que, antes da inserção houve uma pesquisa e catalogação em que buscou-se obedecer a tais critérios. Para isso, entre agosto de 2026 a setembro de 2026, realizou-se um levantamento e a catalogação dos estudiosos já presentes no repositório, identificando a distribuição por períodos históricos e áreas da Matemática. A partir desse diagnóstico, foram selecionados novos estudiosos para suprir as lacunas identificadas e ampliar o acervo de maneira equilibrada para visualizar onde deveria ser concentrado o maior número de novas implementações. Além da ampliação quantitativa do repositório, a produção dos áudios constituiu um dos principais avanços desta etapa da pesquisa, já que na pesquisa supracitada, foi identificado que era o formato de acesso à informação menos completo da linha. De fato, a pesquisa mostrou que até o plano anterior se tinha 145 estudiosos, 64 imagens e 12 áudios. Como dito, cada podcast foi elaborado a partir dos textos revisados e incorporado à Linha do Tempo, oferecendo ao usuário uma maneira alternativa de acesso às informações sobre os estudiosos e suas obras, História da Matemática. Embora o projeto não tenha como foco o desenvolvimento de uma tecnologia assistiva, a disponibilização de conteúdos em formato sonoro representa uma aproximação com a Educação Matemática Inclusiva ao diversificar as formas de interação com o conhecimento histórico-matemático e ampliar as possibilidades de acesso aos conteúdos para diferentes perfis de usuários.

Em suma, a ampliação e reformulação quantitativa do acervo da linha do tempo pode observada na Figura 3.

Para além do incremento quantitativo, vale ressaltar que ocorreu uma ampliação qualitativa a partir do refinamento das informações mediante uma aproximação da historiografia atualizada e referencial de pesquisa histórica que orienta confrontar diferentes fontes para sistematizar informações, além de levar em consideração o contexto de sua produção.

Como resultado da pesquisa também foram feitas algumas apresentações e realizadas algumas publicações, como por exemplo, participação e apresentação da pesquisa na Semana da Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Norte,em novembro de 2025, com o trabalho "Repositório interativo de temas e obras ligados às Alianças entre História da Matemática e Tecnologias Digitais: Site de linha do tempo e/ou outras tecnologias com aproximação à Educação Matemática Inclusiva", bem como de apresentar a pesquisa no evento Recepção de Calouros Matemática Família, em março de 2026, promovido pelo Centro Acadêmico de Matemática da UFRN para os ingressantes no curso de Matemática, como também a apresentação no 4º Congresso Internacional de História da Ciência no Ensino, em novembro, com publicação do trabalho também na revista História da Ciência e Ensino construindo interfaces, e ainda a apresentação de comunicação oral no 10 º Encontro Luso Brasileiro de História da Matemática, em agosto em Belém-PA. Além disso, o bolsista participou da Oficina para uso do Zotero, no grupo de estudos da Professora Giselle, ministrada pela estudante de doutorado e co-orientadora desta pesquisa Anna Beatriz de Andrade Lima a qual proporcionou aprendizado sobre ferramentas de gerenciamento de referências bibliográficas de modo a poder ser usada durante a realização de um levantamento bibliográfico. Frente aos resultados apresentados, passamos a tecer conclusões do estudo no próximo tópico deste artigo.

Conclusão

O projeto de Iniciação Científica teve como propósito aprofundar, consolidar e fomentar Alianças entre História da Matemática (HM) e Tecnologias Digitais (TD), por meio do desenvolvimento e da ampliação de um repositório digital interativo intitulado Linha do Tempo – Matemáticos e Obras. Ao longo da investigação foram realizados avanços importantes na estruturação desse ambiente digital, no âmbito quantitativo e qualitativo, concebido para reunir e organizar informações sobre matemáticos/estudiosos e suas produções ao longo da história. A ferramenta busca não apenas apresentar dados biográficos e bibliográficos, mas também favorecer a visualização histórica das contribuições desses estudiosos em diferentes formatos de acesso ao material. Ademais, foram incorporados recursos voltados à acessibilidade, como elementos sonoros a exemplo de Podcasts, ampliando as possibilidades de interação e de acesso ao conteúdo disponibilizado. Como dito anteriormente, até o momento, os resultados da pesquisa foram divulgados em artigos, resumos expandidos e apresentações em eventos acadêmicos, mostrando, então, as potencialidades que o repositório traz para as Alianças entre HM e TD.
Além dos resultados relacionados à ampliação e ao aprimoramento do repositório digital, a participação no projeto proporcionou importantes experiências formativas ao bolsista de Iniciação Científica. Durante o desenvolvimento das atividades, foram aprofundados

conhecimentos sobre História da Matemática, Tecnologias Digitais e Educação Matemática, bem como sobre os procedimentos inerentes à pesquisa acadêmica, a exemplo da oficina do Zootero. A atuação no processo de levantamento bibliográfico e documental, seleção de fontes, revisão e reescrita de textos possibilitou o desenvolvimento de competências relacionadas à análise crítica de materiais científicos e à produção de textos acadêmicos. Da mesma forma, a elaboração de podcasts e a organização das informações no ambiente digital contribuíram para a ampliação das habilidades no uso de tecnologias voltadas à divulgação e à democratização do conhecimento.

Outra experiência significativa esteve relacionada à participação em eventos científicos, apresentações de trabalhos e produção de publicações acadêmicas. Essas atividades permitiram ao bolsista vivenciar diferentes etapas da comunicação científica, desde a sistematização dos resultados da pesquisa, em relatórios textuais como artigos, até sua socialização junto à comunidade acadêmica. Tais experiências favoreceram o desenvolvimento da autonomia intelectual, da capacidade de argumentação e do aprimoramento da formação como futuro pesquisador e professor de Matemática. Embora o repositório reúna um número significativo de estudiosos, sua ampliação permanece em desenvolvimento, de forma que ainda há muito a ser incorporado. Do mesmo modo, a produção de materiais sonoros e a inserção de obras ainda ocorre de forma gradual.

Referências

CAST (2024). CAST Universal Design for Learning Guidelines version 3.0. Retrieved from https://udlguidelines.cast.org.

COSTA, Allyson Emanuel Januário da; SOUSA, Giselle Costa de. Investigando a conjunção entre história da matemática e tecnologias de informação e comunicação, por meio de um levantamento bibliográfico em eventos internacionais de educação matemática. Boletim Cearense de Educação e História da Matemática, Fortaleza, v. 4, n. 11, p. 6-21, 2017. Disponível em:https://revistas.uece.br/index.php/BOCEHM/article/view/37. Acesso em: 27 jun. 2026.

BORBA, Marcelo de Carvalho; PENTEADO, Miriam Godoy. Informática e educação matemática. 6. ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2019.

KOSSOY, Boris. Fotografia & história. 5. ed. São Paulo: Ateliê Editorial, 2014.

MENDES, Iran Abreu. O uso da história no ensino de matemática: reflexões teóricas e experimentais. Belém: EDUEPA, 2009.

MIGUEL, Antonio; MIORIM, Maria Ângela. História na educação matemática: propostas e desafios. 2. ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2019.

SAITO, Fumikazu. História da matemática e suas (re)construções contextuais. São Paulo: Livraria da Física, 2015.

SEVERINO, Antônio Joaquim. Metodologia do trabalho científico. 23. ed. São Paulo: Cortez, 2013.

SOUSA, Giselle Costa de. Aliança entre História da Matemática e Tecnologias via Investigação Matemática: reflexões e práticas. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2020.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3

CÓDIGO: OU0929

AUTOR: FLORESTAN NUNES

COAUTOR: JOÃO PAULO FERREIRA DA SILVA

COAUTOR: ILCA JUSSARA DOS SANTOS CRUZ

ORIENTADOR: HELENICE VITAL

TÍTULO: Avaliação de Geohazards no talude continental adjacente a Lagoa de Guaraíras - RN

Resumo

Este trabalho, desenvolvido na Rede Amazônia Azul RN (UFRN) e integrado ao projeto SeabedMap (FINEP/MCTI), mapeia em detalhe o talude continental adjacente à Lagoa de Guaraíras (RN), na transição tectônica e estrutural entre as bacias Potiguar e Pernambuco-Paraíba. A área possui relevância estratégica pela carência histórica de dados batimétricos de alta resolução e pela propensão a riscos geológicos (geohazards) que ameaçam ecossistemas e infraestruturas marinhas. A metodologia compreendeu revisão bibliográfica e aquisição de dados hidroacústicos de alta resolução (junho/julho de 2024) a bordo do NPqHo Vital de Oliveira (H39), utilizando o ecobatímetro multifeixe Kongsberg EM122 (12 kHz). O processamento dos dados brutos (RAW) no software CARIS HIPS & SIPS (v. 12.1) aplicou correções de atitude, maré e velocidade do som (SVP), além de remoção manual e estatística de ruídos (outliers). Os resultados geraram um Modelo Digital de Terreno (MDT) de alta fidelidade espacial e métrica, revelando zonas de declividade crítica e indícios de instabilidade gravitacional e sedimentar ativa na encosta. O estudo fornece subsídios indispensáveis para o planejamento espacial, gestão de riscos e integridade de infraestruturas de energia e telecomunicações na "Amazônia Azul", além de consolidar dados da Margem Continental Brasileira e capacitar recursos humanos.

Palavras-chave: Mapeamento Hidroacústico; CARIS HIPS&SIPS; Geohazards; Amazônia Azul

TITLE: Geohazards Assessment on the Continental Slope Adjacent to the Guaraíras Lagoon - RN

Abstract

This study, developed by the Rede Amazônia Azul RN (UFRN) and integrated into the SeabedMap (FINEP/MCTI) project, maps in detail the continental slope adjacent to the Guaraíras Lagoon (RN), in the tectonic transition between the Potiguar and Pernambuco-Paraíba basins. The area holds high strategic relevance due to a lack of high-resolution bathymetric data and its susceptibility to geological hazards (geohazards) threatening sensitive ecosystems and marine infrastructure. The methodology comprised a literature review and high-resolution hydroacoustic data acquisition (June/July 2024) aboard the NPqHo Vital de Oliveira (H39) using the Kongsberg EM122 (12 kHz) multibeam echosounder. Raw data (RAW) were processed in CARIS HIPS & SIPS (v. 12.1) applying attitude, tide, and sound velocity (SVP) corrections, followed by manual and statistical outlier removal. The results generated a high-fidelity Digital Terrain Model (DTM), revealing critical slope zones and evidence of active gravitational and sedimentary instability on the continental slope. The study contributes directly to building a robust geological-geophysical database for the Brazilian Continental Margin, providing essential support for spatial planning, hazard management, and the safety of heavy energy and telecommunications infrastructure in the "Blue Amazon", while also strengthening academic training at the institution.

