

36º CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFRN – CICT 2025



36º cict

Planeta Água: a cultura oceânica
para enfrentar as mudanças
climáticas no meu território.

ANAIS

EXPEDIENTE

APRESENTAÇÃO

O Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica (CICT) é um evento aberto à comunidade no qual todos os aproximadamente 1.700 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 36ª edição do Congresso teve como tema “Planeta Água: a cultura oceânica para enfrentar as mudanças climáticas no meu território”, 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 9º 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 2026.

Ainda em 2025, a Pró-Reitoria de Pesquisa realizou a 7ª 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 2025 em uma mesa redonda.

O congresso cumpriu três funções valiosas para o desenvolvimento da ciência na instituição: inserção dos discentes em um ambiente acadêmico de publicação e apresentação dos resultados da pesquisa; divulgação científica por meio dos vídeos que utilizam uma linguagem científica, porém acessível a todos; e, por fim, a popularização da ciência.

PROGRAMAÇÃO

Outubro – 2025

15/10 Divulgação da lista dos pré-selecionados para concorrer ao 9º Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN

Novembro – 2025

03/11 Abertura oficial do evento

03/11 a 07/11 CICT 2025 – Etapa presencial

04/11 a 06/11 Sessões de Apresentações Orais

07/11 Cerimônia de premiação e encerramento do evento

CCET

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
E DA TERRA

CÓDIGO: ET0034

AUTOR: MARCONE RAFAEL DO NASCIMENTO JUNIOR

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: Uso de um framework para a geração de sistemas mutlicore para classificação de imagens hiperespectrais

Resumo

Este relatório descreve o progresso de um projeto de Iniciação Científica que investiga a migração do Structure from Motion (SfM) (SCHÖNBERGER; FRAHM, 2016) para plataformas de hardware reconfigurável, com ênfase em implementação em VHDL para execução em FPGA multicore (Intel Altera Cyclone V DE10-Nano) e uso do framework IPSoCGen (SILVA, 2023). O trabalho abrange análise teórica do pipeline SfM (SCHÖNBERGER; FRAHM, 2016), reimplementação modular em Python (OpenCV, NumPy, Matplotlib) (BRADSKI, 2000; HARRIS et al., 2020; HUNTER, 2007) — incluindo filtros RANSAC (FISCHLER; BOLLES, 1981) e ajuste iterativo —, elaboração de diagramas de blocos para mapeamento hardware e implementação inicial de módulos críticos em VHDL, simulados com GHDL/VSCoDe (PAJARES; DE LA CRUZ, 2021). As atividades conduzidas resultaram em redução de 40% no tamanho do código Python e na definição de cinco fluxos de dados com sinais de controle claros para FPGA. Implementações VHDL iniciais contemplam módulos de matching de descritores e estimação epipolar, demonstrando viabilidade funcional. O relatório identifica requisitos essenciais para etapas posteriores (buffering, paralelismo e gerenciamento de memória) e delimita as próximas ações: implementação de módulos remanescentes, síntese física e avaliação de desempenho e consumo energético em FPGA.

Palavras-chave: SfM, Visão Computacional, VHDL, FPGA (Cyclone V), IPSoCGen, OpenCV

TITLE: Exploration of Neural Network-Based Hyperspectral Image Classifier Solutions for High Performance

Abstract

This report describes the progress of an Undergraduate Research project investigating the migration of Structure from Motion (SfM) to reconfigurable hardware platforms, with emphasis on a VHDL implementation targeting a multicore FPGA (Intel Altera

Cyclone V DE10-Nano) and the IPSoCGen framework. The work encompasses a theoretical analysis of the SfM pipeline, a modular Python reimplement (OpenCV, NumPy, Matplotlib)—including RANSAC filtering and iterative refinement—development of block diagrams for hardware mapping, and an initial implementation of critical modules in VHDL, simulated with GHDL/VSCoDe. Activities to date yielded a ~40% reduction in Python code size and the definition of five dataflows with explicit control signals for FPGA deployment. Initial VHDL implementations cover descriptor matching and epipolar estimation, demonstrating functional viability. The report identifies key requirements for subsequent phases (buffering, parallelism, and memory management) and outlines next steps: implementation of remaining modules, physical synthesis, and evaluation of performance and power consumption on the FPGA.

Keywords: SfM, Computer Vision, VHDL, FPGA (Cyclone V), IPSoCGen, OpenCV

Introdução

O Structure from Motion (SfM) é um conjunto de técnicas consolidadas para reconstrução tridimensional a partir de múltiplas imagens 2D, amplamente utilizado em fotogrametria, mapeamento e inspeção visual (SCHÖNBERGER; FRAHM, 2016). Apesar de sua robustez e abrangência funcional, o SfM demanda considerável esforço computacional — especialmente nas etapas de correspondência de descritores, estimação epipolar, triangulação e bundle adjustment (TRIGGS et al., 2000) — o que limita sua aplicação em dispositivos embarcados e cenários de borda (edge computing), onde consumo energético, latência e restrições de recursos são críticos.

FPGAs (Field-Programmable Gate Arrays) apresentam-se como alternativa promissora para tais cenários devido à sua capacidade de exploração de paralelismo em nível de hardware e ao potencial de redução do consumo energético por operação (KUON; ROSE, 2007). No entanto, a migração de algoritmos de alto nível para lógica digital implica desafios relevantes: necessidade de reespecificação de estruturas de dados (substituição de arrays dinâmicos por larguras fixas), adaptação de operações de ponto flutuante para ponto fixo, projeto de pipelines aritméticos eficientes e dimensionamento de recursos (LUTs, BRAMs, DSPs). Ademais, ferramentas como o IPSoCGen — que permitem a geração de SoCs multicore em SystemVerilog — não efetuam automaticamente a tradução de algoritmos de alto nível para descrições HDL, exigindo um fluxo híbrido de trabalho (SILVA, 2023).

Este projeto propõe e aplica um fluxo híbrido composto por: (i) extração das rotinas centrais do pipeline SfM, (ii) reimplementação modular minimalista em Python para validação funcional e identificação de gargalos, (iii) elaboração de diagramas de blocos e especificações de sinais para mapeamento em HDL, (iv) transcrição manual dos módulos críticos para VHDL e (v) integração prevista em SoC por meio do IPSoCGen. A escolha metodológica visa reduzir o overhead de software, fornecer referências de comportamento funcional para verificação e facilitar decisões de particionamento entre software e hardware.

Os objetivos específicos do trabalho incluem: (1) analisar rigorosamente o pipeline SfM e identificar componentes com maior potencial de paralelização; (2) reimplementar o pipeline em Python de forma modular, gerando vetores de teste e medidas de desempenho; (3) projetar e simular componentes VHDL críticos; e (4) delinear a estratégia de síntese e integração em Cyclone V, com avaliação prospectiva de latência, throughput e consumo energético. Espera-se que o resultado forneça tanto provas de conceito implementáveis em FPGA quanto diretrizes metodológicas para futuras migrações de algoritmos de visão computacional para aceleradores reconfiguráveis.

No desenvolvimento já realizado destacam-se a redução de 40% no código Python, a definição clara de cinco fluxos de dados com sinais de controle apropriados e a implementação inicial, em VHDL, de módulos de matching de descritores e estimativa epipolar, com validação funcional por meio de simulação (PAJARES; DE LA CRUZ, 2021). Como limitações atuais apontam-se a não mapeabilidade ainda concluída do bundle adjustment e a ausência de síntese física completa; questões de buffering, gerenciamento de memória e escalonamento para ponto fixo surgem como desafios centrais a serem abordados nas próximas etapas.

Metodologia

A metodologia adotada foi estruturada em etapas progressivas, desde o levantamento bibliográfico e análise teórica do Structure from Motion (SfM) até sua reimplementação e migração para hardware reconfigurável em VHDL. O objetivo central foi reduzir os níveis de abstração, compreender em detalhe o funcionamento interno do algoritmo e viabilizar uma tradução fiel e otimizada para execução em FPGA, explorando paralelismo e uso eficiente de recursos.

Revisão Sistemática e Fundamentação Teórica

A etapa inicial consistiu em uma revisão sistemática da literatura com o objetivo de identificar arquiteturas e estratégias adequadas para a paralelização do pipeline SfM (SCHÖNBERGER; FRAHM, 2016) [já citado].

Estratégia de busca: foram consultadas as bases Google Scholar, IEEE Xplore e ACM Digital Library, no período de 2010 a 2024, utilizando os termos “Structure from Motion”, “incremental SfM”, “bundle adjustment hardware”, “embedded FPGA vision” e “multicore SoC”.

Critérios de inclusão: trabalhos contendo descrições detalhadas do pipeline SfM ou arquiteturas paralelizáveis.

Critérios de exclusão: estudos sem fluxogramas ou impossíveis de replicar.

Processo de seleção: a busca inicial resultou em 120 artigos; após triagem de títulos e resumos, 45 documentos foram selecionados; destes, 20 foram lidos integralmente.

As principais referências incluíram:

SCHÖNBERGER; FRAHM (2016) — pipeline incremental e global do SfM [já citado].

MOULON; MONASSE; MARLET (2016) — arquitetura modular do OpenMVG.

OPENSFM WIKI (2023) — uso de AKAZE+FLANN para robustez em correspondências.

A síntese da análise indicou que o FLANN matcher e o bundle adjustment demandam pipelines profundos e estratégias robustas de gerenciamento de memória, direcionando a definição dos módulos críticos a serem implementados em VHDL.

Justificativa da Escolha do SfM

O SfM foi selecionado por sua relevância prática em aplicações como reconstrução 3D para inspeção, mapeamento e monitoramento de obras (SCHÖNBERGER; FRAHM, 2016) [já citado], permitindo a comparação entre modelos gerados e imagens reais para detecção de desvios. Sua arquitetura modular possibilita implementação incremental, fator que facilita a adaptação do algoritmo a restrições específicas de hardware.

Seleção e Preparação de Conjuntos de Dados

Foram utilizados diferentes conjuntos de dados para validação e testes:

COLMAP Sample Datasets — integrados via scripts Python para automação do download e extração de imagens e poses.

ETH3D (SCHÖPS et al., 2017) — processados com etapas de calibração e ajuste de resolução utilizando OpenCV.

Tanks and Temples (KNYAZ et al., 2017) — processados com calibração e ajustes de resolução via OpenCV.

O pré-processamento garantiu consistência nos parâmetros de entrada e compatibilidade com as etapas subsequentes de implementação.

Reimplementação Modular em Python

O pipeline SfM foi reimplementado em Python com módulos independentes para cada etapa:

Deteção: `cv2.SIFT_create()` para geração de keypoints e descritores.

Matching: `cv2.FlannBasedMatcher` com teste da razão de Lowe (LOWE, 2004) e RANSAC manual.

Estimativa Epipolar: `cv2.findFundamentalMat()` e `cv2.recoverPose()` (HARTLEY; ZISSERMAN, 2004).

Triangulação: `cv2.triangulatePoints()` com normalização homogênea.

Bundle Adjustment: implementação personalizada do método de Levenberg–Marquardt (MORE, 1978) com tolerância de $1 \times 10^{-61} \times 10^{-6}$.

Foram registradas métricas de tempo de execução e acurácia em relação ao ground truth. Essa abordagem permitiu verificar gargalos computacionais e estabelecer referências para validação em hardware.

Preparação para Implementação em Hardware

Com base na análise anterior, foram elaborados diagramas de blocos descrevendo:

Entradas: descritores (128 floats), matriz intrínseca KKK, parâmetros de distorção, $R0R_0R0$ e $t0t_0t0$.

Saídas: flags de correspondência, matriz fundamental FFF, rotação RRR, translação ttt e coordenadas 3D reconstruídas.

Sinais de controle: habilitação de estágios e sinal ready.

Operações críticas: cálculo de distâncias euclidianas com pipeline de 128 multiplicadores e inversão de matrizes 3×3 em ponto fixo com uso de BRAM.

Essa modelagem viabilizou a definição de pontos de paralelização e a estimativa de recursos FPGA necessários (LUTs, DSPs, BRAMs).

Implementação Inicial em VHDL

A implementação inicial utilizou as ferramentas GHDL v0.37 e VSCode (PAJARES; DE LA CRUZ, 2021) [já citado], com Makefile para automação de compilação e simulação. Foram desenvolvidas as seguintes entidades:

Matcher: cálculo de distância euclidiana em pipeline para correspondência de descritores.

EpipolarEstimator: estimativa da matriz fundamental utilizando pipeline matricial de três estágios e método de O’Leary (O’LEARY, 1980).

Resultados e Discussões

Resultados e Discussão

A implementação proposta apresentou resultados satisfatórios tanto na etapa de referência em Python quanto na tradução parcial para VHDL, confirmando a viabilidade do fluxo híbrido adotado.

Desempenho em Python

O pipeline completo, reimplementado de forma modular em Python, obteve tempo médio de aproximadamente 2 segundos por par de imagens 640×480 , com redução de cerca de 40% no tamanho do código em relação à versão original baseada em bibliotecas externas (SCHÖNBERGER; FRAHM, 2016; MOULON; MONASSE; MARLET, 2016). Essa simplificação facilitou a análise do fluxo de dados e a criação de diagramas estruturados, contemplando cinco fluxos principais (data paths) e seus respectivos control signals.

Migração e Desempenho em VHDL

A migração para VHDL seguiu uma estratégia baseada na geração de pseudocódigo detalhado para cada módulo, documentando entradas, saídas e comportamento esperado. Cada estágio do pipeline — pré-processamento, detecção de features, matching, estimação da matriz fundamental e triangulação — foi implementado como componente independente, permitindo testes e simulação modular via GHDL (PAJARES; DE LA CRUZ, 2021).

Durante a conversão, arrays dinâmicos foram substituídos por estruturas de largura fixa, e funções com ponto flutuante foram adaptadas para ponto fixo, utilizando escalonamento e normalização para preservar a precisão (HENNESSY; PATTERSON, 2017). Módulos aritméticos específicos foram desenvolvidos, incluindo multiplicadores matriciais, versões simplificadas de SVD (Singular Value Decomposition) e normalizadores, explorando o paralelismo intrínseco ao FPGA (MAXFIELD, 2019).

Os testes iniciais indicaram:

Matcher: processamento de 128 descritores em aproximadamente 50 μ s (simulação em GHDL);

EpipolarEstimator: cálculo da matriz FFF em cerca de 200 μ s;

Divergência inferior a 1% em relação aos resultados da referência Python.

Considerações e Pontos de Otimização

Os resultados confirmam a viabilidade funcional da abordagem e demonstram que operações críticas podem ser executadas em tempos significativamente menores no FPGA, especialmente em estágios altamente paralelizáveis como o matching. No entanto, para etapas como o bundle adjustment, observou-se que o gerenciamento de buffering e a exploração avançada de paralelismo serão essenciais para atingir desempenho ideal (TRAUNY; ROUMELIOTIS, 2005).