Keywords: Hydroacoustic Mapping; CARIS HIPS & SIPS ; Geohazards; Blue Amazon

Introdução

A Margem Equatorial e a Margem Oriental Brasileira representam porções marinhas de extrema relevância estratégica, abrigando ecossistemas sensíveis e um vasto potencial energético sob o conceito da Amazônia Azult;. Esta pesquisa, desenvolvida no âmbito da Rede Amazônia Azul RN (UFRN) e do projeto SeabedMap (FINEP/MCTI), foca no mapeamento do talude continental adjacente à Lagoa de Guaraíras (RN). Geologicamente, esta área situa-se na transição estrutural para a Bacia Pernambuco-Paraíba, uma das fronteiras exploratórias menos conhecidas do país, mas que possui grande importância na abertura do Atlântico Sul e expressivo apelo para a prospecção de recursos em águas profundas. O presente trabalho de Iniciação Científica tem como objetivo geral mapear, em escala de detalhe, o talude continental adjacente à Lagoa de Guaraíras (RN). Para a consecução dessa meta, foram traçados os seguintes objetivos específicos no plano de trabalho aprovado:

1) Processamento de dados hidroacústicos;

2) Embarques em navios de pesquisa;

3) Treinamento em softwares específicos, tais como CARIS, SonarWiz, Hypack e QPS;

4) Análise, integração e divulgação dos resultados.

Essas análises são fundamentais para identificar feições de instabilidade gravitacional (como deslizamentos) e mapear zonas de risco geológico (geohazards), subsidiando o planejamento seguro de cabos submarinos, plataformas petrolíferas e parques eólicos

offshore. Além do caráter científico, o trabalho apoia políticas públicas de defesa, soberania e aproveitamento sustentável do território marítimo nacional. A pesquisa conecta-se a importantes agendas globais e nacionais, como a Década dos Oceanos (2021-2030), o projeto Seabed 2030, os programas ProAmazônia Azul (CIRM) e Recursos do Mar (CAPES), além de colaborar diretamente com o ODS 14 (Vida na Água) da Agenda ONU.

Metodologia

A pesquisa foi estruturada em quatro etapas interdependentes, conforme sistematizado no fluxograma metodológico (Figura 01).

Figura 01: Fluxograma de Metodologia do Trabalho

Fonte: Autoria própria

1. Atividades de Gabinete (Revisão Bibliográfica): Consistiu no levantamento e revisão crítica da literatura científica e de relatórios técnicos sobre a fisiografia de taludes continentais, processos sedimentares gravitacionais, como correntes de turbidez e escorregamentos de massa, geohazards e técnicas de mapeamento hidroacústico. As buscas foram realizadas em bases como o Portal de Periódicos CAPES, a Biblioteca Central da UFRN, publicações do Serviço Geológico do Brasil (SGB/CPRM) e diretrizes da International Hydrographic Organization (IHO).

2. Atividades de Campo (Aquisição de Dados): Os dados acústicos foram adquiridos durante campanha oceanográfica realizada em junho e julho de 2024, a bordo do Navio de Pesquisa Hidroceanográfico Vital de Oliveira (H39), em cooperação entre a Marinha do Brasil (MB), o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), a Petrobras e o Serviço Geológico do Brasil. O mapeamento batimétrico de alta resolução do talude continental superior foi realizado com o ecobatímetro multifeixe Kongsberg EM122, operando a 12 kHz.

3. Atividades de Laboratório (Processamento de Dados): Desenvolvida no Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental (GGEMMA – DG/PPGG/UFRN), esta etapa envolveu o processamento dos dados acústicos brutos (formato RAW) no software CARIS HIPS & SIPS, versão 12.1. O procedimento incluiu a conversão para o formato .hips, correção de erros sistemáticos, controle de qualidade, filtragem estatística de ruídos e outliers e interpolação para geração do Modelo Digital de Terreno (MDT), em formato raster GeoTIFF, e da matriz de pontos XYZ.

4. Análise, Integração e Interpretação de Dados: O MDT foi integrado aos Sistemas de Informação Geográfica (SIG), utilizando ArcGIS e QGIS, para elaboração de mapas de relevo sombreado (hillshade), declividade (slope) e orientação de vertentes (aspect). No software Fledermaus, foram elaborados perfis topo-batimétricos transversais e modelos tridimensionais (3D) para obtenção de parâmetros morfométricos dos cânions e tributários, incluindo largura de topo e base, profundidade do talvegue, amplitude vertical, declividade das paredes e índices de sinuosidade. As feições foram posteriormente classificadas com base em critérios taxonômicos da literatura geológica

marinha. O fluxo metodológico seguiu protocolos de aquisição e processamento de dados batimétricos, conforme Silva, Ferreira e Vital (2022), visando à reprodutibilidade dos resultados e à compatibilidade com bases de referência nacionais.

Processamento dos dados batimétricos

O processamento dos dados batimétricos foi realizado integralmente no software CARIS HIPS & SIPS (versão 12.1), seguindo o roteiro e os padrões metodológicos adotados pelo GGEMMA/UFRN. O fluxo de processamento (Figura 02) foi dividido em três etapas: pré-processamento, processamento e geração dos produtos finais.

Figura 02: Fluxograma do processamento dos dados

Fonte: Autoria própria

Pré-processamento

Inicialmente, os arquivos de navegação foram organizados em estrutura de diretórios padronizada. Em seguida, foi realizada a criação do Vessel File, com a configuração tridimensional da embarcação, incluindo suas dimensões, posições das antenas GNSS, sensores de atitude (pitch, roll e yaw), heave e transdutores do Kongsberg EM122. Os offsets lineares e angulares foram definidos em relação ao centro de referência da embarcação.

Os arquivos brutos adquiridos durante a campanha, em formato RAW, foram importados e convertidos para o formato nativo de processamento do CARIS (.hips), gerando as linhas de navegação (tracklines).

Processamento

Nesta etapa foram aplicadas correções físicas, geométricas e estatísticas. A correção de atitude e navegação consistiu na integração e sincronização dos dados de posicionamento e dos movimentos da embarcação registrados pelos sensores inerciais.

O Perfil de Velocidade do Som (SVP – Sound Velocity Profile) foi aplicado para corrigir a refração dos feixes acústicos decorrente das variações da velocidade do som na coluna d'água.

A redução tidal (maré) utilizou dados de maré local para compensar as variações do nível da água em relação ao datum vertical adotado.

Na etapa de fusão de dados (Merge), o CARIS integrou as correções de navegação, atitude, velocidade do som e maré, determinando a posição tridimensional definitiva de cada ponto de sondagem.

Em seguida, foi realizada a geração de superfícies e controle de qualidade, com interpolação dos pontos georreferenciados para geração de grades batimétricas. O controle envolveu inspeção visual e análises estatísticas para identificação e remoção de ruídos, outliers e inconsistências entre linhas de navegação adjacentes.

O processamento de retroespalhamento (backscatter) envolveu a calibração das respostas dos feixes para uniformização da energia acústica recebida. Os mapas de backscatter foram utilizados para auxiliar na interpretação da textura superficial e na caracterização lito-sedimentar do fundo marinho (BASTOS; SILVA, 2010).

Produtos finais

Após a validação e remoção dos ruídos, os dados foram exportados para formatos compatíveis com SIG, incluindo:

Modelo Digital de Terreno (MDT): raster GeoTIFF com resolução espacial adequada à análise geomorfológica;

Matriz de pontos batimétricos: arquivo XYZ (ASCII) para análises e modelagem detalhada;

Linhas de navegação (Tracklines): shapefile (.shp) contendo o trajeto da embarcação durante a aquisição;

Gradiente de declividade (Slope): raster derivado do MDT;

Curvas de nível (Isóbatas): vetores derivados das profundidades processadas para cartografia temática;

Limite de cobertura (Boundary): polígono delimitando a área efetivamente processada, reduzindo artefatos e distorções nas bordas da superfície (GUÉRIOT et al., 2000)

Resultados e Discussões

Durante o período de vigência da bolsa, foram executadas de forma integrada as etapas de levantamento de dados, revisão bibliográfica e processamento hidroacústico. A aquisição de dados de alta resolução espacial ocorreu nos meses de junho e julho de 2024, a bordo do Navio de Pesquisa Hidroceanográfico "Vital de Oliveira" (H39), utilizando o sistema de ecobatímetro multifeixe Kongsberg EM122 operando na frequência de 12 kHz. O setor mapeado compreendeu a plataforma continental externa, a quebra da plataforma (shelf break) e o talude continental superior do Rio Grande do Norte, englobando a zona de transição tectônica entre os limites das bacias Potiguar e Pernambuco-Paraíba. A revisão da literatura científica e de relatórios técnicos evidenciou que esta bacia se destaca como uma das fronteiras exploratórias menos conhecidas da margem leste brasileira, confirmando a carência de investigações detalhadas e a necessidade do desenvolvimento científico nesta área estratégica profunda. Os dados batimétricos brutos (formato RAW) foram convertidos e tratados no software CARIS HIP &SIPS (versão 12.1). Este fluxo operacional englobou a aplicação de correções geométricas e o controle de qualidade analítico, realizando-se a identificação e a remoção manual e estatística de valores atípicos (outliers) e ruídos para a geração do Modelo Digital de Terreno (MDT) (Figura 03) final de alta fidelidade espacial.

Figura 03 Modelo digital de Terreno (MDT)

Fonte: Autoria Própria

O mapeamento de eventuais zonas de declividade crítica e instabilidade gravitacional é de alto valor estratégico para a avaliação de riscos geológicos (geohazards). Essa caracterização fornece subsídios fundamentais para planejar e garantir a segurança e a integridade de infraestruturas pesadas industriais offshore e de telecomunicações (como cabos submarinos e plataformas de exploração) no território marítimo brasileiro.

Conclusão

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho de Iniciação Científica reforçam a relevância estratégica, científica e socioeconômica do mapeamento batimétrico de alta resolução no talude continental superior adjacente à Lagoa de Guaraíras (Tibau do Sul - RN), na transição tectônica e estrutural para a Bacia Pernambuco-Paraíba. As evidências morfológicas obtidas a partir do processamento de dados revelaram feições associadas a instabilidades sedimentares e processos gravitacionais submarinos ativos, justificando plenamente a necessidade de investigações científicas contínuas nessa porção da margem leste brasileira. Este estudo contribui diretamente para a consolidação de um banco de dados geológico-geofísico robusto para a Margem Continental Brasileira, com aplicação prática imediata na gestão e mitigação de riscos geológicos (geohazards) e no planejamento seguro de empreendimentos industriais e energéticos offshore. Adicionalmente, a pesquisa fortaleceu a capacidade técnica e operacional nacional para a execução de levantamentos oceanográficos de alta resolução e desempenhou um papel primordial na formação de recursos humanos qualificados no âmbito da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Sob o aspecto metodológico, os procedimentos de processamento adotados no software CARIS HIPS & SIPS provaram-se altamente eficientes na atenuação de ruídos e filtragem de outliers, garantindo a geração de um Modelo Digital de Terreno (MDT) de alta fidelidade métrica. A continuidade desta linha de pesquisa e a ampliação da base de dados hidroacústicos serão fundamentais para viabilizar análises quantitativas futuras mais refinadas sobre o balanço e as taxas de transporte sedimentar profundo para a bacia.

Referências

BASTOS, A. C.; SILVA, T. S. Batimetria multifeixe: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Editora da UFRJ, 2010.

GUÉRIOT, Didier et al. The patch test: a comprehensive calibration tool for multibeam echosounders. In: OCEANS 2000 MTS/IEEE Conference and Exhibition. Conference Proceedings (Cat. No. 00CH37158). IEEE, 2000. p. 1655-1661.

LUTHOR, Xavier. An Introduction to Underwater Acoustics: Principles and Applications. 1ª ed. Spring Verlag, 2002.

MAYER, Larry et al. The Nippon Foundation—GEBCO seabed 2030 project: The quest to see the world's oceans completely mapped by 2030. Geosciences, v. 8, n. 2, p. 63, 2018.

NIPPON FOUNDATION-GEBCO PROJETO SEABED MAP, 2025. Disponível em: https://seabed2030.org/. Acesso em: 20 ago 2025

SILVA, João Paulo Ferreira da; FERREIRA, Thiago Augusto Bezerra; VITAL, Helenice. Manual de processamento de dados batimétricos multifeixe pelo software HIPS and SIPS. Natal: UFRN, 2022.

Anexos



Figura 02: Fluxograma do processamento dos dados



Figura 03 Modelo digital de Terreno (MDT)



Figura 01: Fluxograma de Metodologia do Trabalho

CÓDIGO: OU1122

AUTOR: ILÔNIA KAILLANE COSTA SILVA

ORIENTADOR: HELENICE VITAL

TÍTULO: Mapeamento geológico e geofísico de um cânion adjacente a Baia Formosa – RN

Resumo

Este estudo teve como objetivo geral o apoio ao mapeamento de alta resolução de uma área submersa no talude adjacente ao município de Baía Formosa/RN a partir de técnicas hidroacústicas. E como objetivos específicos o apoio a organização de banco de dados geofísicos já existentes, a participação em embarques em navios hidroceanográficos e o processamento, análise e integração dos dados adquiridos. O levantamento dos dados foi realizado a bordo do Navio de Pesquisa Hidroceanográfico Vital de Oliveira, da Marinha do Brasil e para o processamento foi utilizado o software CARIS HIPS & SIPS 12.0. Os resultados obtidos revelaram a topografia da área estudada, e possibilitaram o entendimento mais realista de suas características e estruturas, com destaque para os cânions submarinos. No contexto da Década dos Oceanos, as análises realizadas ressaltam, assim, a importância do mapeamento para o planejamento de uso do mar, proteção ambiental e a evolução da pesquisa científica avançada, em consonância, principalmente, aos propósitos do ODS 14 - Vida na Água.

Palavras-chave: Batimetria Multifeixe; Geomorfologia; Processamento; Talude.

TITLE: Geological and geophysical mapping of a canyon adjacent to Baía Formosa, Rio Grande do Norte

Abstract

The general objective of this study was to support the high-resolution mapping of a submerged area on the continental slope adjacent to the municipality of Baía Formosa/RN using hydroacoustic techniques. Specific objectives included assisting in the organization of existing geophysical databases, participating in hydro-oceanographic vessel expeditions, and processing, analyzing, and integrating the acquired data. Data collection was conducted aboard the Brazilian Navy's Hydro-oceanographic Research Vessel Vital de Oliveira, and CARIS HIPS & SIPS 12.0 software was used for data processing. The results revealed the topography of the study area and provided a more realistic understanding of its characteristics and structures, particularly the submarine canyons. Within the context of the Ocean Decade, these analyses highlight the importance of

mapping for marine spatial planning, environmental protection, and the advancement of scientific research, aligning primarily with the goals of SDG 14 (Life Below Water).

Keywords: Multibeam Bathymetry; Geomorphology; Processing; Slope.

Introdução

A Margem Equatorial Brasileira (MEB) é uma das áreas oceânicas de grande relevância para o Brasil devido às variadas oportunidades de exploração, do conteúdo de recursos energéticos e minerais, pela necessidade de proteção ambiental e por sua dimensão.

A plataforma continental, em termos geomorfológicos, trata-se de uma zona de transição submersa entre a massa terrestre e o oceano profundo; O talude é a quebra abrupta da plataforma até a elevação continental, que representa uma zona de transição suave entre o talude, recoberta por uma camada de sedimentos, que se estende se adelgaçando até ser confundido com o leito marinho (Machado, 2015). Desta forma, a margem continental (Figura 1) consiste, de maneira geral, nesses três elementos distintos: a plataforma continental, o talude continental e a elevação continental.

A região submersa adjacente ao município de Baía Formosa está localizada na porção oriental da costa do Rio Grande do Norte, e é marcada por feições de instabilidade e fortes declividades. A compreensão dos processos geodinâmicos e sedimentares atuantes na região apresenta uma lacuna devido a ausência de levantamentos de alta resolução na área.

Este estudo está inserido no escopo da Rede Amazônia Azul RN (UFRN) e do projeto SeabedMap - Projeto Sensoriamento, Integração e Análise de Informações no Mapeamento Geológico Marinho (FINEP/MCTI), e teve como objetivo geral o apoio ao mapeamento de uma área submersa no talude adjacente ao município de Baía Formosa/RN a partir de técnicas hidroacústicas (batimetria multifeixe); e como objetivos específicos, o apoio a organização de banco de dados geofísicos já existentes, a participação em embarques em navios hidroceanográficos e o processamento, análise e integração dos dados adquiridos a partir da integração de dados geológicos, sedimentológicos e hidroacústicos. O estudo realizado contribui para a prevenção de riscos geológicos e reforça as iniciativas do SEABED 2030 (Meyer et al, 2018), e tem sua importância destacada ao estar alinhado aos objetivos da Década dos Oceanos 2021-2030 (UNESCO, 2021).

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental (GGEMMA), no âmbito do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), sob orientação da Profa. Dra. Helenice Vital.

Metodologia

A metodologia adotada seguiu protocolos já aplicados no GGEMMA/UFRN (Silva, Ferreira eVital, 2022) (Figura 2), que seguem diretrizes nacionais e internacionais.

As atividades necessárias ao desenvolvimento da pesquisa foram subdivididas em 4 etapas:

1 – Revisão bibliográfica, levantamento e organização de dados pré-existentes:

Inicialmente, foi realizada uma revisão da literatura a partir da leitura de artigos, teses e relatórios existentes sobre o tema e área de estudo (e.g. Almeida et al., 2015, 2018; Gomes e Vital, 2010; Gomes et al., 2011), e da análise e organização de dados pré-existentes. Esta fase buscou subsidiar as informações relevantes para o projeto e auxiliar as decisões estratégicas para a delimitação da área de estudo, baseada em critérios logísticos e científicos. Os dados foram organizados e preparados para posteriores comparações com os dados obtidos em campo.

2 - Atividades de campo:

O trabalho foi viabilizado por meio de levantamentos hidroacústicos. A batimetria multifeixe (Figura 3) é uma técnica acústica na qual um transdutor emite pulsos acústicos em múltiplos feixes e registra os ecos retornados. A partir do tempo de ida e volta do pulso acústico (two-way travel time), da velocidade do som na água e do ângulo de cada feixe, é possível estimar a profundidade e um modelo detalhado do relevo do fundo de corpos d'água (Lurton, 2002).

O levantamento dos dados em campo foi realizado a bordo do Navio de Pesquisa Hidrográfico e Oceanográfico (NPqHo) Vital de Oliveira, pertencente à Marinha do Brasil. Durante o embarque, foi possível acompanhar em tempo real a aquisição dos dados geofísicos, como perfilador de subfundo e batimetria multifeixe (modelo EM 122, fabricado pela Kongsberg).

3 - Processamento de Dados:

Após o retorno das atividades de campo, os dados batimétricos adquiridos foram submetidos à análise com o uso do software CARIS HIPS & SIPS 12.0, no laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental - GGEMMA. De modo geral, essa etapa envolveu a correção do posicionamento, verificação da qualidade dos dados e remoção de ruídos, geração de Modelos Digitais de Terreno (MDTs), perfis da área e mapas temáticos.

A etapa de processamento dos dados adquiridos foi realizada no software CARIS HIPS & SIPS, versão 12.0. Inicialmente foi necessário que os dados recebidos fossem organizados em pastas seguindo a padronização previamente estabelecida (Silva,Ferreira e Vital, 2022) para então, assim, dar início às etapas de processamento mostradas no fluxograma (Figura 4).

Na etapa de pré-processamento, foram utilizados perfis de velocidade do som (SVP) para garantir a aplicação das correções necessárias ao longo das linhas de aquisição. Também foi elaborado o arquivo Vessel com os parâmetros da embarcação e dos sensores utilizados, e isto garante que os dados coletados estejam corretamente associados à posição espacial e geometria do equipamento. A incorporação do modelo de maré possibilita corrigir as variações verticais da superfície do mar durante o momento da aquisição

Com o pré-processamento realizado, deu-se início à etapa de processamento após a importação dos dados brutos e a incorporação dos dados auxiliares de navegação, maré e SVP. Com as correções temporais e espaciais feitas, os dados são georreferenciados a sua posição geográfica e a superfície batimétrica foi criada a partir da interpolação dos pontos em grids, o que possibilita a visualização inicial do relevo da área de estudo. Após a criação da superfície, foi feito o controle de qualidade através da inspeção dos dados e remoção dos ruídos. As superfícies foram comparadas “antes e depois” das filtragens para melhor evidenciar a eliminação de erros e a melhoria da consistência entre as linhas. Utilizando a análise estatística de desvio padrão, foi possível identificar os pontos discrepantes com base nos valores a fim de refinar ainda mais a filtragem dos dados.

Posteriormente, como produtos finais, o processamento dos dados resultaram em conjuntos padronizados adequados para futuras análises e interpretações, o que finalizou a etapa conclusiva do fluxo de trabalho. Foram gerados os mapas batimétricos (Modelos Digitais de Terreno) em formato GeoTIFF, adequados para utilização em Sistemas de Informação Geográfica (SIG). Os pontos batimétricos exportados em formato XYZ (X e Y informando as coordenadas e Z a profundidade) permitiram a utilização em softwares de modelagem tridimensional e de geoprocessamento. As linhas de processamento foram exportadas em formato shapefile para verificar a cobertura espacial da navegação, e ,com o modelo batimétrico, foi possível calcular o gradiente de declividade da geomorfologia submarina e gerar as curvas de nível da área. Nos registros visuais, as imagens comparativas geradas destacam a eficiência da remoção de ruídos e atuam como documentação da etapa de processamento.

4- Integração, Análise e discussão dos dados:

Nesta fase final foram realizadas reuniões periódicas para orientação, análises preliminares e discussões técnicas a fim de desenvolver o processamento mais adequado dos dados. Nesta fase foram elaborados relatórios parciais para o acompanhamento contínuo dos resultados e o relatório final e divulgação científica.

Resultados e Discussões

Foram concluídas as etapas de revisão bibliográfica, da participação nas atividades de campo e do processamento e análise preliminar dos dados de batimetria da região submersa adjacente à Baía Formosa/RN. As pesquisas bibliográficas confirmaram a ausência de dados e informações acerca do talude da área de estudo. Os dados tratados no Caris HIPS & SIPS 12.0 permitiram aplicar as correções necessárias e realizar as filtragens para eliminação dos ruídos existentes. Ao longo do processamento, os dados brutos e filtrados foram comparados para destacar a eliminação dos erros inerentes ao levantamento e os pontos discrepantes que interferiram na qualidade final da superfície batimétrica, a fim de destacar a eficácia do processamento (Figuras 5 e 6).