A separação modular dos componentes também abre espaço para integração futura no IPSoC Gen (SILVA, 2023) e para o refinamento de cada estágio com otimizações específicas de uso de LUTs, BRAMs e DSPs, ampliando o potencial de eficiência energética em sistemas embarcados de visão computacional.

Conclusão

O presente projeto de Iniciação Científica possibilitou um aprofundamento significativo no estudo do algoritmo Structure from Motion (SfM) e de sua viabilidade em sistemas embarcados com hardware reconfigurável. Entre as principais realizações destacam-se:

Reimplementação em Python: desenvolvimento modular do algoritmo, testes de desempenho e redução de dependências externas;

Conversão inicial para VHDL: implementação dos módulos Matcher e EpipolarEstimator, com simulação e validação em GHDL/VSCode, apresentando divergência inferior a 1% em relação à referência em Python;

Criação de diagramas e fluxos de controle: estruturação que orientou a tradução fiel dos módulos para hardware;

Avaliação preliminar de desempenho: identificação de pontos críticos relacionados a buffering, paralelismo e gerenciamento de memória, especialmente relevantes para o bundle adjustment e futuras otimizações.

A implementação em VHDL está direcionada para integração em um sistema mais amplo baseado em System-on-Chip (SoC), associado a sensores de imagem e interfaces para redes neurais embarcadas. As principais vantagens desta abordagem incluem:

baixo consumo energético;

alto desempenho com exploração de paralelismo;

confiabilidade em tempo real;

possibilidade de personalização para diferentes aplicações.

Um exemplo de aplicação futura é o uso em sensores inteligentes para monitoramento de obras civis, possibilitando a comparação entre o progresso real e o planejado por meio de imagens captadas por drones.

As limitações atuais concentram-se na ausência da implementação do módulo bundle adjustment e na não realização da síntese física completa.

Como próximos passos, estão previstos:

desenvolvimento dos módulos de triangulação e bundle adjustment em VHDL;

síntese completa no FPGA Cyclone V via Quartus Prime;

execução de benchmarks de latência, throughput e consumo energético;

integração dos módulos em um SoC via IPSoCGen e validação fim a fim;

redação e submissão de artigo técnico.

A continuidade deste trabalho permitirá consolidar o pipeline SfM em hardware reconfigurável, demonstrando seu potencial de integração em sistemas embarcados de visão computacional de alta eficiência.

Referências

AUDEBERT, N.; SAUX, B. L.; LEFÈVRE, S. Semantic segmentation of earth observation data using multimodal and multi-scale deep networks. In: Computer Vision – ACCV 2016. Cham: Springer, 2016. p. 180–196.

CERVERO, T. G. et al. A scalable and dynamically reconfigurable FPGA-based embedded system for real-time hyperspectral unmixing. 2015.

CLOUTIS, E. A. et al. Airborne multi-spectral monitoring of agricultural crop status. International Journal of Remote Sensing, 1996.

EISMANN, M. T. Hyperspectral remote sensing. Washington: SPIE Press, 2012.

FORERO, V.; SEGUÍ NGULO, J. Multiclass ordering for filtering and classification of hyperspectral images. In: IGARSS 2011. Anais [...]. 2011. p. 1–4.

MOU, L.; GHAMISI, P.; ZHU, X. X. Deep recurrent neural networks for hyperspectral image classification. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, v. 55, n. 7, p. 3639–3655, 2017.

SILVA, A. I. da. IPSoCGen platform – framework for MP/SoC generation. 2024. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

SILVA, Â. I. da. IPSoCGen platform: framework para geração de MP/SoC. 2023. 150 f. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/275607>. Acesso em: 13 ago. 2025.

TINOCO, S. L. J. L. et al. Ensemble of classifiers for remote sensed hyperspectral land cover analysis. In: IGARSS 2013 – IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium. Anais [...]. 2013.

YU, C. et al. Iterative target-constrained interference-minimized classifier for hyperspectral classification. IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing, v. 11, n. 4, p. 1095–1117, 2018.

YU, S.; JIA, S.; XU, C. Convolutional neural networks for hyperspectral image classification. Neurocomputing, 2017.

Fontes web:

COLMAP. Sample datasets. Disponível em: <https://colmap.github.io/datasets.html>. Acesso em: 13 ago. 2025.

ETH3D. Dataset. Disponível em: <https://www.eth3d.net/datasets>. Acesso em: 13 ago. 2025.

TANKS AND TEMPLES. Benchmark. Disponível em: <https://www.tanksandtemples.org/>. Acesso em: 13 ago. 2025.

MATHWORKS. What is Structure from Motion?. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/vision/ug/what-is-structure-from-motion.html>. Acesso em: 13 ago. 2025.

OPENMVG. SfM. Disponível em: <https://openmvg.readthedocs.io/en/latest/software/SfM/SfM/>. Acesso em: 13 ago. 2025.

CÓDIGO: ET0174

AUTOR: JOÃO IKARO ALVES DE MOURA SÁ

ORIENTADOR: CLAUDIO MOISES SANTOS E SILVA

TÍTULO: Efeito da advecção no balanço de CO₂ na Caatinga

Resumo

Este estudo investigou a ocorrência e os efeitos da advecção no balanço de energia e CO₂ em área de Caatinga preservada (ESEC-Seridó, RN) entre jan/2014 e jan/2015, a partir de dados micrometeorológicos de Eddy Covariance (30 min). A classificação seguiu Verma et al. (1978), considerando céu claro e condições de $LE > R_n - G - S$ ou $H < 10 \text{ W/m}^2$. Foram gerados gráficos de variação sazonal, ciclo diurno e proporção de ocorrência dos scores advectivos (0, 1 e 2). Predominaram condições não-advectivas, com maior frequência de advecção parcial na estação seca e baixa ocorrência de advecção úmida. Conclui-se que, o processo de advecção influencia as trocas de energia e CO₂ no semiárido.

Palavras-chave: Advecção, Balanço de Energia, CO₂, Caatinga, Micrometeorologia.

TITLE: Effect of advection on the CO₂ balance in the Caatinga

Abstract

This study investigated the occurrence and effects of advection on the energy and CO₂ balance in a preserved Caatinga area (ESEC-Seridó, RN) between January 2014 and January 2015, based on 30-min eddy covariance micrometeorological data. The classification followed Verma et al. (1978), considering clear skies and conditions of $LE > R_n - G - S$ or $H < 10 \text{ W/m}^2$. Graphs of seasonal variation, diurnal cycle, and proportion of occurrence of advective scores (0, 1, and 2) were generated. Non-advective conditions predominated, with a higher frequency of partial advection in the dry season and a low occurrence of wet advection. It is concluded that, although rare, advection influences energy and CO₂ exchanges in the semiarid region.

Keywords: Advection, Energy Balance, CO₂, Caatinga, Micrometeorology.

Introdução

A Caatinga, bioma exclusivo do semiárido brasileiro, desempenha papel relevante na conservação da biodiversidade e no ciclo global do carbono (TABARELLI et al., 2018). A dinâmica dos fluxos de CO₂ nesse ecossistema é fortemente influenciada pela advecção, processo de transporte horizontal do gás por massas de ar, capaz de alterar o balanço de carbono ao deslocar CO₂ entre áreas degradadas e preservadas (GOMES et al., 2021; SANTOS et al., 2023). Fatores como temperatura, umidade do solo, relevo, uso e cobertura da terra e sazonalidade modulam essas trocas (SANTOS et al., 2012; SOUZA et al., 2015). Durante a seca, a limitação hídrica e as altas temperaturas reduzem a fotossíntese e intensificam a respiração do solo, favorecendo emissões e advecção (GOMES et al., 2021); já no período chuvoso, a vegetação retoma a absorção de CO₂ (SANTOS et al., 2012). Alterações no uso do solo, queimadas e mudanças climáticas potencializam o transporte advectivo e comprometem o equilíbrio do sistema (Carvalho et al., 2018; NUNES et al., 2006; SOUZA et al., 2015; TABARELLI et al., 2018). Compreender esse fenômeno é fundamental para estimar o real balanço de carbono e subsidiar políticas de mitigação (MORAIS et al., 2017). O uso de torres micrometeorológicas (BALDOCCHI, 2003; BALDOCCHI, 2019), sensoriamento remoto e modelagem atmosférica, aliado à preservação da vegetação nativa, são estratégias essenciais para minimizar os impactos da advecção e manter os estoques de carbono na Caatinga. O objetivo da presente pesquisa foi quantificar a ocorrência de processos advectivos em uma área de Caatinga preservada no RN, considerando critérios objetivos baseados em dados coletados em uma torre micrometeorológica.

Metodologia

3.1 Local de estudo e dados utilizados

O estudo foi realizado na Estação Ecológica do Seridó (ESEC-Seridó), localizada no semiárido do Rio Grande do Norte, Brasil (6°34'42"S; 37°15'05"W), com altitude média de 205 metros. A vegetação predominante na área é de Caatinga hiperxerófila preservada.

Foram utilizados dados micrometeorológicos provenientes de um sistema de Eddy Covariance, coletados no período de janeiro de 2014 a janeiro de 2015, com resolução temporal de 30 minutos. As variáveis analisadas incluem:

Fluxo de calor sensível (H , em W/m²)

Fluxo de calor latente (LE , em W/m²)

Balanço de radiação ($R_n - S - G$)

Soma de energia disponível advectiva ($AT + AU$)

Os sensores estavam instalados a 11 metros de altura (fluxos) e 0,05 m de profundidade (fluxo de calor no solo), com dados registrados em dataloggers CR3000.

3.2 Classificação dos dias e critérios de advecção

A metodologia baseia-se nos critérios propostos por Verma et al. (1978) para investigar o fechamento do balanço de energia e a presença de advecção. As etapas foram:

1. Classificação dos dias em céu claro e nublado

Utilizou-se a razão entre a radiação solar incidente e a radiação teórica no topo da atmosfera. Dias com valores superiores a 85% foram classificados como céu claro (Medeiros et al., 2017).

2. Cálculo do score advectivo (0 a 2)

Para os dias de céu claro, foi atribuído um score advectivo com base nos critérios abaixo:

Score 2 (advectivo forte): $LE > R_n - G - S$ e $H < 10 \text{ W/m}^2$ (ocorrendo simultaneamente em ao menos dois horários no dia);

Score 1 (advectivo parcial): apenas uma das condições acima atendida;

Score 0 (não advectivo): nenhuma das condições atendida.

3.3 Organização dos dados

Os dados foram organizados por mês contínuo (janeiro de 2014 = mês 1, fevereiro = 2, ..., janeiro de 2015 = 13), e as análises foram feitas por hora do dia e score advectivo.

Resultados e Discussões

A partir da classificação dos dados de fluxo de energia obtidos na ESEC-Seridó entre janeiro de 2014 e janeiro de 2015, foram identificados eventos advectivos com base na relação entre os fluxos de calor e o saldo de radiação (critério de Verma et al., 1978). Os dados foram agrupados em quatro categorias: não advectivo, parcialmente advectivo, advectivo úmido e advectivo seco. Os resultados a seguir analisam a distribuição e o comportamento desses tipos de advecção ao longo do tempo e do ciclo diurno, com foco também na sua relação com a precipitação.

1. Proporção dos Tipos de Advecção por Mês (13 meses)

O primeiro gráfico mostra a frequência relativa de cada tipo de advecção ao longo dos 13 meses analisados. Observa-se que os dias classificados como não advectivos e parcialmente advectivo representam a maior parte dos registros mensais, entre 40 e 60% de ocorrência. Os dias parcialmente advectivos aparecem em segundo lugar, com variações mensais modestas. Já os eventos de advecção úmida e advecção seca são

significativamente menos frequentes, com ocorrência pontual e menor representatividade.

Esse padrão reforça o predomínio de condições atmosféricas locais no controle do balanço de energia da Caatinga, sendo a advecção um fator secundário, porém relevante para determinados períodos do ano.

2. Ciclo Diurno por tipo de Advecção

Neste segundo gráfico, o ciclo diurno médio foi calculado separadamente para cada tipo de advecção, com base nos fluxos de energia ao longo do dia. Os dias não advectivos apresentam um padrão típico de maior disponibilidade de energia durante o meio-dia, seguido por uma queda gradual. Em contraste, os dias advectivos úmidos exibem picos distintos de fluxo de calor latente (LE), indicando a influência da entrada de ar úmido externo. Os advectivos secos, por sua vez, demonstram aumento no fluxo de calor sensível (H), caracterizando a entrada de ar mais seco e quente.

Os dias parcialmente advectivos apresentam comportamento intermediário entre os extremos, destacando-se por sua variabilidade. Este gráfico mostra como a advecção modifica significativamente o padrão de troca de energia entre a superfície e a atmosfera.

3. Distribuição da Precipitação por Tipo de Advecção

O terceiro gráfico é uma caixa de distribuição (boxplot) da precipitação acumulada diária agrupada pelos tipos de advecção. Dias parcialmente advectivos e advectivos úmidos mostram maiores medianas e amplitudes de precipitação, sugerindo que a presença de advecção está relacionada à ocorrência de chuva, especialmente quando associada à umidade. Por outro lado, dias não advectivos e advectivos secos apresentam baixa precipitação ou sua ausência.

Esse padrão sugere que eventos de advecção úmida podem contribuir para a instabilidade e formação de precipitação na região, mesmo em clima semiárido.

4. Ciclo Diurno Médio por Score Advectivo (com faixas horárias)

Este gráfico apresenta o número médio de registros ao longo do ciclo diurno para os diferentes scores de advecção (0 = não advectivo, 1 = parcialmente advectivo, 2 = advectivo forte), destacando os períodos do dia (madrugada, manhã, tarde e noite) com cores de fundo. Nota-se que os registros de score 2 ocorrem principalmente no período da tarde, entre 12h e 16h, sugerindo maior ocorrência de advecção nos horários de máxima temperatura e maior instabilidade atmosférica.

Scores 0 e 1 têm distribuição mais homogênea ao longo do dia. A concentração de eventos advectivos fortes durante a tarde pode estar relacionada ao maior gradiente horizontal de temperatura e umidade nesse período. Inserir como Figura 4 – Ciclo Diurno por Score de Advecção.

5. Série Temporal de Precipitação e Score Advectivo

O último gráfico apresenta a evolução temporal diária do score advectivo (em laranja) e da precipitação (em azul) ao longo do período analisado. É possível visualizar que os maiores picos de precipitação ocorrem em dias com scores 1 e 2, reforçando a associação entre advecção e eventos de chuva.