A análise dos dados processados evidenciou que fazer as correções adequadas e a remoção dos ruídos são passos que conferem confiabilidade aos dados, uma vez que as inconsistências podem gerar interpretações equivocadas acerca do relevo submarino da área.

Os avanços da pesquisa derivados do modelo digital de terreno gerado permitiram quantificar os dados morfométricos da região e desenvolver produtos derivados, como os mapas de aspecto, declividade, curvatura do terreno, perfis batimétricos transversais e longitudinais, além de dados de retroespalhamento acústico (backscatter). Os dados de retroespalhamento acústico auxiliou a diferenciação dos sedimentos do substrato marinho e agregou valor quantitativo para mapear os potenciais habitats bentônicos da área.

A integração das etapas de campo, das pesquisas bibliográficas e dos produtos derivados do processamento dos dados batimétricos permitiram, também, a categorização da forma de leito marinho a partir do cálculo de Índice de Posição Batimétrica (BPI) a fim de modelar o terreno bentônico da região (Benthic Terrain Modeler - BTM). Tais resultados possibilitaram a interpretação morfológica e geomorfológica da área adjacente a Baía Formosa/RN, como a delimitação das zonas do talude continental e o mapeamento de feições como ravinas, escarpas, cristas, depressões e feições circulares.

A consolidação do fluxo de trabalho para as etapas de tratamento de dados de batimetria multifeixe se deu de forma a garantir a qualidade de pesquisas futuras, e reforça a importância científica e estratégica do mapeamento batimétrico.

Conclusão

Os resultados alcançados neste trabalho, bem como a aplicação dos protocolos de correções e filtragem dos dados, se mostraram eficientes para garantir a confiabilidade dos dados batimétricos processados para uma representação mais fiel do relevo local, e evidenciaram a relevância científica do processamento dos dados batimétricos da área adjacente à Baía Formosa.

O presente estudo contribui de forma significativa para o fortalecimento da base de dados hidroacústicos de alta resolução da Margem Equatorial e Oriental Brasileira, e isto serve para suporte em futuras pesquisas e iniciativas voltadas para áreas como gestão ambiental, análises geomorfológicas e planejamento de empreendimentos offshore.

Numa perspectiva metodológica, as etapas de processamento se mostraram eficazes para a filtragem e remoção de inconsistências e padronização das informações. As etapas desenvolvidas durante o novo ciclo de pesquisa mostraram a eficácia da extração dos parâmetros morfométricos, da geração dos produtos derivados e do mapeamento das feições e estruturas encontradas na área.

A continuidade desta pesquisa irá permitir a expansão da área estudada, a integração dos dados com análises e interpretações mais abrangentes e o reforço e aprofundamento das interpretações geológicas e geomorfológicas regionais. O papel da batimetria multifeixe foi reforçado como ferramenta para o avanço do conhecimento e uso sustentável do espaço oceânico brasileiro, e se alinha às metas globais do Seabed 2030 e às diretrizes da Década dos Oceanos (2021-2030).

A relevância deste trabalho é destacada, ainda, pelo prêmio internacional GeoHab Ron McDowell Student Support Award, recebido no congresso Marine Geological & Biological Habitat Mapping (GeoHab 2026). Essa conquista reforça a importância da pesquisa científica e destaca a sua contribuição para os avanços do mapeamento do fundo marinho e o seu papel como suporte para novos estudos da Margem Continental Brasileira.

Referências

ALMEIDA, N. M.; VITAL, H.; GOMES, M. P. . Morphology of submarine canyons along the continental margin of the Potiguar Basin, NE Brazil. MARINE AND PETROLEUM GEOLOGY, v. 68, p. 307-324, 2015.

ALMEIDA, N.M.; VITAL, H.; EICHLER, P.P.B. Aspectos sedimentológicos do talude continental setentrional do Rio Grande do Norte, NE do Brasil. Pesquisas em Geociências (UFRGS), v. 44, p. 537-554, 2018.

GOMES M. P. and VITAL H. 2010, Revisão da compartimentação geomorfológica da Plataforma Continental Norte do Rio Grande do Norte, Brasil. Brazilian Journal of Geology, Vol. 40, No. 3, pp. 321-329.

GOMES M. P., VITAL H. and MACEDO J. W. P. 2011, Fluxo de processamento aplicado a dados de sísmica de alta resolução em ambiente de plataforma continental. Exemplo: Macau- RN. Brazilian Journal of Geophysics, Vol. 29, No. 1, pp. 173–186.

GSS. 2016. Geospace Survey Services. Disponível em :http://www.geospacesurvey.com/.

LURTON, Xavier. An Introduction to Underwater Acoustics: Principles and Applications. 1ª ed. Spring Verlag, 2002.

MACHADO, Luiz Alberto Figueiredo. A PLATAFORMA CONTINENTAL BRASILEIRA E O DIREITO DO MAR Considerações para uma ação política. [s.l: s.n.].

MAYER, Larry et al. The Nippon Foundation—GEBCO seabed 2030 project: The quest to see the world's oceans completely mapped by 2030. Geosciences, v. 8, n. 2, p. 63, 2018.

SILVA, J. P. F.; FERREIRA, T. A. B.; VITAL, H. Manual de processamento de dados batimétricos multifeixe pelo software HIPS and SIPS. Natal: UFRN, 2022.

UNESCO 2021. Década dos Oceanos 2021-2030, https://www.unesco.org/en/decades/ocean-decade; https://oceandecade.org/

Anexos



Figura 2: Fluxograma de trabalho adotado neste estudo.



Figura 3: Modo de aquisição dos dados de batimetria multifeixe: Fonte: GSS (Geospace Survey Services).



Figura 4: Fluxograma de processamento dos dados batimétricos.



Figura 5: “Antes e depois” da superfície batimétrica da área submersa adjacente ao município de Baía Formosa/RN; A indica a superfície não processada e B a superfície processada.



Figura 6: Nuvem de pontos das linhas batimétricas no processo de limpeza manual o CARIS HIPS & SIPS 12.0, mostrando o antes e depois; A) Linha bruta antes da limpeza manual destacando os ruídos, e B) linha já processada após a limpeza manual.



Figura 1: Estrutura ilustrativa dos compartimentos que compõem uma margem continental. Fonte: Marinha do Brasil, 2004.

CÓDIGO: SB1624

AUTOR: JOAO VICTOR ARAUJO DE OLIVEIRA

COAUTOR: MARCIANA LEANDRO DE LIMA

COAUTOR: CLEDSTON MATHEUS ANDRADE MACÁRIO

ORIENTADOR: ALINE MARCELE GHILARDI

TÍTULO: Reconstruindo interações ecológicas no Cretáceo Superior da Bacia Potiguar

Resumo

As interações entre plantas e artrópodes no registro fóssil constituem importantes evidências para a reconstrução de aspectos paleoecológicos de ecossistemas terrestres do passado. Neste estudo, foram analisadas impressões foliares provenientes da Formação Jandaíra (Cretáceo Superior, Bacia Potiguar) e depositadas na coleção de Paleobotânica do Museu Câmara Cascudo (MCC), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O objetivo foi identificar, descrever e caracterizar danos potencialmente relacionados à atividade de insetos preservados nas folhas fósseis. Foram examinadas 136 amostras de rocha contendo 303 impressões foliares, das quais nove apresentam estruturas interpretadas como danos biogênicos. Os espécimes foram analisados morfologicamente e comparados ao sistema de Damage Types (DTs) estabelecido para danos biogênicos em plantas fósseis. Foram reconhecidas estruturas compatíveis principalmente com o grupo funcional de alimentação por mineração foliar, com morfologias comparáveis aos DT41 e DT94, além de estruturas circulares interpretadas como possíveis galhas e comparáveis ao DT117. Os registros documentados ampliam as informações disponíveis sobre interações artrópodes-planta na Formação Jandaíra e fornecem novos dados para a compreensão da paleoecologia de seus componentes terrestres durante o Cretáceo Superior.

Palavras-chave: Paleontologia; Paleoecologia; Herbivoria; interações inseto-planta

TITLE: RECONSTRUCTING ECOLOGICAL INTERACTIONS IN THE UPPER CRETACEOUS OF THE POTIGUAR BASIN

Abstract

Plant-arthropod interactions in the fossil record constitute important evidence for reconstructing paleoecological aspects of past terrestrial ecosystems. In this study, leaf impressions from the Jandaíra Formation (Upper Cretaceous, Potiguar Basin), deposited in the Paleobotany collection of the Câmara Cascudo Museum (MCC) at the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), were analyzed. The objective was to identify, describe, and characterize damage potentially related to insect activity preserved on the fossil leaves. A total of 136 rock samples containing 303 leaf impressions were examined, nine of which display structures interpreted as biogenic damage. The specimens were analyzed morphologically and compared to the Damage Types (DTs) system established for biogenic damage in fossil plants. Structures compatible primarily with the leaf-mining functional feeding group were recognized, exhibiting morphologies comparable to DT41 and DT94, in addition to circular structures interpreted as possible galls and comparable to DT117. The documented records expand the available information on plant-arthropod interactions in the Jandaíra Formation and provide new data for understanding the paleoecology of its terrestrial components during the Upper Cretaceous.

Keywords: Paleontology; Paleoecology; Herbivory; Insect-plant interactions

Introdução

O registro fóssil preservado em bacias sedimentares constitui uma importante fonte de informações para a reconstrução da história da vida na Terra e para a compreensão das relações entre os organismos e ambientes que ocuparam ao longo do tempo geológico. A Bacia Potiguar, localizada predominantemente no estado do Rio Grande do Norte e estendendo-se parcialmente pelo Ceará, apresenta uma área total de 48.000 Km², em que 21.500 Km² se encontra emersa na bacia e 26.500 Km² se encontra submersa (Pessoa Neto et al., 2007). As rochas que compõem a Bacia potiguar são divididas em três grupos: Areia Branca, Apodi e Agulha, com uma composição siliciclástica e carbonática (Araripe & Feijó et al., 1994). Entre suas unidades cretáceas, a Formação Jandaíra registra uma extensa plataforma carbonática marinha rasa, influenciada por processos de maré e desenvolvida durante o Cretáceo Superior. Apesar de seus depósitos estarem presentes em ambientes de alta energia, eles preservam uma diversificada associação fossilífera, composta principalmente por organismos marinhos (Pessoa Neto et al., 2007).

Embora diferentes aspectos da paleoecologia dos organismos marinhos da Formação Jandaíra já tenham sido investigados, o conhecimento sobre os componentes terrestres registrados nessa unidade permanece menos explorado. Estudos recentes sobre bioerosões preservadas em equinóides, por exemplo, permitiram reconhecer e discutir interações de predação e parasitismo envolvendo gastrópodes no ecossistema marinho da formação (Xavier et al., 2025). Em relação aos componentes terrestres, há apenas um trabalho descrevendo dois registros de interação inseto-planta em folhas fósseis de angiosperma da unidade (Oliveira & Santos et al., 2016).