Além disso, observa-se uma concentração de eventos advectivos e pluviosidade nos primeiros meses do ano, compatível com a estação chuvosa da Caatinga. Este gráfico é ideal para discutir a sazonalidade da advecção em relação ao regime pluviométrico. Inserir como Figura 5 – Série Temporal de Precipitação e Score de Advecção.

6. Variação mensal do balanço de radiação disponível ($R_n - S - G$)

O gráfico da variabilidade sazonal de $R_n - S - G$ mostra um padrão típico da região semiárida, com valores mais elevados entre os meses de outubro a março (meses 10 a 15), indicando maior disponibilidade de energia para processos de troca com a superfície, coincidentes com o período pré-chuvoso. Os menores valores ocorrem durante os meses de menor incidência solar.

O desvio padrão evidencia maior variabilidade durante o início e final do ano, possivelmente associado à nebulosidade e mudanças sazonais da radiação solar.

7. Heatmap do score advectivo por hora e mês

O heatmap revela que os maiores scores advectivos concentram-se entre 10h e 16h, principalmente nos meses 1, 4, 5, 6 e 12, com médias mais elevadas. Isso indica maior probabilidade de advecção de calor ou umidade nas horas mais quentes do dia.

O padrão reforça a hipótese de advecção associada a períodos de maior radiação e turbulência atmosférica.

8. Distribuição horária dos scores advectivos (histograma separado)

Os registros de score 0 (não advectivos) são dominantes ao longo de todo o dia. Já o score 2 (advectivo forte) ocorre com maior frequência entre 10h e 14h, sugerindo maior contribuição da advecção neste intervalo.

O score 1 apresenta um padrão intermediário, reforçando sua natureza de transição.

9. Distribuição dos scores por hora e mês

A linha temporal mostra que os registros de score 2 são pontuais, com destaque nos meses 5 e 12, enquanto o score 0 é recorrente em todos os meses. O vácuo entre os meses 8 e 9 corresponde a falhas na coleta de dados, preservadas no gráfico para manter a integridade da série.

A organização por hora permite identificar os períodos com maior influência advectiva.

Conclusão

O presente estudo avaliou a ocorrência e os efeitos da advecção no balanço de energia e nos padrões de troca de CO₂ em ambiente de Caatinga preservada, utilizando dados de alta frequência provenientes da Estação Ecológica do Seridó. A partir das aplicações, foi possível classificar os dias em diferentes tipos de advecção — não advectivo, parcialmente advectivo, advectivo úmido e advectivo seco, e investigar sua distribuição sazonal, comportamento no ciclo diurno e relação com a precipitação.

Os resultados evidenciaram o predomínio de dias não advectivos ao longo de todo o ano, indicando que o sistema climático local da Caatinga opera, majoritariamente, sob influência de processos turbulentos internos, com papel secundário da advecção. No entanto, a análise do ciclo diurno e da série temporal revelou que os eventos advectivos, embora menos frequentes, ocorrem com maior intensidade durante o período da tarde, destacando-se principalmente nos horários de pico de temperatura e radiação, sugerindo uma influência de gradientes horizontais de energia nesses momentos.

Adicionalmente, os dias classificados como advectivos úmidos e parcialmente advectivos apresentaram maior associação com eventos de precipitação, sugerindo que a advecção de umidade pode desempenhar papel importante em episódios de instabilidade atmosférica e chuvas, mesmo em um bioma semiárido. Essa observação é relevante para a compreensão dos mecanismos que regulam o ciclo hidrológico em regiões com déficit hídrico pronunciado.

Por fim, os padrões observados apontam para a necessidade de considerar a advecção como fator potencial de modulação nos estudos de balanço de energia e trocas gasosas em ecossistemas secos. Embora não seja o fator dominante, a sua ocorrência pontual pode alterar significativamente os fluxos de calor e a produtividade do ecossistema, o que reforça sua inclusão em análises micrometeorológicas detalhadas.

Referências

ALVES, Edevaldo Miguel. Fluxos de energia, vapor d'água e CO₂ entre a vegetação e a atmosfera em áreas de pastagem e Caatinga no semiárido pernambucano. 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/16202>.

ASSAD, Eduardo Delgado; ASSAD, Maria Leonor Ribeiro Casimiro Lopes. Mudanças do clima e agropecuária: impactos, mitigação e desafios. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0103-4014.202438112.015>.

BALDOCCHI, Dennis D. Avaliação da técnica de covariância de vórtices para avaliar as taxas de troca de dióxido de carbono dos ecossistemas: passado, presente e futuro. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00629.x>.

BALDOCCHI, Dennis D. Como as medições de fluxo de covariância turbulenta contribuíram para nossa compreensão da biologia da mudança global. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcb.14807>.

CUSTÓDIO, Lady Layana Martins. Estimativa da produtividade primária bruta no nordeste do Brasil com produtos MODIS e influência da base de dados meteorológicos. 2021. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/25062>.

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO, JUAZEIRO, BA, BRASIL; LABORATÓRIO DE AGROMETEOROLOGIA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, PETROLINA, PE, BRASIL; UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO, UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA, SERRA TALHADA, PE, BRASIL. Fluxos de radiação e energia em Caatinga preservada e cana-de-açúcar no semiárido brasileiro. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-7786333005>.

FERNANDES, Edson Xavier; NERY, Jonas Teixeira. Balanço de energia e fluxo de CO₂: Cerrado da Floresta Estadual de Assis. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/issn.2179-0892.geousp.2013.75436>.

GIONGO, Vanderlise et al. Carbono no sistema solo-planta no semiárido brasileiro. 2011. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/45503017.pdf>.

GOMES, Daniel da Silva; SANTOS, Sabrina Kelly dos; SILVA, João Henrique Constantino Sales; SANTOS, Teófilo de Medeiros; SILVA, Ermerson de Vasconcelos; BARBOSA, Alex da Silva. CO₂flux e temperatura da superfície edáfica em áreas de Caatinga. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v14.4.p1898-1908>.

MESTRADO PROFISSIONAL EM CLIMATOLOGIA E APLICAÇÕES NOS PAÍSES DA CPLP E ÁFRICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ; INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, CENTRO REGIONAL DO NORDESTE, UNIDADE DE EUSÉBIO. Impactos das mudanças climáticas no bioma Caatinga na percepção de estudantes do ensino fundamental. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-7786353002>.

MORAIS, Ygor Cristiano Brito et al. Análise do sequestro de carbono em áreas de Caatinga do semiárido pernambucano. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-7786324007>.

NUNES, Luís Alfredo Pinheiro Leal; FILHO, João Ambrósio de Araújo; MENEZES, Rony Itálo de Queiroz. Impacto da queimada e do pousio sobre a qualidade de um solo sob Caatinga no semiárido nordestino. 2006. Disponível em: <https://periodicos.ufersa.edu.br/caatinga/article/download/237/39>.

OLIVEIRA, Cássio Lopes de et al. Este estudo teve como objetivo quantificar os fluxos de CO₂ e a evapotranspiração (ET) na Caatinga. 2023. Disponível em: <https://www.academia.edu/download/101885300/43679.pdf>.

OLIVEIRA, Emerson Damasceno de; FERNANDEZ, José Henrique. Um novo modelo climático simplificado: Global resolved energy balance with galactic cosmic rays (GREB-GCR) theory. 2020. Disponível em:
<https://www.academia.edu/download/81933644/34972.pdf>.

PACHECO, Maria Raquel Pereira dos Santos; HELENE, Maria Elisa Marcondes. Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO₂. 1990. Disponível em:
<https://doi.org/10.1590/S0103-40141990000200010>.

SANTOS, Adriana Maria Adrião dos et al. Reflexões sobre os efeitos das mudanças climáticas na biodiversidade da Caatinga. 2016. Disponível em:
<https://doi.org/10.17648/diversitas-journal-v1i1.218>.

SANTOS, Cloves Vilas Boas dos et al. Validação de um modelo espectral para determinação de fluxos de CO₂ em áreas do Bioma Caatinga. 2023. Disponível em:
<https://doi.org/10.24221/jeap.8.3.2023.4724.226-239>.

SANTOS, Samira de Azevedo et al. Aspectos da variabilidade sazonal da radiação, fluxos de energia e CO₂ em área de Caatinga. 2012. Disponível em:
<https://doi.org/10.26848/rbgf.v5i4.232866>.

SILVA, Julio Tóta da. Estudo da advecção horizontal de CO₂ em florestas na Amazônia e sua influência no balanço noturno de carbono. 2009. Disponível em:
<https://repositorio.inpa.gov.br/handle/1/12968>.

SOUZA, Bartolomeu Israel de; ARTIGAS, Rafael Cámara; LIMA, Eduardo Rodrigues Viana de. Caatinga e desertificação. 2015. Disponível em:
<https://doi.org/10.4215/RM2015.1401.0009>.

SOUZA, Luciana Sandra Bastos de et al. Balanço de energia e controle biofísico da evapotranspiração na Caatinga em condições de seca intensa. 2015. Disponível em:
<https://doi.org/10.1590/S0100-204X2015000800001>.

TABARELLI, Marcelo et al. Caatinga: legado, trajetória e desafios rumo à sustentabilidade. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21800/2317-66602018000400009>.

VALENTE, Fabíola Carolina Pereira et al. Método de pós-fechamento do balanço de energia para avaliação dos fluxos de modelos da superfície terrestre. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460X20129>.