As angiospermas surgiram no registro fossilífero durante o Cretáceo Inferior e experimentaram uma diversificação taxonômica e ecológica ao longo do Cretáceo e do

início do Paleógeno (Wing & Boucher et al., 1998). O intervalo entre 100 e 50 milhões de anos foi denominado Angiosperm Terrestrial Revolution (ATR), em referência a uma profunda reorganização dos ecossistemas terrestres associada à diversificação e crescente importância ecológica das angiospermas (Benton et al., 2022). Esse evento alterou as interações entre plantas e artrópodes, que se tornaram mais numerosas e passaram a incluir diferentes modalidades de herbivoria (Wing & Boucher et al., 1998).

O registro fóssil das interações planta-artrópode pode ser reconhecido por diferentes tipos de evidências, como os danos preservados diretamente nos tecidos vegetais. Esses danos incluem: alimentação em margens e no interior da lâmina foliar, perfuração, ovoposição, mineração e formação de galhas (Labandeira & Sepkoski, 1993). Para sua caracterização, estudos paleobotânicos e paleoicnológicos utilizam o sistema de Functional Feeding Groups (FFGs) e Damage Types (DTs), no qual os danos são agrupados de acordo com o modo de interação e diferenciados de acordo com a sua morfologia, localização e relação com os tecidos da planta hospedeira (Labandeira et al., 2007). A identificação e quantificação desses padrões permitem investigar diferentes aspectos das interações entre plantas e artrópodes em ecossistemas do passado, além de aspectos climáticos. Aumentos de temperatura e precipitação durante o passado geológico podem entregar algumas evidências, por exemplo, com a umidade que pode afetar a morfologia das folhas, impactando os herbívoros e possibilitando maiores danos causados pelos insetos (Wilfer et al., 2008).

O presente estudo teve como objetivo identificar, descrever e caracterizar espécimes fósseis com evidências de interação planta-artrópode, provenientes da Formação Jandaíra e depositados no acervo de Paleobotânica do Setor de Paleontologia do Museu Câmara Cascudo (MCC), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Buscando ampliar o conhecimento sobre interações ecológicas entre plantas terrestres e artrópodes no Cretáceo Superior da Bacia Potiguar.

Metodologia

O estudo foi realizado a partir da análise de impressões foliares fósseis provenientes do município de João Câmara-RN, atualmente depositadas na coleção de Paleobotânica do MCC-UFRN. A metodologia compreendeu o levantamento bibliográfico, a triagem e documentação dos espécimes, a caracterização morfológica das folhas e dos danos biogênicos e, posteriormente, a comparação das estruturas reconhecidas com o sistema de Functional Feeding Groups (FFGs) e Damage Types (DTs) proposto por Labandeira et al. (2007).

2.1. Levantamento Bibliográfico:

Foi realizado um levantamento bibliográfico sobre a geologia e a paleontologia da Bacia Potiguar, com ênfase na Formação Jandaíra, bem como sobre interações planta-artrópode preservadas no registro fossilífero. Para esse estudo, as buscas foram realizadas com o uso das bases de dados: "Google Acadêmico, ResearchGate, Annual Reviews e ScienceDirect". Além disso, foram utilizados como principais termos de busca (em inglês e português): "Formação Jandaíra, Bacia Potiguar, traço fóssil, interações planta-inseto". A seleção desse material bibliográfico priorizou artigos científicos, dissertações e cartas estratigráficas fornecessem o suporte adequado tanto

para a contextualização geológica da área de estudo quanto para a identificação taxonômica e morfológica dos danos observados nas impressões foliares.

2.2. Triagem e caracterização das impressões foliares:
Foram examinadas 136 amostras de rocha contendo, ao todo, 303 impressões foliares pertencentes à coleção de Paleobotânica do MCC-UFRN. Cada impressão foliar foi examinada individualmente com o objetivo de registrar estado de preservação, características morfológicas observáveis e presença ou ausência de estruturas potencialmente relacionadas à atividade de artrópodes.
A análise macroscópica foi complementada por observação sob lupa (estereomicroscópio LED MG21011; 40x de aumento e diâmetro da lente de 25 mm), e as dimensões das folhas e das estruturas de interesse foram obtidas com paquímetro digital (Stainless hardened Digital; com resolução de 0,01 mm e uma faixa de medição máxima de 150 mm).

2.3. Caracterização e classificação dos danos foliares:
As impressões foliares com traços fósseis foram examinadas em maior detalhe. Inicialmente, cada estrutura foi descrita considerando-se sua morfologia, dimensões (largura total x comprimento total), posição na lâmina foliar e relação com a venação. Quando preservados, também foram registrados caracteres associados à resposta do tecido vegetal e outros elementos úteis para distinguir danos produzidos durante a vida da folha de alterações tafonômicas ou mecânicas.
Posteriormente, as estruturas foram classificadas de acordo com os Functional Feeding Groups (FFGs) e Damage Types (DTs) descritos por Labandeira et al. (2007). A atribuição a um DT foi realizada com base no conjunto de caracteres diagnósticos descritos para cada morfotipo, e não apenas na semelhança visual geral. Quando os caracteres preservados não permitiram uma atribuição segura, a identificação foi mantida em nível aberto ou indicada como comparável a determinado DT.

2.4. Documentação fotográfica das impressões foliares e traços fósseis:
A documentação fotográfica foi realizada utilizando a câmera traseira (50 MP + 2 MP) de um smartphone Motorola G24, sob condições controladas de iluminação artificial com o auxílio de uma luminária de mesa da marca Bravvi. Após essa etapa, a obtenção de algumas medidas foi feita utilizando o software gratuito ImageJ. Por fim, a organização das pranchas fotográficas e a elaboração das tabelas apresentadas foram realizadas por meio do software CorelDRAW.

Resultados e Discussões

Foram examinadas 136 amostras de rochas contendo, ao todo, 303 impressões foliares. Entre o material analisado, nove impressões foliares, em sete amostras de rocha (SN-23; 9; 11; A05; 1095; SN-42; e SN1-1), apresentaram estruturas interpretadas como traços fósseis de interação planta-artrópode, ou seja, 2,97% dos espécimes foliares identificados apresentam danos foliares.
Os danos reconhecidos são predominantemente estruturas alongadas e sinuosas compatíveis com o grupo funcional de mineração foliar (mining), além de pequenas

estruturas circulares ou subcirculares interpretadas como possíveis galhas (galling). Foram observadas, entre as possíveis minas, semelhanças com os DT41 e DT94 de Labandeira et al. (2007) e com o DT117, entre as possíveis galhas. Entretanto, algumas ocorrências não preservam todos os caracteres diagnósticos desses DTs ou apresentam diferenças morfológicas relevantes. Por essa razão, as atribuições devem ser consideradas preliminares e avaliadas com base no conjunto de caracteres preservados em cada espécime

Os dados das impressões foliares e seus respectivos danos estão apresentados na Tabela 1 (em anexo). As impressões foliares apresentam formatos variando entre elíptico, oval e oboval. Além disso, com ápices arredondados (quando preservados), margem inteira presente em todos os espécimes, preservação do pecíolo e de uma ou ambas as nervuras (principal e secundárias). A preservação do registro icnológico varia entre baixo a um bom grau, tendo como média de tamanho de 12,70 x 18,26 mm das impressões foliares (largura x comprimento)

3.1. Descrição dos espécimes:

Amostra SN-23:

A amostra SN-23 contém uma impressão foliar com um registro icnológico do tipo minador.

A impressão foliar apresenta margem inteira, ápice arredondado e pecíolo parcialmente preservado. Sobre a lâmina ocorre uma estrutura alongada e sinuosa, interpretada como uma mina foliar. O traço fóssil ocupa uma área de 4,19 x 9,23 mm e apresenta trajetória tortuosa e margens regulares. O baixo grau de preservação não permite observar com segurança outros caracteres.

A estrutura apresenta algumas semelhanças morfológicas com DT41 de Labandeira et al. (2007), particularmente quanto à trajetória sinuosa. Entretanto, não foi observado aumento progressivo evidente de sua largura ao longo do percurso, razão pela qual a atribuição a esse DT deve ser considerada provisória (cf. DT41). O padrão alimentar da larva aparenta ter começado a partir do pecíolo, seguindo para o centro da folha.

Amostra 9:

A amostra 9 apresenta duas impressões foliares com registros icnológicos. A primeira, denominada F1, apresenta margem inteira, ápice arredondado, forma elíptica, preservação da nervura central e dois traços fósseis preservados, sendo de atividade minadora e uma estrutura semelhante a uma galha. A mina foliar ocupa uma área de 7,39 x 11,26 mm e apresenta uma trajetória serpentiforme, tortuosa e que corta ambas as nervuras. Apresenta um baixo grau de preservação, não sendo possível determinar outros caracteres. Também se é observado semelhanças morfológicas com o DT41 de Labandeira et al. (2007), exceto por não apresentar aumento de sua largura. Portanto, se foi atribuído o mesmo DT provisório (cf. DT41).

A galha ocupa uma área de 1,04 x 1,31 mm, sendo pequena, circular e encontrada paralela à nervura principal. A morfologia se assemelha bastante ao DT117 proposto por Labandeira et al. (2007). Contudo, não apresenta uma coloração escura dentro de sua estrutura, sendo atribuído um DT provisório (cf. DT117).

A segunda impressão foliar, denominada de F2, apresenta ápice arredondado, forma oval, margem inteira, preservação de seu pecíolo e com dois traços fósseis observados, sendo tanto uma galha, quanto o traço minador. A mina foliar ocupa uma área de 13,88 x 18,74 mm e apresenta uma trajetória serpentiforme, tortuosa e que corta ambas as nervuras. Não apresenta uma boa preservação, não sendo possível determinar outros

caracteres com precisão. A morfologia desse traço se assemelha ao DT94 proposto por Labandeira et al. (2007), exceto por sua descrição não apresentar o comportamento em espiral encontrado no espécime desse estudo.
A galha ocupa uma área de 1,01 x 0,88 mm, sendo pequena, circular e encontrada paralela à nervura principal. A morfologia também se assemelha ao DT117 proposto por Labandeira et al. (2007). Porém, não apresenta variação na sua coloração interna, sendo atribuído um DT provisório (cf. DT117).

Amostra 11:
A amostra 11 contém uma impressão foliar com registros icnológico de galha e do tipo minador, em duas porções distintas da impressão. A impressão foliar apresenta ápice arredondado, forma elíptica, margem inteira, preservação do seu pecíolo.
O traço minador da porção superior (Figura 11) apresenta um bom grau de preservação e ocupa uma área de 14,81 x 20,10 mm, apresentando uma trajetória serpentiforme, tortuosa e que corta ambas as nervuras. A morfologia desse registro se assemelha ao DT41 proposto por Labandeira et al. (2007). Porém, não apresenta uma variação evidente de largura do traço ao longo da trajetória, sendo atribuído um DT provisório (cf. DT41).

Já a mina foliar da porção inferior (Figura 11) ocupa uma área de 10,01 x 25,17 mm. Apresenta um bom grau de preservação, tendo uma trajetória serpentiforme e tortuosa. Sua estrutura também se assemelha ao DT41 proposto por Labandeira (2007), exceto pela margem do traço minador não apresentar aumento de sua largura, também sendo atribuído o mesmo DT provisório.
A galha ocupa uma área de 2,42 x 2,18 mm, sendo pequena, circular e encontrada paralela à nervura principal. Sua estrutura é bastante similar morfologicamente ao DT117 proposto por Labandeira (2007). Porém, não apresenta mudança na coloração interna, sendo concedido um DT provisório (cf. DT 117).

Amostra A05:
A amostra A05 apresenta duas impressões foliares com registros icnológicos, sendo ambas de traço minador. Embora a ocorência desses traços já tenham sido reportados por Oliveira & Santos (2016), esse estudo oferece uma nova descrição morfológica sobre esses registros.
A primeira impressão, denominada F1, apresenta margem inteira, ápice arredondado, forma elíptica, preservação de ambas as suas nervuras e apenas um traço presente. A mina foliar em questão ocupa uma área de 6,82 x 20,74 mm, tendo um padrão levemente sinuoso e com uma margem que decresce de tamanho. Não possui uma boa preservação, não sendo possível determinar outras características. Sua estrutura se assemelha morfologicamente ao DT94 proposto por Labandeira et al. (2007). Porém, o traço acaba não cortando ambas as nervuras presentes na impressão, o conferindo um DT provisório (cf. DT94).
A segunda impressão foliar, denominada F2, apresenta margem inteira, forma oval, pecíolo preservado e com um traço minador. A mina foliar ocupa uma área de 7,31 x 15,15 mm, com uma trajetória sinuosa, preservação de suas nervuras e com seus túneis próximos um do outro. Não se encontra bem preservado, não sendo possível determinar outras características. É simillar morfologicamente ao DT94 proposto por Labandeira et al. (2007). Porém o traço não corta ambas as nervuras presentes, sendo concedido um DT provisório (cf. DT94).

Amostra MCC 1095:
A amostra MCC 1095 contém uma impressão foliar com registro icnológico, sendo de minação. A impressão apresenta ápice arredondado (embora não esteja totalmente preservado), forma elíptica, margem inteira e preservação do seu pecíolo. O traço minador ocupa uma área de 5,88 x 6,14 mm, tendo uma trajetória serpentiforme de margem lisa. Apresenta o grau mais baixo de preservação desse estudo, não sendo possível determinar outros caracteres. Sua estrutura se assemelha morfologicamente ao DT41 proposto por Labandeira et al. (2007). Porém, não apresenta variação de sua largura ao longo de seu trajeto, sendo concedido um DT provisório (cf. DT 41)

Amostra SN-42:
A amostra SN-42 contém uma impressão foliar com registro icnológico, sendo de mina foliar. A impressão apresenta forma elíptica, margem inteira, nervura central e preservação do seu pecíol. O traço minador ocupa uma área de 8,23 x 17,15 mm, tendo um deslocamento serpentiforme, inicialmente com padrão linear e uma largura constante e curta. Sua estrutura se assemelha morfologicamente ao encontrado no DT41 proposto por Labandeira et al. (2007). Porém, sua largura não aumenta de tamanho ao longo de seu percurso, sendo atribuído um DT provisório (cf. DT SN-41)

Amostra SN1-1:
A amostra SN1-1 contém uma impressão foliar com registro icnológico, sendo de atividade minadora. A impressão apresenta forma oboval, margem inteira, base truncada e preservação de seu pecíolo. O traço fóssil ocupa uma área de 12,97 x 10,21 mm, tendo uma boa preservação, com uma trajetória serpentiforme e tortuosa por toda sua dimensão. Sua estrutura é similar ao DT41 proposto por Labandeira et al. (2007), principalmente com relação ao aumento de sua trajetória. Porém, a mina foliar desse estudo é encontrada bastante compactada, devido as características morfológicas da própria impressão, sendo atribuído um DT provisório (cg. DT41) A região de menor largura do traço indica o início da trajetória da larva na impressão foliar.

Conclusão

A análise das impressões foliares da Formação Jandaíra depositadas na coleção de Paleobotânica do acervo do Museu Câmara Cascudo permitiu reconhecer estruturas relacionadas a interações planta-artópode. Entre os espécimes examinados, predominam estruturas sinuosas interpretadas como minas foliares, além de estruturas circulares interpretadas como galhas.

As minas apresentam diferentes padrões morfológicos, incluindo variações na sinuosidade, largura e relação com a venação foliar. Algumas estruturas compartilham caracteres com os DT41 e DT94 de Labandeira et al. (2007), enquanto as possíveis galhas apresentam semelhanças com DT117. Entretanto, várias ocorrências não preservam todos os caracteres necessários para uma atribuição definitiva, razão pela qual parte dessas identificações deve permanecer provisória, até que análises e comparações adicionais com outros DTs descritos na literatura sejam feitas.

Os registros analisados acrescentam novas ocorrências de interações entre plantas terrestres e artrópodes na Formação Jandaíra durante o Cretáceo Superior e ampliam a caracterização desse registro e contribuindo para o ainda relativamente escasso conjunto de ocorrências de interações planta-artrópode descritas para o Cretáceo do Hemisfério Sul. O material estudado evidencia pelo menos dois tipos distintos de interação endofítica entre artrópodes e plantas hospedeiras.

Estudos futuros deverão incluir a revisão detalhada dos caracteres diagnósticos das estruturas e a comparação sistemática com outras associações cretáceas de interações planta-artrópode.

Referências

LABANDEIRA, Conrad; SEPKOSKI, J. John. Insect Diversity in the Fossil Record. Science, v. 261, n. 5119, p. 310-315, 1993

WING, Scott L.; BOUCHER, Lisa D. Ecological aspects of the Cretaceous flowering plant radiation. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, v. 26, p. 379-421, 1998

XAVIER, J. H. B.; ALMEIDA, W. B. S.; MANSO, C. L. C.; GHILARDI, A. M.; SANTOS, C. L. A.; SEDORKO, D.; SCHEFFLER, S. M. Gastropod predation and parasitism on echinoids from Jandaíra Formation (Turonian-Maastrichtian), Potiguar Basin, Northeast Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 168, 2025.

OLIVEIRA, Pedro Azeredo Couto Tolipan de; SANTOS, Claude Luiz de Aguilar. Primeira ocorrências de minas foliares, galhas e outros registros de invertebrados fósseis em folhas da Formação Jandaíra (Cretáceo Superior, Bacia Potiguar).

WILF, Peter. Insect-damaged fossil leaves record food web response to ancient climate change and extinction. New Phytologist, v. 178, p. 486-502, 2008.

LABANDEIRA, Conrad C.; WAPPLER, Torsten. Arthropod and Pathogen Damage on Fossil and Modern Plants: Exploring the Origins and Evolution of Herbivory on Land. Annual Review of Entomology, v. 68, p. 341-361, 2023.

CURRANO, Ellen D. et al. Scars on fossil leaves: An exploration of ecological patterns in plant-insect herbivore associations during the Age of Angiosperms. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 582, 2021.

LABANDEIRA, Conrad C.; WILF, Peter; JOHNSON, Kirk R.; MARSH, Finnegan. Guide to Insect (and Other) Damage Types on Compressed Plant Fossils. Version 3.0. Washington, D.C; Smithsonian Institution, 2007. 27 p.

ARARIPE, PT; FEIJÓ, FJ. Bacia Potiguar. Rio de Janeiro. Boletim de Geociências. PETROBRÁS 8(1), p.127-141.

BERTANI, RT; COSTA, IG; MATOS, RMD. Evolução Tectono-sedimentar, Estilo Estrutural e o Habitat do Petróleo na Bacia Potiguar. Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. Petrobras, 291-310. 1990

PESSOA NETO, Otaviano da Cruz. Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.

Anexos



Figura 1: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra). A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador e seu percurso, sendo tortuoso e de margem lisa. C: Imagem da amostra S/N/23 por inteira.



Figura 2: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra 9; Folha 1. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (cor vermelha) e seu percurso na dimensão do fóssil



Figura 3: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra 9; Folha 2. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador e seu percurso na dimensão do fóssil em vermelho e a galha em azul



Figura 4: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra 11. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (cor vermelha) e seu percurso na dimensão total do fóssil



Figura 5: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra A-05; Folha 1. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (em vermelho) e seu percurso na dimensão do fóssi



Figura 6: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra A-05; Folha 2. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (em vermelho) e seu percurso na dimensão total do fóssil



Figura 7: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra MCC 1095. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (em vermelho) e seu percurso na dimensão total do fóssil



Figura 8: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra SN-42. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (em vermelho) e seu percurso na dimensão total do fóssil



Figura 8: Impressão foliar da bacia potiguar (Formação Jandaíra); Amostra SN-1-1. A: Impressão foliar com a presença de traço fóssil. B: Desenho esquemático do traço minador (em vermelho) e seu percurso na dimensão total do fóssil



Tabela 1: Dados referentes a impressões foliares que apresentaram registros iconológicos, como a localização do espécime no acervo do MCC UFRN, qual era o tipo de dano presente e quantos traços ao todo foram encontrados na amostra em questão.

CÓDIGO: SB1660

AUTOR: PEDRO FERNANDEZ GUEDES

COAUTOR: CLAUDE LUIZ DE AGUILAR SANTOS

ORIENTADOR: ALINE MARCELE GHILARDI

TÍTULO: Diversidade paleoicnológica da Formação Açu

Resumo

Registros de interações, como traços de mordida em ossos fossilizados, fornecem evidências sobre comportamento e dinâmica ecológica de comunidades extintas. A Formação Açu, parte da Bacia Potiguar, representa a transição entre o Cretáceo Inferior e Superior e é dividida em quatro subunidades. Este estudo analisa o osso longo de saurópode MCC-3249, da Subunidade Açu 4, no Ceará, depositado no Museu Câmara Cascudo, de estratos interpretados como paleoambiente flúvio-deltaico. Três conjuntos de traços foram identificados na diáfise e epífise distal, fotografados e medidos no ImageJ v.1.54g. Os traços são semicirculares a elípticos, com 7–16 mm de diâmetro, orientação longitudinal e sem atravessar o córtex. Sua morfologia é compatível com Nihilichnus clavus, caracterizada por perfurações ósseas elípticas ou circulares, não penetrantes, com concavidades cônicas ou semiesféricas. Nihilichnus está associado à predação ou necrofagia. O registro fóssil da Açu 4 inclui peixes, Peirosauridae e Theropoda não-avianos. Embora terópodes não possam ser descartados, a morfologia e ausência de marcas de serrilha são mais compatíveis com mordidas de Crocodylomorpha de grande porte. Suas dimensões não correspondem a Peirosauridae. Possíveis icnoprodutores incluem grandes Notosuchia, incluindo Peirosauridae, ou Neosuchia, como Pholidosauridae. Esses traços contribuem para compreender as interações tróficas do Cretáceo, indicando predação ou necrofagia de saurópodes por Crocodylomorpha em Açu 4

Palavras-chave: Bioerosões, Traço Fóssil, Sauropoda, Taphonomia, Crocodylomorpha

TITLE: Paleoichnological Diversity of the Açu Formation

Abstract

Biological interaction records, such as bite traces on fossil bones, provide evidence of behavior and ecological dynamics in extinct communities. The Açu Formation, part of

the Potiguar Basin, represents the transition from the Early to Late Cretaceous and has four subunits. This study analyzes sauropod long bone MCC-3249 from the Açu 4 Subunit, Ceará, deposited at the Câmara Cascudo Museum, from strata interpreted as a fluvio-deltaic paleoenvironment. Three sets of bite traces were identified on the diaphysis and distal epiphysis, photographed and measured with ImageJ v.1.54g. The traces are semicircular to elliptical, 7–16 mm in diameter, longitudinally oriented, and do not penetrate the cortex. Their morphology is consistent with the ichnospecies Nihilichnus clavus, characterized by elliptical to circular, non-penetrating bone perforations with conical or hemispherical concavities. Nihilichnus is associated with predatory or scavenging feeding behavior. The Açu 4 fossil record includes fish, Peirosauridae, and non-avian Theropoda. Although theropods cannot be ruled out, their morphology and lack of serration marks better fit bites from large Crocodylomorpha. Their dimensions do not match Peirosauridae. Possible producers include large Notosuchia, including Peirosauridae, or Neosuchia, such as Pholidosauridae. These traces help explain Cretaceous trophic interactions, indicating sauropod predation or scavenging by Crocodylomorpha in the Açu 4 paleoecosystem.