Anexos

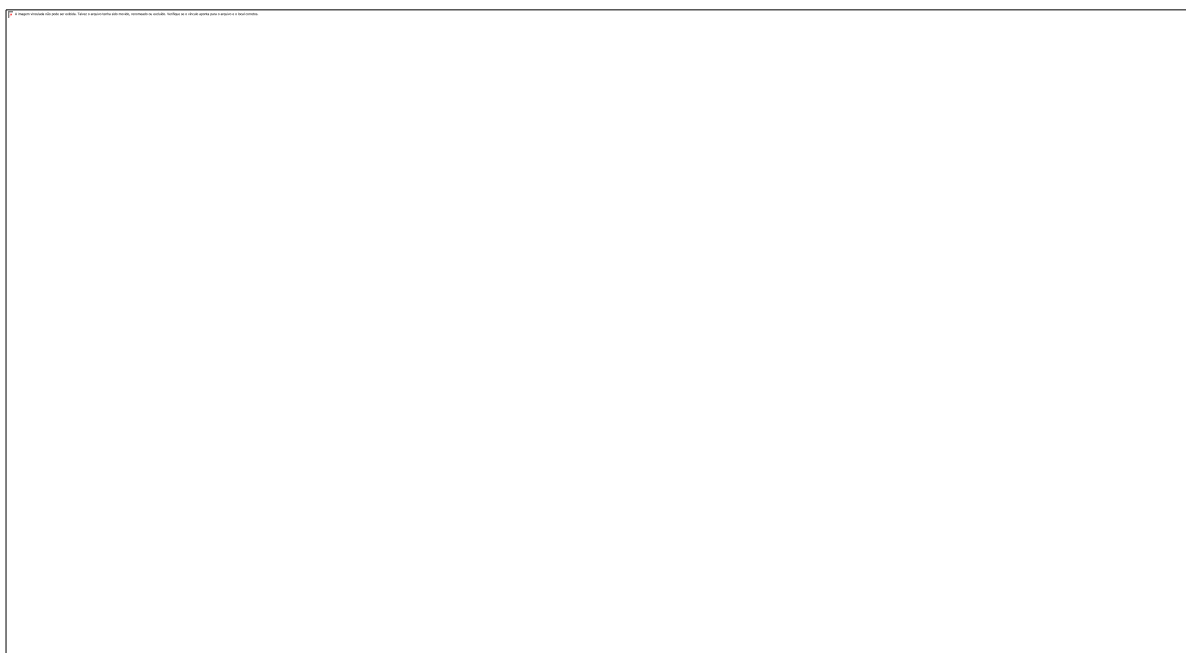


Figura 1

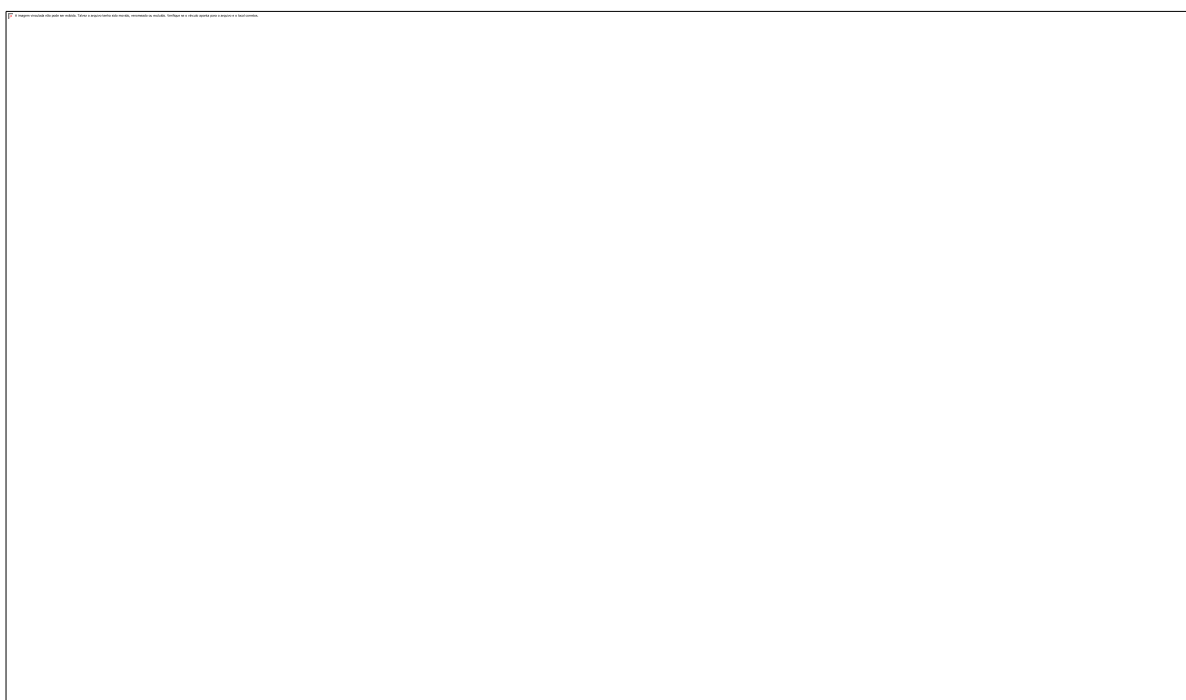


Figura 2

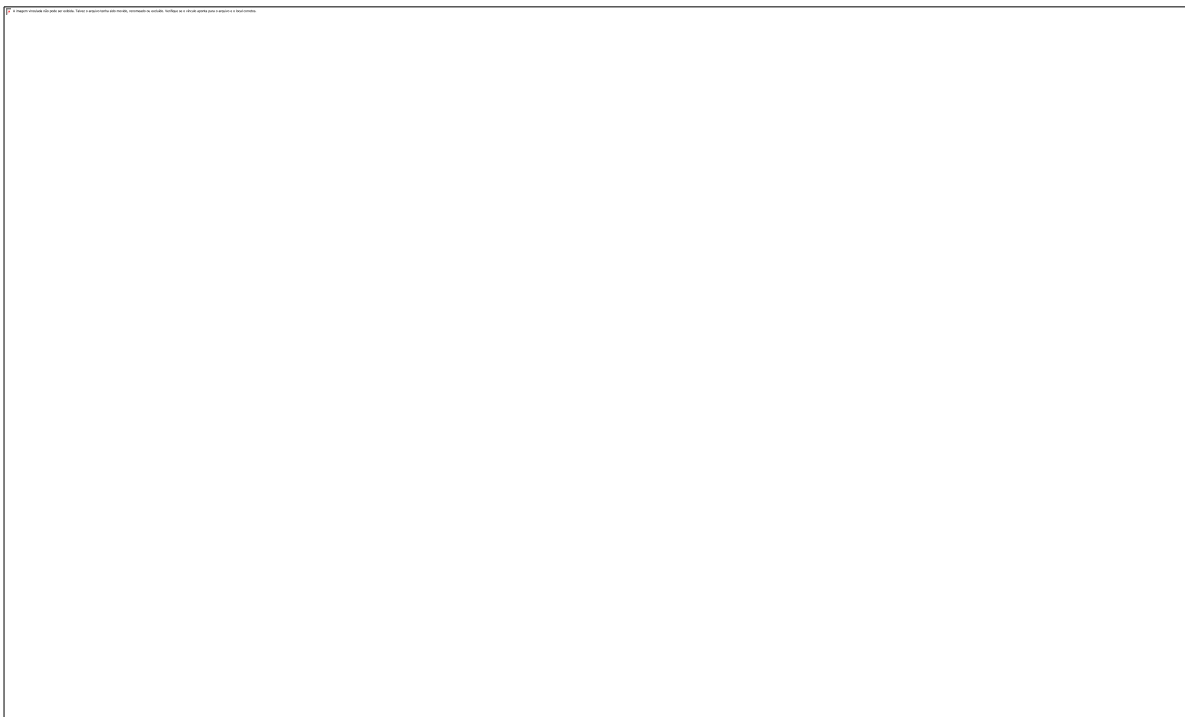


Figura 3

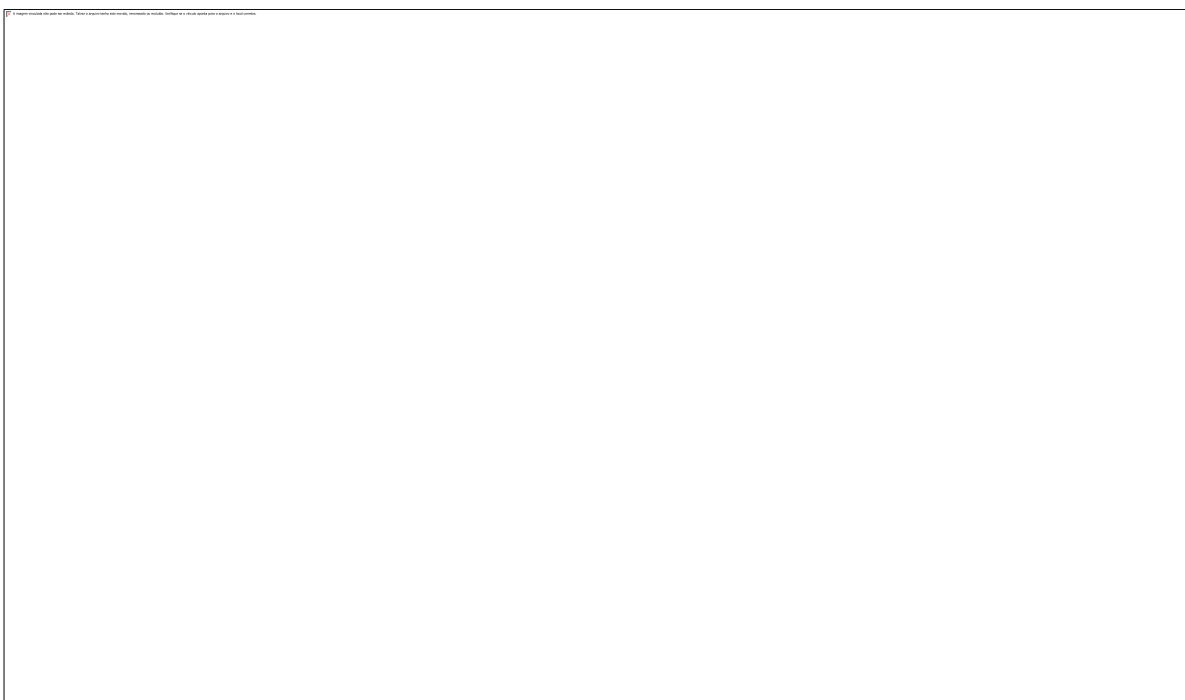


Figura 4

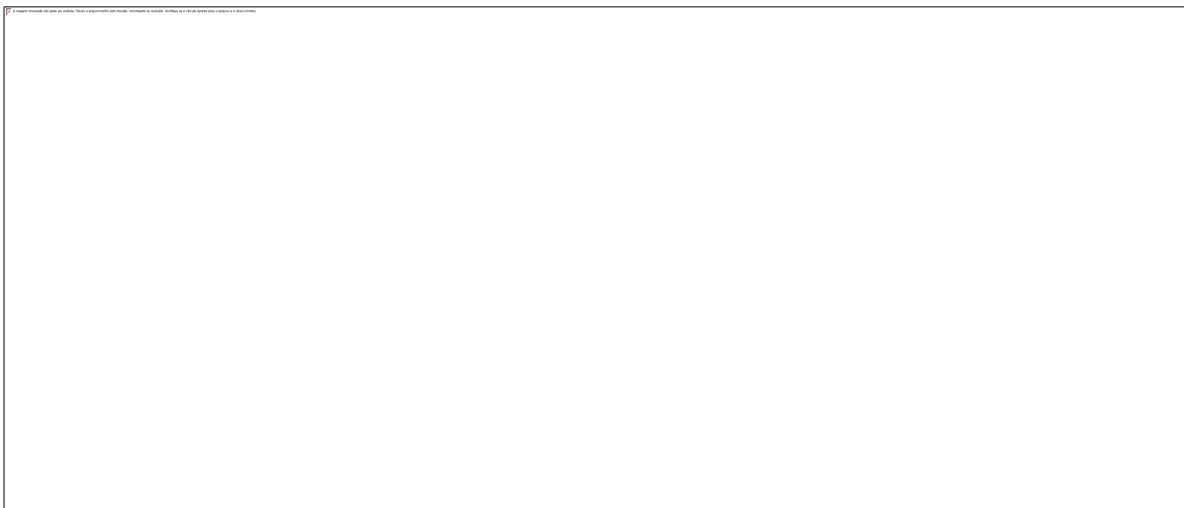


Figura 5

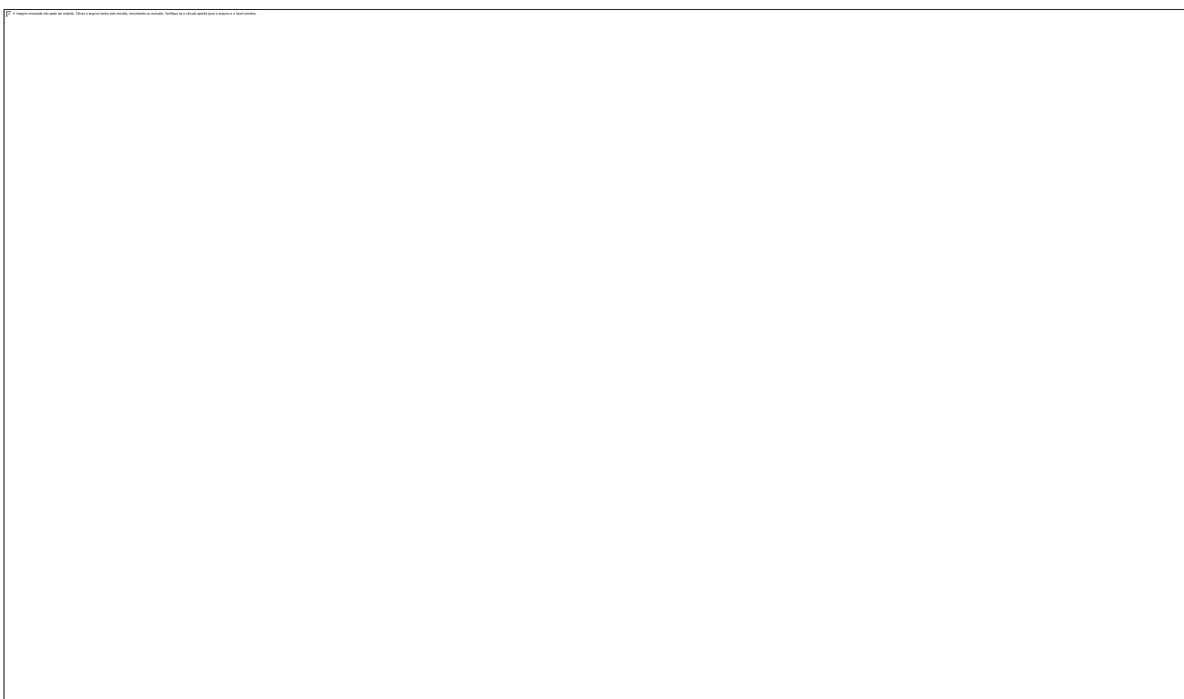


Figura 6

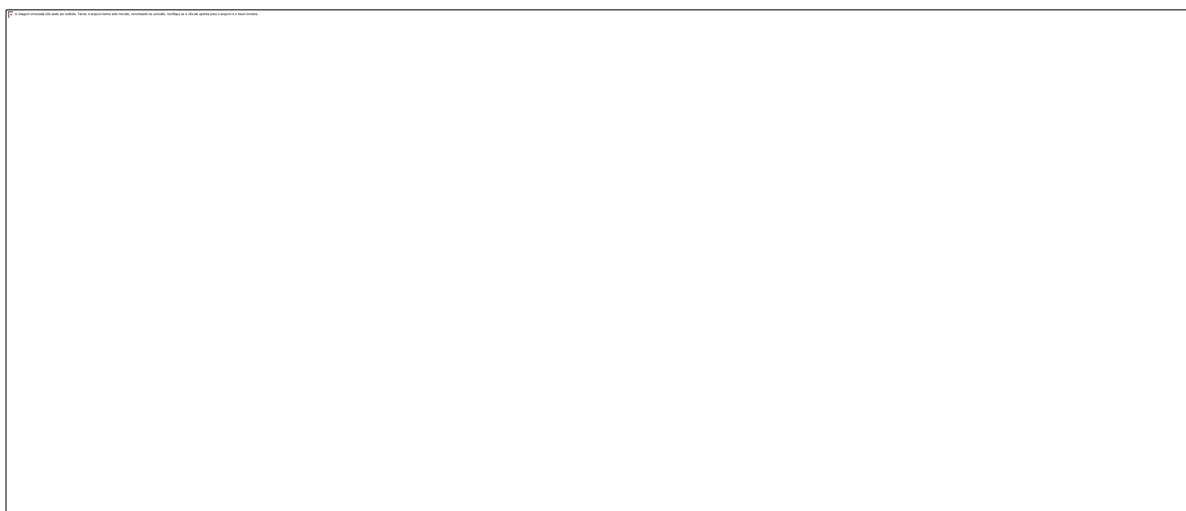


Figura 7

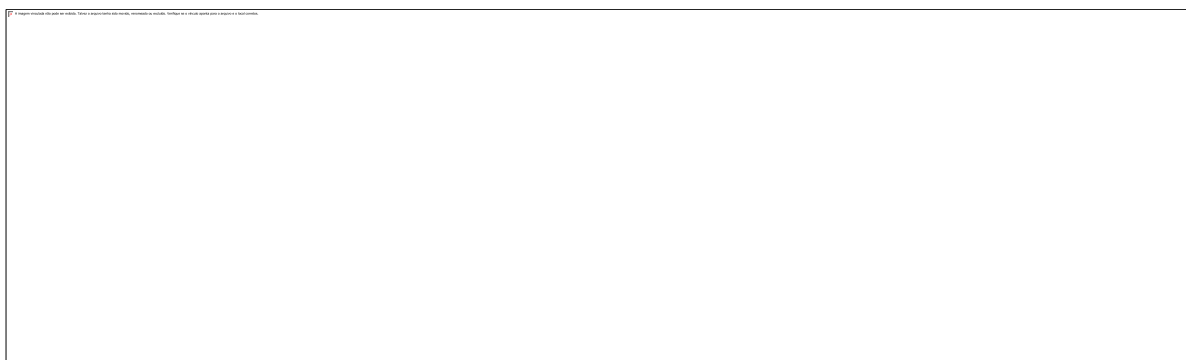


Figura 8

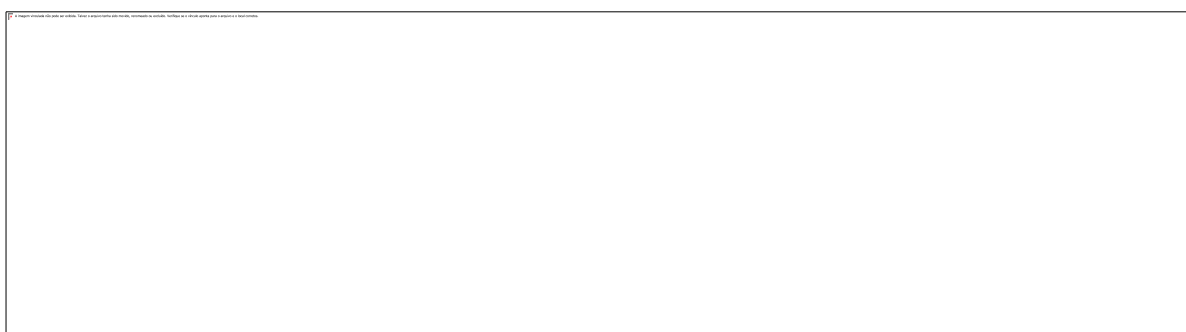
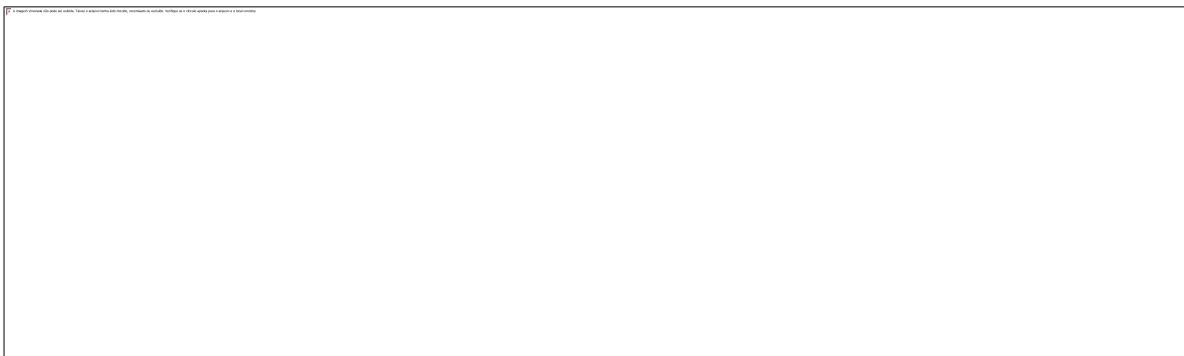


Figura 9



Quadro 1

CÓDIGO: ET0292

AUTOR: GABRIEL HENRIQUE CAMPOS MEDEIROS

ORIENTADOR: MARCIO EDUARDO KREUTZ

TÍTULO: Otimização de Modelos Arquiteturais para Redes em Chip Definidas por Software (SDNoC)

Resumo

As Networks-on-Chip (NoCs) constituem uma infraestrutura de comunicação escalável e eficiente para aplicações paralelas e distribuídas. O paradigma definido por software, denominado Software-Defined Networks-on-Chip (SDNoCs), potencializa tais sistemas ao promover o desacoplamento entre os planos de controle e de dados, possibilitando a implementação de estratégias de roteamento dinâmicas e centralizadas. Neste estudo, propõe-se a investigação do emprego de topologias irregulares em SDNoCs, com o intuito de explorar alternativas arquiteturais que transcendam as malhas regulares convencionais. A avaliação conduzida contempla diferentes configurações de topologia irregular, considerando métricas de área de hardware e latência de comunicação.

Palavras-chave: Paralelismo, Topologia irregular, Rede em chip definida por software

TITLE: Optimization of Architectural Models for Software-Defined Networks-on-Chip (SDNoC)

Abstract

Networks-on-Chip (NoCs) provide a scalable communication infrastructure for parallel and distributed applications. The software-defined paradigm, Software-Defined Networks-on-Chip (SDNoCs), enhances these systems by decoupling control and data planes, enabling flexible routing strategies managed by a central controller. In this work, we investigate the impact of adopting irregular topologies in SDNoCs, aiming to exploit design flexibility beyond traditional regular meshes. Our study evaluates different irregular configurations, analyzing their trade-offs in terms of hardware area and communication latency.

Keywords: Parallelism, Irregular Topologies, Software-Defined Network-on-chip

Introdução

Avanços nas tecnologias de systems-on-chips (SoCs) têm impulsionado de forma significativa a necessidade de novas estratégias de projeto arquitetural e exploração do espaço de design, de modo a atender aos requisitos crescentes das aplicações modernas. Com a evolução do hardware, demandas cada vez mais complexas tornam-se viáveis, o que, por sua vez, estimula o surgimento de aplicações ainda mais exigentes e pressiona por soluções arquiteturais capazes de lidar com essas restrições.

Os SoCs atuais incorporam alto poder de processamento, múltiplos núcleos e componentes especializados para requisitos específicos, dando origem aos Multiprocessor Systems-on-Chip (MPSoCs). Esses sistemas podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Nos MPSoCs homogêneos, os núcleos são projetados para executar aplicações de propósito geral. Já nos heterogêneos, cada núcleo é especializado para tarefas específicas, como o processamento digital de imagens, tornando-os mais adequados a cenários de aplicação dedicados.

Com as limitações inerentes ao uso de barramentos, surgiram demandas por novos mecanismos de comunicação. Nesse contexto, as arquiteturas de Networks-on-Chip (NoCs) consolidaram-se como uma alternativa promissora, oferecendo benefícios como paralelismo na comunicação e maior largura de banda, proporcional ao aumento do número de núcleos. Entretanto, apesar dessas vantagens, as NoCs também apresentam desafios, como atrasos de comunicação decorrentes do processo de roteamento de pacotes e de situações de congestionamento da rede.

Diante dessas limitações, torna-se essencial considerar estratégias de mapeamento de tarefas que melhorem a eficiência da comunicação em NoCs. Neste trabalho, propomos uma abordagem baseada no conceito de Software-Defined NoCs (SDNoCs), inspirado no paradigma de Software-Defined Networking (SDN) em redes de computadores. O princípio fundamental das SDNs consiste no desacoplamento entre os planos de controle e de dados, permitindo que as decisões de comunicação sejam centralizadas em um controlador. Esse controlador atua como orquestrador da rede, definindo e gerenciando as operações de roteamento de acordo com os protocolos estabelecidos.

Casado et al. [4], por exemplo, define SDN como um autômato que orquestra a comutação de pacotes por meio de software de controle, centralizando a comunicação entre dispositivos programáveis e simplificando a tomada de decisões operacionais. Nesse contexto, seu papel fundamental é gerenciar a transmissão de pacotes nos canais de comunicação da rede.

As topologias irregulares, por sua vez, diferenciam-se das tradicionais grades ou malhas regulares ao introduzirem padrões de conectividade mais complexos entre os nós. Essa característica tem se mostrado especialmente relevante no projeto de arquiteturas modernas, como SoCs e NoCs, por permitir a adaptação a cenários de comunicação heterogêneos e cargas de tráfego assimétricas. Enquanto as topologias regulares podem sofrer com gargalos e rotas ineficientes em determinados casos, as topologias irregulares oferecem maior flexibilidade para ajustar-se dinamicamente às exigências de comunicação. Além disso, por possibilitarem a customização das conexões de acordo com o perfil de aplicação, também favorecem uma utilização mais eficiente da área de hardware, evitando sobrecarga de recursos em regiões da rede com baixa demanda.

Dessa forma, configuram-se como uma alternativa promissora para equilibrar desempenho e custo em aplicações com padrões de tráfego variados.

Metodologia

Esta pesquisa adota uma metodologia voltada à otimização do desempenho em sistemas network-on-chip (NoC), com foco na redução da latência e na eficiência da utilização de área de hardware, explorando o paradigma de software-defined networks-on-chip (SDNoCs) em conjunto com topologias irregulares. Nesta seção, descrevem-se as ferramentas, processos e critérios empregados no estudo.

Para este trabalho, foi desenvolvido um simulador próprio, implementado em C++ com uso da biblioteca SystemC, especificamente projetado para atender às necessidades da pesquisa. O simulador modela uma rede-em-chip definida por software, permitindo a configuração de diversos parâmetros críticos para a análise de desempenho e de área. Suas principais funcionalidades incluem:

Configuração de topologias regulares e irregulares, possibilitando avaliar o impacto arquitetural sobre latência e utilização de área;

Definição do número de switches e controladores, permitindo experimentos com diferentes níveis de complexidade e implicações de área;

Emulação de múltiplos padrões de tráfego (Uniform, Butterfly, Bit-Reversal, Complement), representando cenários realistas de comunicação e permitindo análise de como a topologia afeta a ocupação de recursos;

Aplicação de diferentes algoritmos de controle de rede, viabilizando comparações de desempenho e de eficiência de área;

A rede é representada como um grafo $G = (V, E)$, em que V corresponde ao conjunto de switches e E ao conjunto de enlaces bidirecionais que os interconectam. Diferentemente das NoCs convencionais, nas quais o roteamento é distribuído entre os roteadores, em SDNoCs essa função é centralizada em um controlador que executa o software de controle. Por esse motivo, os elementos de interconexão são tratados como switches, refletindo sua função simplificada, enquanto o controlador concentra a responsabilidade pelas decisões de roteamento.

Essa modelagem baseada em grafos permite simular uma ampla variedade de configurações de rede, abrangendo tanto topologias regulares quanto irregulares, e analisar seu impacto sobre latência e utilização de área. Além disso, possibilita a reprodução de diferentes padrões de tráfego e estratégias de controle, garantindo que o comportamento dinâmico das SDNoCs seja representado de forma fiel.

A topologia pode ser estruturada de modo regular ou irregular, sendo os nós dispostos em uma malha 2D. A rede é representada por meio de uma matriz de adjacência, indicando os enlaces disponíveis. Nessa arquitetura, todos os switches se comunicam por meio do controlador, responsável por estabelecer os caminhos entre pares de núcleos fonte e destino utilizando circuit switching.

Uma topologia é considerada irregular quando se afasta dos padrões clássicos — como barramento, anel, estrela, malha ou topologias híbridas — apresentando conexões não uniformes, distâncias variáveis ou combinações de diferentes estruturas em uma mesma rede. Essa flexibilidade não apenas melhora a latência, permitindo rotas mais eficientes, mas também possibilita uma alocação mais racional de área de hardware, evitando sobrecarga de recursos em regiões da rede com baixa demanda.

O modelo de interconexão da SDNoC estabelece ligações entre switches, núcleos de processamento e um ou mais controladores. Os controladores consistem em processadores de uso geral, nos quais é executado o software de controle que define as políticas de roteamento. Quando um núcleo deseja transmitir uma mensagem, envia uma requisição ao controlador, que a enfileira até encontrar um caminho disponível. O tempo necessário para encontrar esse caminho depende da política de roteamento adotada, sendo justamente nesse ponto que este trabalho analisa alternativas de otimização de latência e de ocupação de área. Uma vez estabelecida a rota, o controlador autoriza a transmissão dos pacotes; ao término da comunicação, a rota é liberada e o controlador passa a atender à próxima requisição da fila.

Os padrões de tráfego em NoCs descrevem a forma como os dados são transferidos entre os diferentes nós da rede e constituem um aspecto fundamental para a avaliação do desempenho. Neste estudo, foram utilizados os padrões Uniform, Butterfly, Bit-Reversal e Complement, cada um influenciando o comportamento da rede de maneira distinta e permitindo analisar de forma precisa a eficiência em termos de latência e utilização de área.

No contexto da SDNoC, o estabelecimento de rotas é realizado pelo controlador por meio de circuit switching, alocando todos os enlaces de um caminho entre uma origem e um destino a uma única transmissão, evitando compartilhamento de enlaces entre diferentes rotas, o que contribui para previsibilidade de desempenho e melhor dimensionamento de área.

Em termos arquiteturais, os switches empregados nas SDNoCs apresentam complexidade reduzida em relação aos roteadores tradicionais de NoCs, consistindo essencialmente em multiplexadores. Entretanto, a implementação utilizada neste trabalho incorpora buffers de entrada de 1 flit por porta, capazes de realizar leitura e escrita em um ciclo. Essa estratégia garante qualidade de sinal em redes extensas e permite dimensionar a área de hardware de forma mais eficiente, atuando como repetidores e evitando a necessidade de recursos adicionais.

A latência média foi adotada como métrica principal, e a avaliação de área foi realizada através da síntese em VHDL para obter uma estimativa da ocupação de hardware. O núcleo controlador foi assumido equivalente à área de um processador RISC-V,

permitindo analisar o balanceamento entre recursos do controlador e a rede NoC, identificando compromissos entre latência e ocupação de área em diferentes topologias.

Resultados e Discussões

Os resultados foram obtidos a partir das médias dos valores gerados em cada simulação. As Figuras 1 a 4 apresentam os resultados de latência em topologias regulares. Observa-se que o aumento do número de unidades de controle leva a uma redução leve na latência, embora não de forma significativa.

As Figuras 5 e 6 mostram os resultados de latência em topologias irregulares. No padrão de tráfego Uniform, verifica-se que o aumento do número de núcleos elevou a latência, sendo provável que a coordenação entre as unidades de controle seja responsável por esse efeito.

A comparação entre diferentes topologias evidencia que, apesar da topologia irregular possuir menos canais entre switches, seu desempenho se mantém comparável ao de uma malha regular com canais adicionais.

Adicionalmente, observa-se que o número de unidades de controle parece influenciar a latência em padrões de tráfego distintos do Uniform. Essa tendência é ilustrada nas Figuras 2 a 4, mostrando que a latência diminui de forma mais significativa em padrões de tráfego não uniformes à medida que o número de unidades de controle aumenta.

Conclusão

Este trabalho aborda a lacuna na aplicação de topologias irregulares em Software-Defined Networks-on-Chip (SDNoCs), com o objetivo de otimizar a eficiência do roteamento e reduzir a complexidade de hardware. Para tanto, foi desenvolvido um simulador flexível de SDNoC, capaz de suportar diferentes topologias de rede e padrões de tráfego, fornecendo uma plataforma robusta para a avaliação de distintas estratégias de projeto no contexto de SDNoCs.

Os resultados obtidos indicam que, apesar de apresentarem menos canais, as topologias irregulares demonstram desempenho comparável ou ligeiramente superior ao das topologias regulares, especialmente em termos de latência. Esse resultado evidencia o potencial de exploração de projetos personalizados em SDNoCs para melhorar tanto a eficiência quanto a utilização de área de hardware.

Contudo, desafios relacionados à escalabilidade permanecem, particularmente no que se refere aos mecanismos de controle centralizado inerentes às arquiteturas SDNoC. Pesquisas futuras podem concentrar-se na melhoria da escalabilidade por meio da

distribuição do controle ou da integração de estratégias de roteamento adaptativas baseadas em aprendizado de máquina. Além disso, a expansão do simulador para incorporar cenários de tráfego mais complexos e projetos tolerantes a falhas ampliaria sua aplicabilidade.

Ao abordar essas limitações e continuar a explorar os benefícios específicos das topologias irregulares, avanços futuros em SDNoCs podem oferecer soluções de interconexão mais eficientes e personalizáveis para sistemas heterogêneos emergentes.