Keywords: Bioerosion, Trace Fossils, Sauropoda, Taphonomy, Crocodylomorpha

Introdução

Ao estudarmos os icnofósseis temos acesso a mais informações que os somatofósseis não nos revelam, como, por exemplo, certos comportamentos de organismos do passado, grupos que não são facilmente preservados no registro fossilífero ou que ainda não foram descritos para certas localidades e detalhes que não são facilmente fossilizados. Esses vestígios, de origem biogênica, são conhecidos como icnofósseis (Ekdale et al., 1984).

As bioerosões são o resultado da interação de organismos com o substrato já consolidado, como rochas, conchas, madeira e ossos (Neumann, 1966). Podem ser produzidas por vertebrados ou invertebrados e refletir diferentes comportamentos, como pastagem, fixação, predação, pupação, entre outros (Neumann, 1966; Bromley, 1994; Whisshak e Tapanila, 2008; Tribollet et al., 2011). Por isso, a análise de bioerosões em ossos fósseis tem se mostrado uma ferramenta importante para interpretações paleoecológicas e tafonômicas (Höpner & Bertling, 2017; Serrano-Brañas et al., 2018; Ozeki et al., 2020; Benyoucef & Bouchemla, 2023).

Traços de mordida em ossos fossilizados são particularmente relevantes porque normalmente registram interações alimentares (Haynes, 1980, 1982, 1983; Bown e Kraus, 1981) e podem servir como marcadores tafonômicos (Mikuláš et al., 2006). Esses traços podem estar associados à predação, necrofagia ou manipulação pós-morte de restos esqueléticos (Mikuláš et al., 2006; Hunt & Lucas 2025). Sua morfologia varia conforme a anatomia dentária do icnoprodutor, a intensidade da mordida, a orientação do contato, o tipo de tecido ósseo afetado e o estágio tafonômico da carcaça no momento da interação. Perfurações, sulcos, ranhuras, fraturas marginais e áreas de

esmagamento podem, portanto, auxiliar na identificação do possível grupo produtor (Njau & Blumenschine 2006; Schwimmer, 2010; LaBarge & Njau 2024).

Na Formação Açu, Bacia Potiguar, registros de dinossauros, crocodyliformes e outros organismos têm ampliado significativamente o conhecimento sobre os ecossistemas continentais do Nordeste brasileiro durante o Albiano–Cenomaniano. Embora bioerosões em ossos por invertebrados já tenham sido reportadas para essa unidade (Belfort et al., 2026), ainda há uma diversidade de traços não descrita e estudos icnológicos detalhados podem ajudar a identificar possíveis produtores e implicações ecológicas e tafonômicas.

Este trabalho descreve traços de mordidas preservados em um osso longo de um dinossauro saurópode da Formação Açu (Albiano-Cenomaniano) da Bacia Potiguar. Os objetivos foram caracterizar morfologicamente os traços, discutir sua atribuição icnotaxonômica, avaliar possíveis icnoprodutores e interpretar suas implicações tafonômicas. Os resultados obtidos ampliam o entendimento sobre a diversidade icnológica da unidade e contribuem para a compreensão de relações ecológicas durante o Cretáceo no Gondwana.

Metodologia

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia Potiguar está localizada no extremo leste da Margem Equatorial Brasileira e inclui áreas emersas e submersas. A maior parte da porção emersa situa-se no estado do Rio Grande do Norte, com exposições em menor dimensão no Ceará. A bacia abrange aproximadamente 48.000 km², dos quais cerca de 45% (21.500 km²) correspondem à área emersa e 55% (26.500 km²) à porção submersa (Pessoa-Neto, 2007).

A Formação Açu integra a sucessão albiana-cenomaniana da Bacia Potiguar (Pessoa-Neto, 2007; Maraschin et al., 2010), e é tradicionalmente interpretada como formada por depósitos continentais costeiros associados a sistemas fluviais, deltaicos e estuarinos anteriores à instalação dos depósitos carbonáticos da Formação Jandaíra (Araripe e Feijó, 1994). A unidade é dividida em quatro subunidades, denominadas Açu I a Açu IV (Vasconcelos et al., 1990).O espécime analisado neste estudo provém de afloramentos da Subunidade Açu-IV, nas proximidades do município de Quixeré, Ceará, Nordeste do Brasil.

A Formação Açu apresenta um registro paleontológico diversificado, incluindo fósseis de vegetais (Mussa et al., 1984), palinomorfos (Dino e Lima, 1991), dinoflagelados (Dino e Lima, 1985), moluscos (Duarte e Santos R.S., 1962; Oliveira, 2013), crustáceos (Duarte e Santos R.S., 1962), anelídeos (Dino e Lima, 1991), peixes (Duarte e Santos R.S., 1962; Brito et al., 2025; Veiga et al., 2019), Crocodyliformes (Ribeiro et al., 2019; Albuquerque et al., 2025) e dinossauros (Pereira et al., 2018, 2019, 2020, 2024; Leonardi et al., 2020; Pereira et al., 2020; Rocha et al., 2025).

Entre os dinossauros, há registros de Sauropoda Titanosauriformes e Rebbachisauridae, além de Ornithopoda e diferentes grupos de Theropoda, incluindo Charcarodontosauria, Megaraptora, Maniraptora, Abelisauridae, Noasauridae e Spinosauridae. O único gênero e espécie de dinossauro descrito formalmente para a unidade até o momento é o titanossauro Tiamat valdecii Pereira et al. (2024), representado por vértebras caudais. Entre os Crocodyliformes tem-se registros de dentes atribuídos a Peirosauridae, Itasuchidae, Candiodontidae e Sphagesauria.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material analisado corresponde a um osso longo apendicular proximal (estilopódio) atribuído a Sauropoda indeterminado, fraturado em 3 partes diferentes, as quais cada uma mede 405 mm, 251 mm e 400 mm, depositado no Setor de Paleontologia do Museu Câmara Cascudo (MCC), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sob o código de registro MCC 3249. O espécime foi coletado em 2004 pelo Professor Dr. Francisco Pinheiro de Lima Filho, durante atividades de campo da disciplina de Mapeamento de Terrenos Sedimentares, do curso de Graduação em Geologia da UFRN, em estratos da Subunidade Açu IV.

Os traços descritos neste estudo ocorrem na superfície do espécime e foram numerados como BT-01 a BT-10. A sigla BT é usada aqui de forma operacional para indicar “bite trace”.

Descrição e comparação icnológica

A descrição dos traços foi baseada em atributos morfológicos relevantes para a icnotaxonomia de bioerosões em ossos, incluindo contorno, dimensões, profundidade relativa, organização espacial, presença ou ausência de estrias, bordas irregulares, deformação marginal e associação entre marcas (Pirrone et al., 2014). A interpretação icnotaxonômica considerou revisões recentes de traços de bioerosão (Wisshak et al., 2019) e comparações com outros traços de mordida descritos na literatura (e.g., Mikula´s et al., 2006; Njau e Blumenschine, 2006; Trifilio et al., 2013; LaBarge e Njau, 2024).

Para a aquisição de imagens foram utilizados uma câmera Canon EOS Rebel T7 e um iPhone 13. As medidas lineares dos traços foram obtidas por meio do software ImageJ v1.54 (Rasband, Wayne, 1987). As dimensões são apresentadas em milímetros.

Resultados e Discussões

SISTEMÁTICA ICNOLÓGICA

Nihilichnus Mikuláš et al., 2006

Nihilichnus clavus LaBarge e Njau, 2024

Espécimes referidos. BT-2 a BT-09, preservados no espécime MCC 3249.

Nihilichnus sicarius LaBarge e Njau, 2024

Espécimes referidos. BT-1, BT-02 e BT-10, preservados no espécime MCC 3249.

(Fig. 1)

Descrição. Dez depressões circulares a semicirculares, sendo algumas aproximadamente triangulares ou lenticulares, preservadas na superfície do espécime MCC 3249. Os traços são pouco profundos, nunca ultrapassando o osso cortical, e estão organizados em três conjuntos principais.

O Conjunto 1 (Fig. C-1), localizado anteromedialmente, próximo à epífise distal do osso, é composto por duas pontuações (pits) rasas, uma lenticular (BT-01) e outra aproximadamente triangular (BT-02), medindo 8 por 10 mm e 9 por 9 mm, respectivamente. Ambas apresentam bordas irregulares, e o contorno dos traços possui dois vértices opostos. É possível observar deformação marginal em BT-02. A distância entre BT-01 e BT-02 possui 18mm.

O Conjunto 2 (Fig. C-2) está localizado na diáfise do osso, e é formado por uma associação de 6 pontuações circulares a semicirculares alinhadas, rasas a muito rasas. Elas possuem bordas regulares e têm no mínimo 7 mm e no máximo 11 mm de diâmetro. A distancia entre BT-03 e BT-04 tendo 8 mm, entre BT-04 e BT-05 com 9 mm, BT-05 e BT-06 com 12 mm e por fim BT-06 e BT-07 13mm. Os traços BT-07 e BT-08 estão fundidos por uma quebra, não conseguindo identificar a distância entre as bordas mais próximas entre si.

O Conjunto 3 (Fig. C-3) está localizado anterolateralmente na epífise distal do osso, do lado oposto ao Conjunto 1. Compreende duas perfurações muito rasas, uma semicircular (BT-09) e outra lenticular (BT-10), ambas com bordas irregulares (BT-09 e BT-10) e tendo 19 mm entre as bordas mais próximas, medindo 12 por 12 mm e 12 por 13 mm

Não foram identificadas estrias paralelas ou sulcos alongados associadas às perfurações.

RESULTADOS

Os traços encontrados incluem 10 pontuações (pits) organizadas em 3 conjuntos, dois menores, de dois traços cada, localizados em lados opostos da epífise distal do osso e um conjunto maior, incluindo 6 traços, localizado na diáfise do osso. Os traços são rasos a muito rasos, não ultrapassando o osso cortical, e têm formatos aproximadamente arredondados.

A disposição espacial dos agrupamentos sugere entre dois e três eventos distintos de mordida ou contato dentário.

Além dos traços de mordida, o espécime apresenta fissuras discretas e abrasão localizada nas epífises. Quebras no espécime permitem observar a presença de preenchimento ou infiltração por calcita, associadas à fase diagenética.