Referências

1. L. Benini, G. De Micheli, Networks on chips: A new soc paradigm, computer 35 (1) (2002) 70–78.
2. J. R. Gomez-Rodriguez, R. Sandoval-Arechiga, S. Ibarra-Delgado, V. I. Rodriguez-Abdala, J. L. Vazquez-Avila, R. Parra-Michel, A survey of software-defined networks-on-chip: Motivations, challenges and opportunities, Micromachines 12 (2) (2021) 183.
3. M. Casado, M. J. Freedman, J. Pettit, J. Luo, N. Gude, N. McKeown, S. Shenker, Rethinking enterprise network control, IEEE/ACM Transactions on Networking 17 (4) (2009) 1270–1283.
4. M. Casado, T. Koponen, R. Ramanathan, S. Shenker, Virtualizing the network forward-ing plane, in: Proceedings of the Workshop on Programmable Routers for Extensible Services of Tomorrow, 2010, pp. 1–6.
5. M. Goli, J. Stoppe, R. Drechsler, 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, pp. 377–384.

Anexos

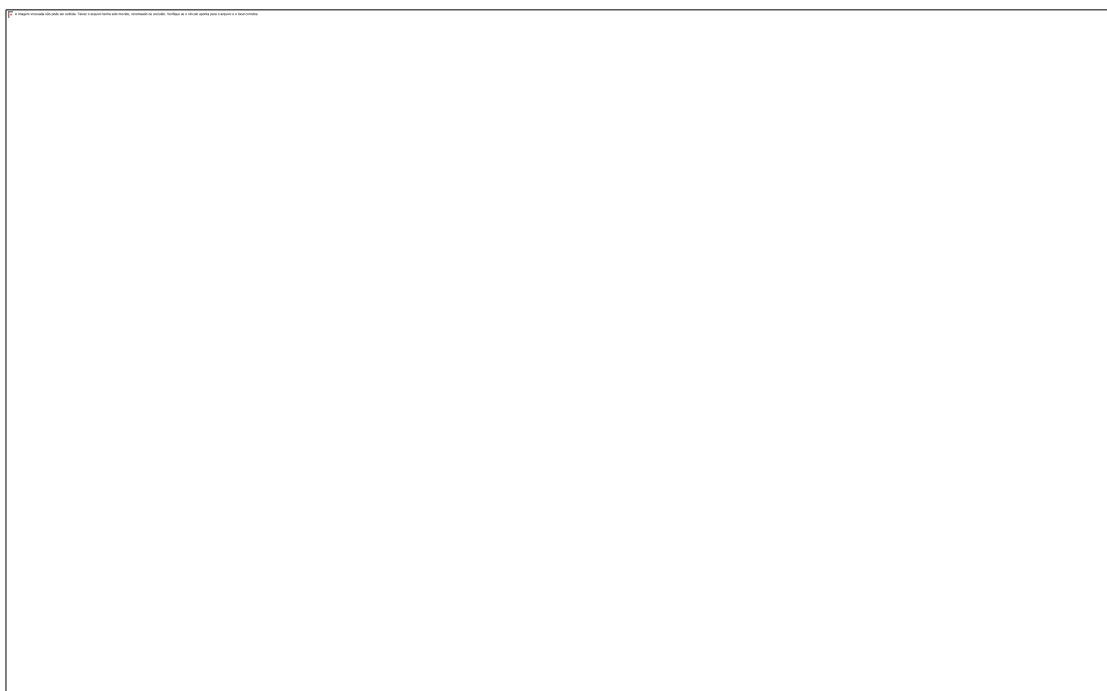


Imagem 1 - Resultados padrão uniforme

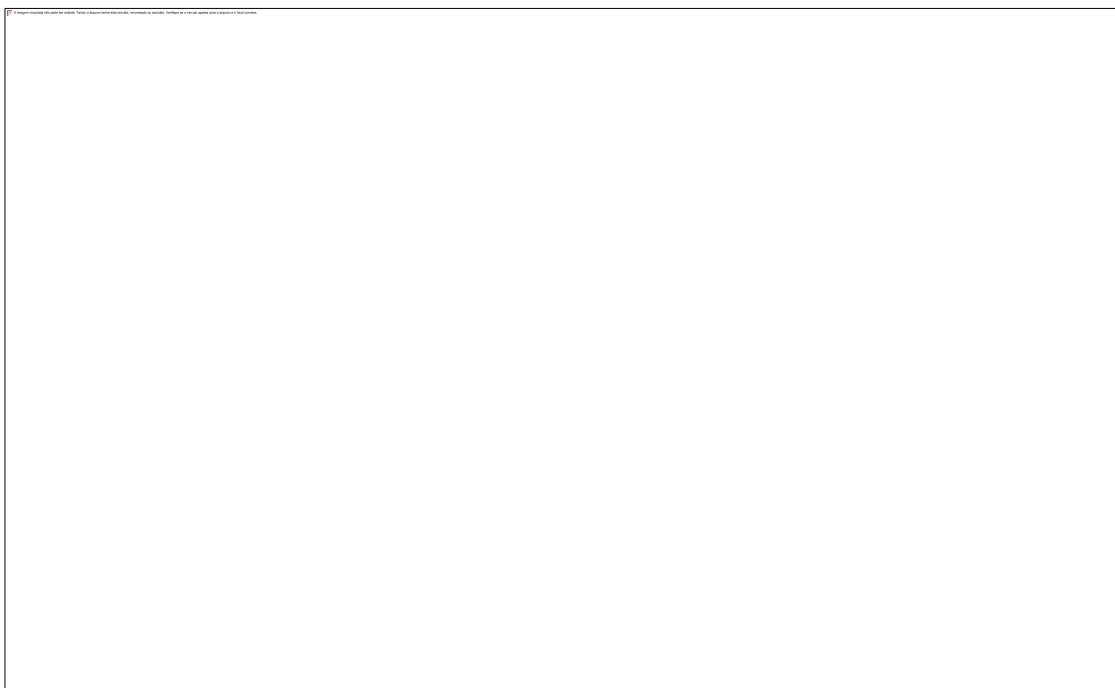


Imagem 2 - Resultados padrão butterfly

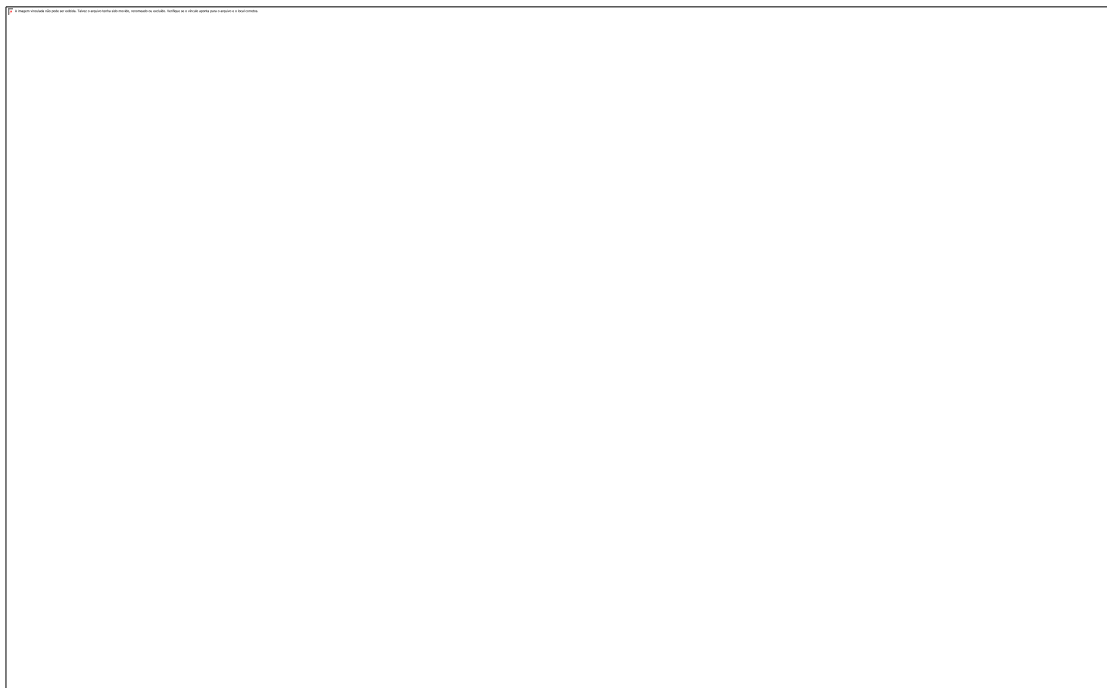


Imagem 3 - Resultados Padrão Bit-reversal

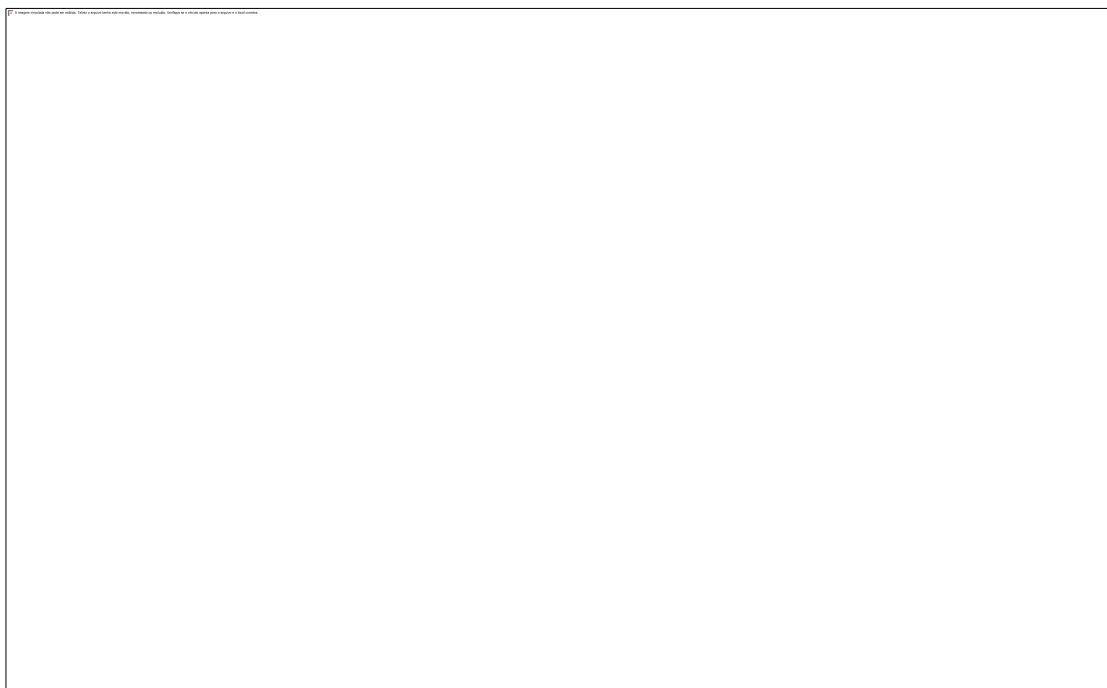


Imagem 4 - Resultados Padrão Complemento

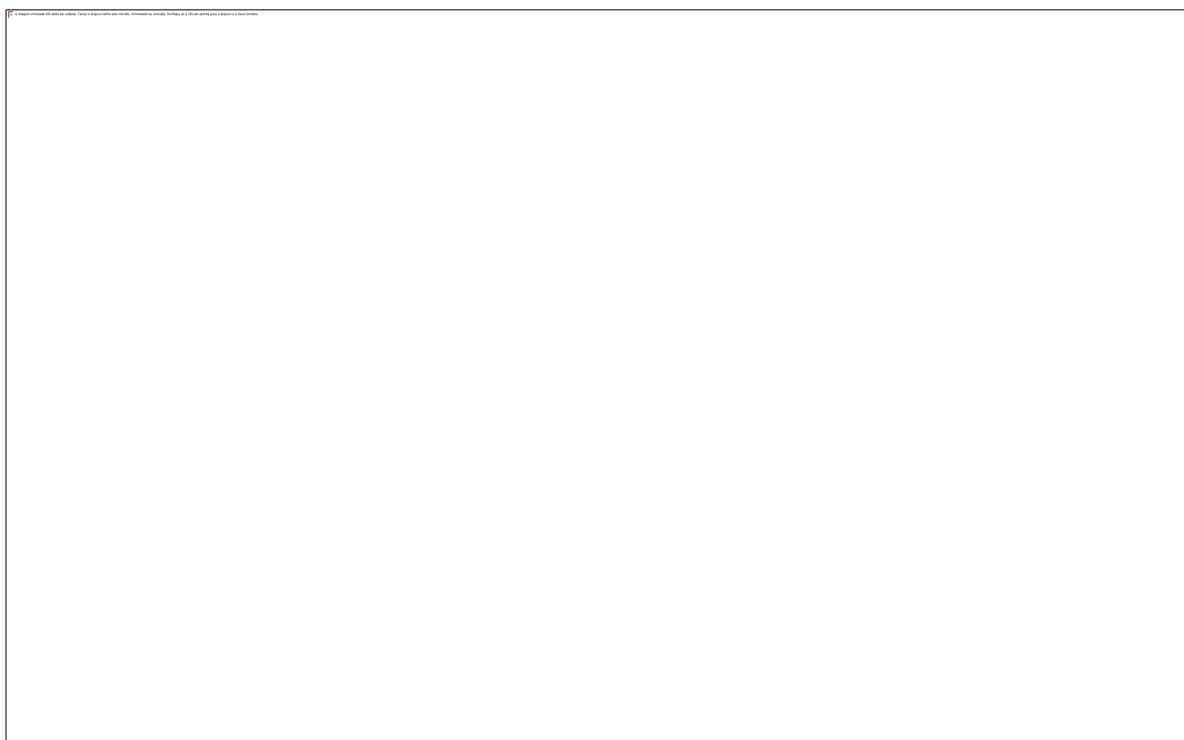


Imagem 5 - Resultados Irregular e padrão uniforme

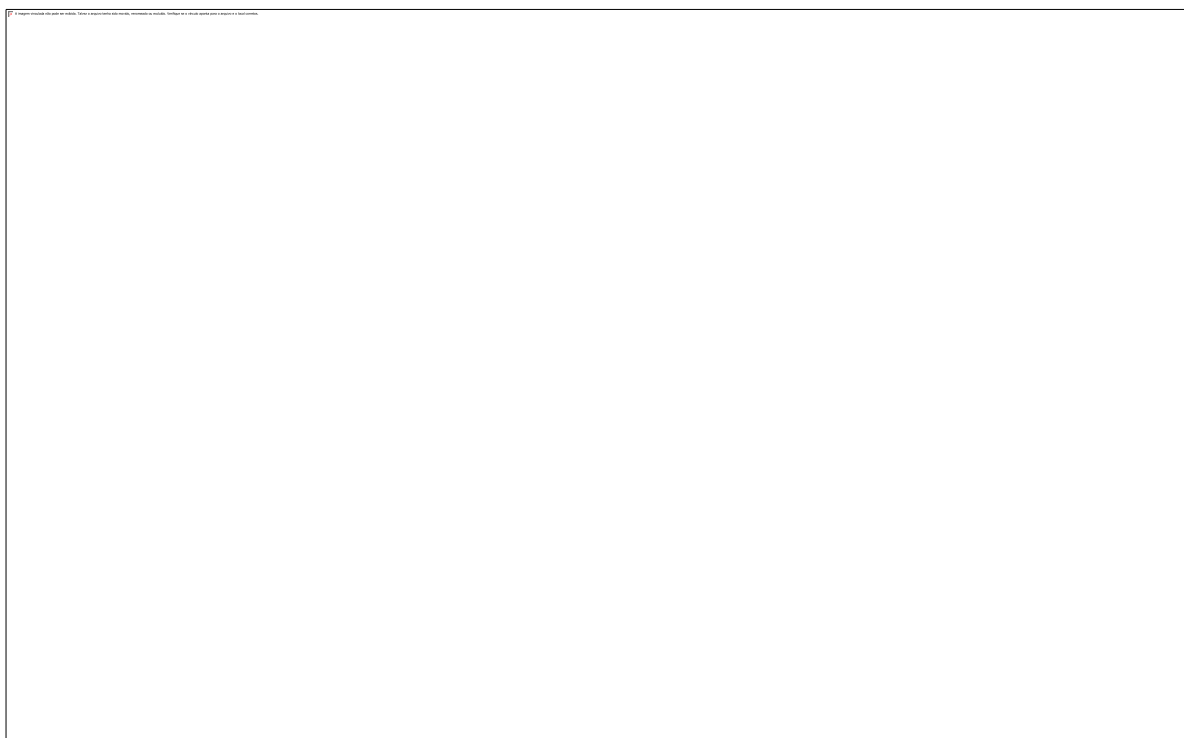


Imagem 6 - Resultados Irregular e padrões alternativos

CÓDIGO: ET0296

AUTOR: EDUARDO HENRIQUE DE QUEIROZ

ORIENTADOR: JOSE DIAS DO NASCIMENTO JUNIOR

TÍTULO: Estudo de movimentos estocásticos usando a o modelo da cadeia de Markov

Resumo

O estudo de movimentos estocásticos está presente na área da física chamada mecânica estatística, a qual foi desenvolvida para estudar sistemas com grandes quantidades de partículas. Nesse período, foi necessário modelar matematicamente processos cujo o comportamento é imprevisível. Para esse estudo foi necessário conciliar conhecimentos da teoria da probabilidade e dados estatísticos a fim de buscar soluções matemáticas para os chamados sistemas estocásticos. Nesse viés, o modelo matemático da cadeia de Markov foi fundamental para o cálculo das probabilidades de um certo evento acontecer e certos eventos tanto da natureza como em outras áreas do conhecimento seguem as características de um processo markoviano.

Palavras-chave: Cadeia de Markov

TITLE: A study of stochastic processes using the Markov chain model

Abstract

The study of stochastic movements is part of the area of physics called statistical mechanics, which was developed to study systems with a large number of particles. During that period, it was necessary to mathematically model processes whose behavior is unpredictable. For this study, it was essential to combine knowledge from probability theory and statistical data in order to find mathematical solutions for so-called stochastic systems. In this context, the Markov chain mathematical model was fundamental for calculating the probabilities of a certain event happening. Certain events, both in nature and in other fields of knowledge, follow the characteristics of a Markovian process.

Keywords: Markov Chain. Stochastic system.

Introdução

Entre os séculos XV e XVIII a história da ciência foi marcada, dentre outras descobertas científicas, pelo estudo da mecânica clássica desenvolvida primeiramente pelo físico e matemático Issac Newton e em seguida surgiram outros colaboradores como Joseph-Louis Lagrange e William Rowan Hamilton. Nesse sentido, a mecânica clássica é uma ciência que lida com sistemas determinísticos, ou seja, por meio de cálculos matemáticos é possível prever como uma partícula ou um sistema irá se comportar no futuro. No entanto, no final do século XIX e início do século XX a partir dos estudos de James Clerk Maxwell (1831-1879), Josiah Willard Gibbs (1839-1903) e Ludwig Boltzmann (1844-1906) foi desenvolvido um novo ramo da física que iria se chamar mecânica estatística. Essa nova área usa a teoria da probabilidade para lidar com fenômenos macroscópicos da natureza nos quais existem uma grande quantidade de partículas cujos movimentos não são previsíveis. Nesse viés, a cadeia de Markov surgiu como um modelo matemático desenvolvido por Andrei Andreyevich Markov (1856-1922) que nos auxilia a estudar esses eventos aleatórios, isto é, um sistema estocástico.

Metodologia

Para estudar esse modelo matemático da cadeia de Markov realizamos a pesquisa no livro "An introduction to Markov chains, lectures notes for stochastic processes" do professor Anders Tolver da universidade de Copenhagen. Além disso vídeos na plataforma do Youtube do professor Francisco Rodrigues da Universidade de São Paulo auxiliaram na compreensão dos processos markovianos.

Resultados e Discussões

Primeiramente, uma cadeia de Markov é um modelo matemático probabilístico criado pelo russo Andrei Andreyevich Markov que mostra as probabilidades de certo evento acontecer nos sistemas estocásticos. A característica principal de um processo markoviano é que o evento futuro só depende do estado atual do nosso sistema. Além disso, para o cálculo das probabilidades é necessário o princípio dos eventos independentes, o qual nos diz que a probabilidade de um evento A e B acontecerem é igual à multiplicação das probabilidades individuais do evento A acontecer e do evento B acontecer. Além disso, é válido ressaltar que quando o sistema possui muitas transições, que são as passagens de um estado para outro conforme a evolução do tempo, é necessário recorrermos ao cálculo matricial da álgebra linear e representar através de uma matriz de transição todas as probabilidades das transições de estado. De uma forma geral, aplicando a probabilidade de eventos independentes podemos calcular as chances de um evento futuro acontecer apenas multiplicando nossas matrizes de transição, como cada linha e cada coluna da matriz representa um estado, ou seja a entrada da matriz na linha 1 coluna 2 representa a probabilidade de passarmos de uma

restado representado pela linha para um estado representado pela coluna 2. Outrossim, podemos ainda generalizar esse resultado para n transições, ou seja, o conjunto de probabilidades do evento futura passadas n transições será nossa matriz de transição elevada a potência n .

Conclusão

Analizamos que a cadeia de Markov é utilizada em diversos campos da ciência como a física, a biologia e a economia. No que diz respeito à física, a cadeia de Markov é usada para estudar o movimento browniano e de difusão das partículas, na biologia ela modela o comportamento da dinâmica de populações e no mercado financeiro ela é aplicada para prever os preços das ações e verificar os riscos e a confiabilidade de retorno de um determinado investimento financeiro. Tudo isso é só alguns exemplos das aplicações da cadeia de Markov nas áreas das ciências citadas, de fato, esse modelo matemático abrange muitas outras esferas do conhecimento.

Referências

TOLVER, A. AN INTRODUCTION TO MARKOV CHAINS. [s.l: s.n.].

PROF. FRANCISCO RODRIGUES. O que são processos estocásticos? Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=WOWi6dswgkY&list=PLSc7xcwCGNh0jSylDm0QrDJaFTC3vAbvc>>.

Anexos

Este espaço é reservado para o conteúdo da apresentação. Não é permitido o uso de imagens, textos ou qualquer outro elemento que não seja o conteúdo da apresentação.

Grafo de probabilidades

CÓDIGO: ET0319

AUTOR: GLENDA YASMIN PEREIRA DE CARVALHO

ORIENTADOR: JONATHAN MOTA DA SILVA

TÍTULO: Influência do Oceano Atlântico na Precipitação e na Tendência da Disponibilidade Hídrica na Bacia do Piancó-Piranhas-Açu

Resumo

A disponibilidade hídrica nas bacias hidrográficas está diretamente ligada aos padrões climáticos e ambientais que regulam esses sistemas. O clima, por sua vez, tem como principal forçante os oceanos, que modulam e são modulados pelas condições atmosféricas. No semiárido do Nordeste brasileiro, o oceano Atlântico exerce papel essencial, sobretudo por meio do Dipolo do Atlântico Tropical (DAT), que influencia o posicionamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), principal sistema responsável pela precipitação na região. Neste contexto, este estudo analisou a influência do DAT na disponibilidade hídrica da Bacia Hidrográfica do Piancó-Piranhas-Açu (BHPPA), localizada no semiárido nordestino, bem como sua tendência temporal. Foram utilizados dados de precipitação e evapotranspiração potencial ao longo de 59 anos (1961–2019), aplicados a um modelo de balanço hídrico para cálculo da disponibilidade. Os resultados indicaram tendência de redução da disponibilidade em cerca de 4,75 mm/ano. Observou-se ainda que o DAT é positivo no segundo semestre, associado ao aquecimento da TSM no Atlântico Norte, e negativo, com maior frequência, a partir dos anos 2000. Esse padrão impactou o posicionamento da ZCIT e, consequentemente, a disponibilidade hídrica regional. A correlação, contudo, mostrou-se baixa, indicando influência de outros fatores.

Palavras-chave: ZCIT. Dipolo. Anomalia

TITLE: Influence of the Atlantic Ocean on Precipitation and Water Availability Trends in the Piancó-Piranhas-Açu Basin

Abstract

Water availability in river basins is directly linked to the climatic and environmental patterns that regulate these systems. The climate, in turn, is mainly influenced by the oceans, which modulate and are modulated by atmospheric conditions. In the semi-arid region of northeastern Brazil, the Atlantic Ocean plays an essential role, mainly through the Tropical Atlantic Dipole (TAD), which influences the position of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ), the main system responsible for precipitation in the region.

In this context, this study analyzed the influence of the TAD on water availability in the Piancó-Piranhas-Açu River Basin (BHPPA), located in the northeastern semi-arid region, as well as its temporal trend. Precipitation and potential evapotranspiration data over 59 years (1961–2019) were used and applied to a water balance model to calculate availability. The results indicated a downward trend in availability of approximately 4.75 mm/year. It was also observed that the DAT is positive in the second half of the year, associated with the warming of the SST in the North Atlantic, and negative, with greater frequency, from the 2000s onwards. This pattern impacted the positioning of the ITCZ and, consequently, regional water availability. The correlation, however, proved to be low, indicating the influence of other factors.

Keywords: ZCIT. Dipole. Anomaly.

Introdução

O equilíbrio das componentes ciclo hidrológico é importante para o mantimento da vida. O ciclo hidrológico é um processo natural que garante a circulação da água no planeta, essencial para o desenvolvimento e manutenção da biodiversidade dos ecossistemas a partir da renovação dos recursos hídricos. A hidroclimatologia é a ciência que estuda a relação entre o clima e os processos hidrológicos, através dela e com uso de ferramentas, como o balanço de água, entender a dinâmica do fluxo de água terrestre e como este é impactado por variáveis atmosféricas, como a precipitação, temperatura, dentre outras (Carvalho et al., 2024).

Um dos e principais fatores que influenciam o ciclo hidrológico são os fenômenos oceânicos, e neste sentido, a temperatura de superfície do mar (TSM) é uma variável chave para entender tal associação. Esta variável é a base para calcular o Dipolo oceânico, caracterizado pela diferença da TSM de duas regiões distintas no mesmo oceano (GÓES et al., 2003). Na região tropical do oceano Atlântico, tem-se o Dipolo do Atlântico Tropical (DAT), que influencia o posicionamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). Valores positivos do DAT ($> 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) estão associados com um posicionamento o mais ao norte do posicionamento climatológico da ZCIT em condições ~ do normal da TSM. Este padrão reduz a precipitação no nordeste do Brasil, ao passo que, um DAT negativo ($< -0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), o efeito é contrário, ou seja, o deslocamento da ZCIT se dar para o sul do seu posicionamento climatológico, o que favorece a precipitação para uma considerável área do nordeste brasileiro (Souza e Nobre, 1998). Cabe destacar que a ZCIT é o principal sistema precipitante no nordeste, ele se destaca no nordeste durante o final do verão e início do outono ao se deslocar mais para o sul. Esse movimento favorece a convergência de ventos alísios, aumentando a umidade e gerando chuvas na região, que normalmente enfrenta um clima mais seco (Reboita et al., 2010). Trata-se de uma região localizada na zona equatorial, onde os ventos alísios do hemisfério norte e do hemisfério sul encontram-se e convergem, gerando nebulosidade e precipitação (Cavalcante et al., 2009). A tendência na intensificação e variabilidade do DAT nas últimas décadas (1961 a 2019), em função das mudanças climáticas, vem modificando a circulação oceânica e variações nos padrões de salinidade, e em destaque, mudanças na TSM (Bier, 2023).

Neste contexto, tem-se a Bacia Hidrográfica do rio Piancó-Piranhas-Açu (BHPPA), totalmente inserida na região semiárida do nordeste brasileiro, onde estes padrões de hidroclimáticos influenciam seu padrão de precipitação (ANA, 2016; Mutti 2018) e sua disponibilidade hídrica. Esta é a principal bacia hidrográfica do estado do Rio Grande do Norte, responsável por assegurar abastecimento de diversos municípios do semiárido e fornecer água para irrigação de boa parte dos alimentos produzidos no RN. Compreender a influência da TSM do Atlântico na hidroclimatologia da BHPPA é essencial para o gerenciamento dos recursos hídricos regionais. Desta maneira, o objetivo principal do estudo é analisar a influência do dipolo do atlântico na disponibilidade hídrica da BHPPA.

Metodologia

2.1. Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do rio Piancó-Piranhas-Açu (BHRPPA) compreende uma área de ~ 43.681 km² (CBH, 2020), localizada nos estados da Paraíba do Rio Grande do Norte, no sistema fluvial contém rios intermitente, havendo perenização resultante de dois reservatórios, curema mãe d'água no estado da Paraíba e o reservatório Armando Ribeiro Gonçalves, sendo esse o terceiro maior reservatório do nordeste, localizado no estado do Rio Grande do Norte (Figura 1). A BHPPA está inserida em um clima semiárido, com geomorfologia cristalina, de solos rochosos e rasos e pouca capacidade de armazenamento de água no solo (Silva e Araújo, 2018).

2.2. Dados

O cálculo do balanço de água foi baseado no método de Thornthwaite e Mather (1995) (Carvalho et al., 2023), onde foram utilizados os dados de precipitação (P) e evapotranspiração potencial (ETP) mensal da base BR-DWGD com resolução espacial de 0,1° x 0,1° (Xavier et al., 2022). O período utilizado destes dados foi de janeiro de 1961 a dezembro de 2019.

2.3. Metodologia

Com os resultados obtidos do modelo de balanço foi calculada a anomalia absoluta das componentes do balanço de água: Armazenamento de Água no solo (ARM) Excedente (Exc) e Déficit (Déf) hídricos, além da Precipitação (Prec).