DISCUSSÃO

Atribuição icnotaxonômica

Os três conjuntos de traços apresentam morfologias compatíveis com o icnogênero Nihilichnus, conforme a diagnose emendada por LaBarge e Njau (2024), por constituírem depressões produzidas por compressão ou penetração em material esquelético, com contornos arredondados.

Os traços, todavia se restringem ao osso cortical, e, portanto, correspondem morfologicamente a pits, diferindo das punctures atribuídas a N. nihilicus, N. hastarius e N. sulcatus, nas quais há penetração através da cortical. Essa condição superficial é compartilhada por N. clavus e N. sicarius, que se distinguem principalmente pela geometria do contorno. Nihilichnus clavus apresenta pits circulares a elípticos, enquanto N. sicarius é caracterizado por pits lenticulares que não atravessam o osso cortical, apresentando dois vértices opostos no contorno.

Nesse contexto, os traços de contorno circular a elíptico (BT-2 a BT-09) são mais compatíveis com N. clavus. Por outro lado, os traços BT-01, BT-02 e BT-10, que apresentam contorno lenticular e vértices opostos, mostram maior semelhança morfológica com N. sicarius.

Comparação com traços produzidos por terópodes e crocodyliformes

Traços de mordida atribuídos a terópodes frequentemente incluem sulcos ou incisões alongadas, que podem ou não estar associadas a perfurações lenticulares, produzidas pelo contato de dentes labiolingualmente comprimidos com o osso. Em alguns casos, também ocorrem estrias relacionadas ao contato das carenas serrilhadas com a superfície óssea (e.g., Longrich et al., 2010; Hone e Tank 2015; Robinson et al., 2015; Hone et al., 2018; Brown et al., 2022; Reis et al., 2022; Lei et al., 2023). Traços atribuídos a grandes terópodes podem ainda incluir perfurações profundas, fraturas e áreas de esmagamento (Tanke and Currie, 1998; Buffetaut et al., 2004; Gignac e Erickson, 2017; Dalman et al., 2018; Brown et al., 2022).

Os traços de MCC 3249 diferem desse padrão por serem predominantemente circulares a semicirculares e por não apresentarem marcas de arraste, ranhuras ou estrias. Essa morfologia é mais compatível com perfurações produzidas por dentes cônicos ou subcônicos, como os de Crocodyliformes, que tendem a gerar marcas arredondadas.

Prováveis icnoprodutores

Crocodyliformes são os candidatos mais plausíveis para a produção dos traços aqui descritos, pois frequentemente apresentam dentes cônicos ou subcônicos capazes de produzir perfurações arredondadas em ossos. Todavia, para os conjuntos 1 e 3, não se pode descartar completamente a possibilidade de produção por terópodes de grande porte.

A fauna conhecida da Formação Açu inclui Crocodyliformes atribuídos a Peirosauridae, Itasuchidae, Candidodontidae e Sphagesauria. Entre esses grupos, formas de pequeno porte, como Candidodontidae e Sphagesauria, são menos prováveis como produtoras dos traços, enquanto Peirosauridae e Itasuchidae constituem hipóteses mais plausíveis. Ainda assim, a atribuição dos traços a um clado específico deve ser tratada com cautela, pois dependeria de comparações mais detalhadas entre espaçamento dentário, geometria da arcada, morfologia dos dentes e dimensões das perfurações.

Entre os grandes terópodes registrados para a Formação Açu, Carcharodontosauria, Megaraptora, Abelisauridae e Spinosauridae seriam os candidatos mais plausíveis, considerando o tamanho dos traços, mas a morfologia dos dentes e o padrão das mordidas não é compatível com esses animais.

Interpretação etológica e tafonômica

Os traços são interpretados etologicamente como marcas de alimentação produzidas em contexto postmortem, provavelmente associadas ao consumo ou manipulação da carcaça. A ausência de sinais de cicatrização ou remodelação óssea indica que o animal não sobreviveu por tempo suficiente após a produção das marcas para desenvolver resposta biológica detectável. Além disso, não foram observadas evidências claras de resistência ativa do animal às mordidas, como marcas extensas de arraste, sulcos associados à tração dos dentes ou padrões de dano compatíveis com luta durante a predação. Considerando a distribuição dos traços, sua ocorrência restrita à superfície cortical e a ausência de reação biológica do osso, a interpretação mais parcimoniosa é que essas marcas estejam relacionadas ao consumo oportunista da carcaça ou à manipulação pós-morte do elemento esquelético.

A presença dos traços de mordida indica que o osso esteve exposto e acessível a vertebrados durante parte da fase bioestratinômica. A presença de abrasão e fissuras discretas sugere algum grau de exposição e possível retrabalhamento antes do soterramento final.

Assim, MCC 3249 registra uma sequência tafonômica na qual a carcaça, ou parte dela, permaneceu exposta após a morte, foi acessada por vertebrados necrófagos ou predadores oportunistas, sofreu modificações superficiais e foi posteriormente soterrada e afetada por processos diagenéticos.

Conclusão

CONCLUSÃO

O registro de mordidas atribuídos ao icnogênero Nihilichnus associados ao espécime MCC-3249 representa a primeira evidência de detritivoria por Crocodyliformes para a Formação Açu, ampliando o entendimento icnológico conhecido para a Bacia Potiguar. Esses vestígios revelam comportamento de necrofagia por Crocodylomorpha,

provavelmente Itasuchidae, no processo de decomposição da carcaça antes de seu soterramento final.

Essas estruturas indicam que o espécime permaneceu exposto por tempo o suficiente para que predadores oportunistas se alimentarem da carcaça mas não tempo o suficiente para a colonização por invertebrados, reforçando a interpretação tafonômica de exposição subaérea e transporte moderado.

Este achado destaca a importância de estudos paleoicnológicos aplicados a fósseis vertebrados do Cretáceo nordestino, permitindo reconstruir não apenas a biota, mas também interações ecológicas que moldaram a tafocenose. Novas investigações sistemáticas em ossos da Formação Açu poderão revelar maior diversidade de icnotáxons, contribuindo para uma compreensão mais abrangente da dinâmica paleoecológica e tafonômica da Bacia Potiguar durante o Albiano-Cenomaniano.

Referências

Referências

Albuquerque, A. S., Piacentini Pinheiro, A. E., Ribeiro, T. B., Bergqvist, L. P. & Pereira, P. V. L. G. C. (2025). Crocodyliform diversity of the Açu Formation (Albian–Cenomanian), Potiguar Basin, Brazil: geographical distribution and palaeobiological implications. Papers in Palaeontology, 11, e70027. https://doi.org/10.1002/spp2.70027

Hone, D. & Tanke, D. (2015). Pre- and postmortem tyrannosaurid bite marks on the remains of Daspletosaurus (Tyrannosaurinae: Theropoda) from Dinosaur Provincial Park, Alberta, Canada. PeerJ, 3, e885. https://doi.org/10.7717/peerj.885

Hone, D. W. E., Tanke, D. H. & Brown, C. M. (2018). Bite marks on the frill of a juvenile Centrosaurus from the Late Cretaceous Dinosaur Provincial Park Formation, Alberta, Canada. PeerJ, 6, e5748. https://doi.org/10.7717/peerj.5748

Leonardi, G., Santos, M. D. F. C. F. D. & Barbosa, F. H. D. S. (2021). First dinosaur tracks from the Açu Formation, Potiguar Basin (mid-Cretaceous of Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências, 93, e20210635. https://doi.org/10.1590/0001-3765202120210635

Maraschin, A. J., Mizusaki, A. M., Vasconcelos, P. M., Hinrichs, R., De Ros, L. F. & dos Anjos, S. M. (2010). Definição da idade deposicional da Formação Açu (Bacia Potiguar, Nordeste do Brasil) através da datação. Pesquisas em Geociências, 37(2), 85–96. https://doi.org/10.22456/1807-9806.22649

Mikuláš, R., Kadlecová, E., Fejfar, O. & Dvořák, Z. (2006). Three new ichnogenera of biting and gnawing traces on reptilian and mammalian bones: a case study from the Miocene of the Czech Republic. Ichnos, 13(3), 113–127. https://doi.org/10.1080/10420940600850729

Pereira, P. V. L. G. C., Bandeira, K. L. N., Vidal, L. S., Ribeiro, T. B., Candeiro, C. R. dos A. & Bergqvist, L. P. (2024). A new sauropod species from north-western Brazil: biomechanics and the radiation of Titanosauria (Sauropoda: Somphospondyli). Zoological Journal of the Linnean Society, 202(4), zlae054. https://doi.org/10.1093/zoolinnean/zlae054

Pessoa-Neto, O. P. et al. (2007). Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da Petrobras, 15(2), 357–369.

Pirrone, C. A., Buatois, L. A. & Bromley, R. G. (2014). Ichnotaxobases for bioerosion trace fossils in bones. Journal of Paleontology, 88(1), 195–203.

Ribeiro, T. B., Vecchietti, L. F., Candeiro, C. R., Canale, J. I., Bergqvist, L. P., Brito, P. M. & Pereira, P. V. (2025). Overabundance of abelisaurid teeth in the Açu Formation (Albian-Cenomanian), Potiguar Basin, Northeastern Brazil: morphometric, cladistic and machine learning approaches. Journal of Vertebrate Paleontology, e2487366.

Robinson, R., Jasinski, S. & Sullivan, R. (2015). Theropod bite marks on dinosaur bones: indications of a scavenger, predator or both?; and their taphonomic implications. New Mexico Museum of Natural History and Science Bulletin, 67, 275–282.

Rocha, M. P. S., Aureliano, T., Holgado, B., Santos, C. L. de A. & Ghilardi, A. M. (2025). Abelisauroids from equatorial Brazil: new records from the Açu Formation (Cenomanian), Potiguar Basin, Northeast Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 166.

Santos, M. F. C. F., Florêncio, C. P., Perez, Y., Bergqvist, L., Porpino, K., Uchoa, A. & Lima-Filho, F. (2005). Dinossauros na Bacia Potiguar: o registro da primeira ocorrência. Boletim de Resumos Expandidos do XXI Simpósio de Geologia do Nordeste, 19, 325–328.

Schwimmer, D. (2010). Bite marks of the giant crocodylian Deinosuchus on Late Cretaceous (Campanian) bones. New Mexico Museum of Natural History and Science Bulletin, 51, 183–190.

Sedorko, D. & Francischini, H. (2020). Icnologia: interações entre organismos e substratos. Curitiba: Editora CRV.

Souza, R. G., Figueiredo, R. G., Azevedo, S. A. K., Riff, D. & Kellner, A. W. A. (2019). Systematic revision of Sarcosuchus hartti (Crocodyliformes) from the Recôncavo Basin (Early Cretaceous) of Bahia, north-eastern Brazil. Zoological Journal of the Linnean Society.

Thomas, W. LaBarge & Jackson, K. Njau. (2024). Taxonomic reappraisal of Nihilichnus from taphonomic perspectives of crocodile predatory ecology. Ichnos, 31(1), 40–55.

Travasso, M. de Ricardo, Saudino, C. & Freitas, A. de Isabelle. (2021). Bacia Potiguar: sumário geológico e setores em oferta. ANP.

Wisshak, M., Knaust, D. & Bertling, M. (2019). Bioerosion ichnotaxa: review and annotated list. Facies, 65(2), 24.