2.3.1. O Dipolo do Atlântico Tropical (DAT)

Para o cálculo do Dipolo do Atlântico Tropical (DAT) foi utilizada uma adaptação da formulação proposta por Servain (1999), a partir da diferença entre os índices oceânicos NAO (North Atlantic Oscillation) e TSA (Tropical South Atlantic), Equação (2). O índice NAO representa as anomalias mensais da Temperatura da Superfície do Mar (TSM) no Atlântico Norte, enquanto o índice TSA reflete as anomalias mensais de TSM no Atlântico Sul. A série temporal considerada compreende o período de 1961 a 2019, com

dados mensais. O padrão característico do DAT estabelece um gradiente térmico meridional entre os hemisférios nos níveis mais baixos da troposfera. Esse gradiente, em conjunto com modificações nos campos de vento e pressão em superfície, atua diretamente sobre a intensidade e o deslocamento latitudinal da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) no Atlântico tropical (Servain, 1999).

$$\text{Anomalia} = \text{Média climatológica} - \text{Valor observado} \quad (1)$$

$$\text{DIPOLO} = \text{TSM NAO} - \text{TSM TSA} \quad (2)$$

A disponibilidade hídrica anual foi analisada junto à sua tendência ao longo do tempo por meio do teste de Mann-Kendall, um teste estatístico não paramétrico usado para identificar tendências em séries temporais, por fim verificou-se a existência de correlação com o dipolo.

Resultados e Discussões

De modo geral, o Dipolo do Atlântico Tropical (DAT) apresenta valores positivos entre os meses de julho e dezembro (Figura 3), com registro de anomalias de TSM que chegam a aproximadamente +4 °C. Observa-se ainda que, após o ano 2000, o DAT passa a se manifestar de forma sistematicamente negativa nesse mesmo período (Figura 3). Sabe-se que áreas do Atlântico com TSM acima da média tendem a apresentar pressões atmosféricas mais baixas, associadas ao enfraquecimento das altas subtropicais. Por outro lado, regiões com TSM abaixo da média correspondem a pressões mais elevadas e ao fortalecimento dessas altas (Souza e Nobre, 1998). Esse comportamento modula a intensidade dos ventos alísios, que podem se tornar mais fracos ou mais intensos, afetando o posicionamento e a estabilidade da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e, consequentemente, influenciando o regime de chuvas no Nordeste do Brasil (Souza e Nobre, 1998).

Para verificar visualmente a associação entre o DAT e a precipitação na BHRPPA, calculou-se a anomalia média de precipitação na área da bacia ao longo dos meses de janeiro a dezembro, no período de 1961 a 2019 (Figura 4). Observa-se que as maiores magnitudes positivas de anomalia de precipitação ocorreram entre os meses de dezembro e fevereiro, apresentando leve associação com as anomalias negativas do DAT.

Nesse sentido, para avaliar de forma mais direta a associação entre o DAT e a precipitação, realizou-se uma análise de correlação linear entre a anomalia de precipitação (eixo y) e o DAT (eixo x) (Figura 5). Verifica-se que os eventos de precipitação acima da média ocorrem com maior frequência no primeiro e no quarto trimestres do ano, períodos em que os índices do DAT atingem valores negativos de até -2 °C.

A correlação trimestral entre as anomalias do DAT e da precipitação, no período de jan/1961 a dez/2019, mostrou-se fraca, em função da elevada dispersão dos dados em torno da reta de regressão (Figura 5). O trimestre com menor dispersão foi dezembro–fevereiro, quando se observam anomalias negativas do DAT associadas a anomalias positivas de precipitação. Cabe destacar que os padrões do DAT não necessariamente estão em fase temporal com as anomalias de precipitação, uma vez que as variações de TSM apresentam resposta mais lenta, em média de 1 a 6 meses, de acordo com os modos de variabilidade da interação oceano–atmosfera.

Adicionalmente, considerando o padrão recorrente de anomalias negativas de precipitação e do DAT (Figuras 3 e 4), avaliou-se a disponibilidade hídrica anual no período de jan/1961 a dez/2019, a partir do balanço hídrico (Figura 6) previamente calculado conforme Carvalho et al. (2023). Os resultados indicam uma tendência de redução da disponibilidade hídrica da ordem de $\sim 4,8$ mm/ano. Esse comportamento reflete a variabilidade do regime de precipitação e sugere influência conjunta dos padrões oceânicos do Atlântico e do Pacífico.

Conclusão

Os resultados obtidos evidenciam que a disponibilidade hídrica na Bacia Hidrográfica do Piancó-Piranhas-Açu apresenta uma tendência significativa de redução ao longo do período de 1961 a 2019, estimada em aproximadamente 4,8 mm/ano. Essa diminuição está associada, em grande medida, às variações no regime de precipitação, o qual, por sua vez, sofre influência de padrões climáticos de grande escala, especialmente do Dipolo do Atlântico Tropical (DAT).

Preliminarmente, observou-se que o DAT tende a apresentar valores positivos entre julho e dezembro, mas, após o ano 2000, passou a ocorrer de forma sistematicamente negativa nesse período. Esse comportamento está relacionado a alterações na Temperatura da Superfície do Mar no Atlântico, que modulam a intensidade dos ventos alísios e o posicionamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), principal sistema precipitante da região, conforme estudos pregressos. Embora a correlação direta entre DAT e precipitação seja fraca, verificou-se que anomalias negativas do DAT estão associadas a eventos de precipitação acima da média, sobretudo nos trimestres dezembro–fevereiro e março–maio.

De modo geral, os resultados sugerem que, embora o DAT exerça influência importante sobre a dinâmica hidrológica da bacia, sua atuação não ocorre de forma isolada. Padrões oceânicos de maior escala, tanto no Atlântico quanto no Pacífico, bem como outros fatores regionais, atuam de maneira conjunta na modulação da disponibilidade hídrica no semiárido, que ainda devem ser avaliados. Esse contexto reforça a vulnerabilidade da BHPPA frente às mudanças climáticas e destaca a necessidade de monitoramento contínuo e de estratégias adaptativas para a gestão hídrica regional.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (Brasil). Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Piancó-Piranhas-Açu. Brasília, DF: ANA, [s.d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/planos-de-recursos-hidricos/planos-de-recursos-hidricos-de-bacias-hidrograficas/planos-de-bacias-hidrograficas-interfederativas/pianco-piranhas-acu>. Acesso em: 25 ago. 2025.

Bier, A. (2023). Alterações no Dipolo do Atlântico Sul e impactos no clima da América do Sul sob o aspecto das mudanças climáticas. <https://doi.org/10.11606/t.14.2023.tde-04032024-194824>.

Carmo, M. V. N. S. do., & Lima, C. H. R.. (2020). Caracterização Espaço-Temporal das Secas no Nordeste a partir da Análise do índice SPI. *Revista Brasileira De Meteorologia*, 35(2), 233–242. <https://doi.org/10.1590/0102-7786352016>.

CAVALCANTI, Iracema Fonseca de Albuquerque; FERREIRA, Nelson Jesus; SILVA, Maria Gertrudes Alvarez Justi da; DIAS, Maria Assunção Faus da Silva (org.). *Tempo e clima no Brasil [recurso eletrônico]*. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. eISBN 978-97-8857-975-6.

CBH PIANCÓ PIRANHAS AÇU - PLANOS DE GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS DAS BACIAS DO LITORAL, ACARAÚ, COREAÚ, E METROPOLITANA. Disponível em: <<https://cbhpiancopiranhasacu.org.br/wp-content/uploads/2020/01/PRH-da-Bacia-Base-Fisica-e-Uso-e-Ocupacao-do-Solo.pdf>>. Acesso em: 31 de maio de 2024.

de Medeiros, F.J., de Oliveira, C.P. Dynamical Aspects of the Recent Strong El Niño Events and Its Climate Impacts in Northeast Brazil. *Pure Appl. Geophys.* 178, 2315–2332 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00024-021-02758-3>

CARVALHO, Glenda yasmin pereira de et al.. ANÁLISE HIDROCLIMÁTICA DA SEGURANÇA HÍDRICA COM USO DE UM MODELO DE BALANÇO DE ÁGUA.. In: *Anais do Encontro Nacional de Comitês de Bacias Hidrográficas (Encob): Águas do Brasil - governança adaptação e desenvolvimento*. Anais...Natal(RN) Centro de Convenções Natal RN, 2023. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/encob2023/664108-ANALISE-HIDROCLIMATICA-DA-SEGURANCA-HIDRICA-COM-USO-DE-UM-MODELO-DE-BALANCO-DE-AGUA>. Acesso em: 18/08/2025

CARVALHO, Glenda Yasmin Pereira de; MACEDO, Igor Tauan Santiago Lopes de; MEDEIROS, Itauan Dayvison Gomes de; LEAL, Karinne Deusdará; LIMA, Lucas Luan Maia de; SAAD, Sandra Isay; SILVA, Jonathan Mota da. Análise do armazenamento de água no semiárido diante a extremos hidrológicos. In: XVII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE – SRHNe, 24–29 nov. 2024, João Pessoa. *Anais [...]*. João Pessoa: ABRHidro, 2024. p. 1–? ISSN 2359-1900. Disponível em: <https://www.abrhidro.org.br/xviiisrhne>.

GÓES, Marlos; CAMPOS, Cássio N.; TASCHETTO, Andréa S.; WAINER, Ilana. Relação entre o modo equatorial e a tendência de aquecimento da Bacia Atlântica Tropical. *Atlântica (Rio Grande)*, v. 25, n. 1, p. 21-25, 2003. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

MUTTI, P. R. et al. Long-term meteorological drought characterization in the São Francisco Watershed, Brazil: a climatic water balance approach. *International Journal of Climatology*, v. 42, n. 16, p. 8162–8183, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/joc.7701>.

PEGORIM, Josélia. Atlântico contra o Nordeste. *Climatempo*, São Paulo, 10 nov. 2015. Atualizado em 3 dez. 2016. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/noticia/2015/11/10/atlantico-contra-o-nordeste-1507>. Acesso em: 18 ago. 2025.

REBOITA, Michelle Simões; GAN, Manoel Alonso; ROCHA, Rosmeri Porfírio da; AMBRIZZI, Tércio. Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 25, n. 2, p. 185–204, jun. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-77862010000200004>. Acesso em: 25 ago. 2025.

Servain, J., 1991: *Journal of Geophysical Research*, Vol. 96, N°C8, pp 15137-15146

Simple Climatic Indices for the Tropical Atlantic Ocean and Some Applications

Silva, E.R.F., & Araújo, R.L. (2018). Geomorfologia do semiárido do Nordeste brasileiro: Influência do clima na paisagem natural. Em Comissão Organizadora do XII Sinageo em Crato, CE, 24 a 30 de maio de 2018. Disponível em: < <http://www.sinageo.org.br/2018/trabalhos/3/3-339-2190.html>>. Acessado em: 2 de julho de 2024.

Souza, E. B.; Nobre, P. UMA REVISAO SOBRE O PADRÃO DE DIPOLO NO ATLÂNTICO TROPICAL. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 13, n. 1, p. 31-44, 1998

XAVIER, A. C. et al. New improved Brazilian daily weather gridded data (1961–2020). *International Journal of Climatology*, v. 42, n. 16, p. 1–15, 2022.

Anexos

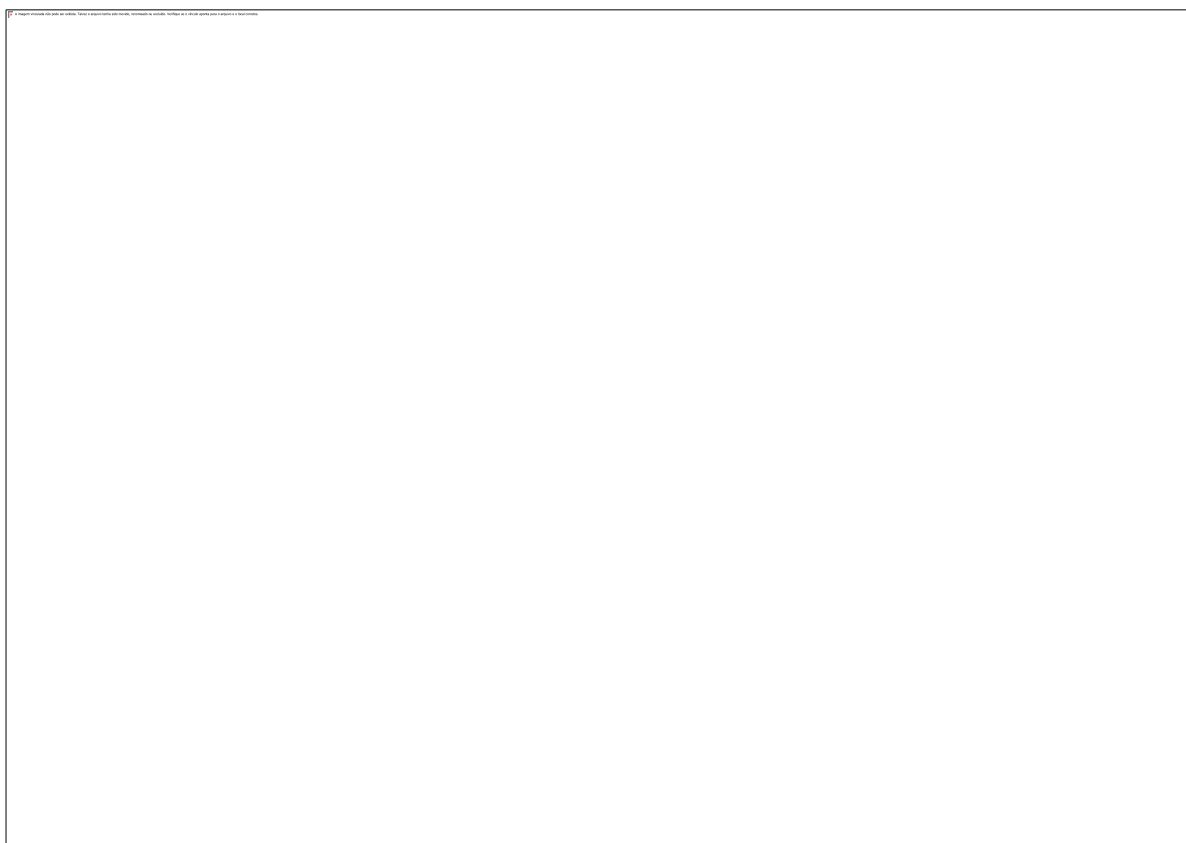


Figura 1- Localização da bacia hidrográfica

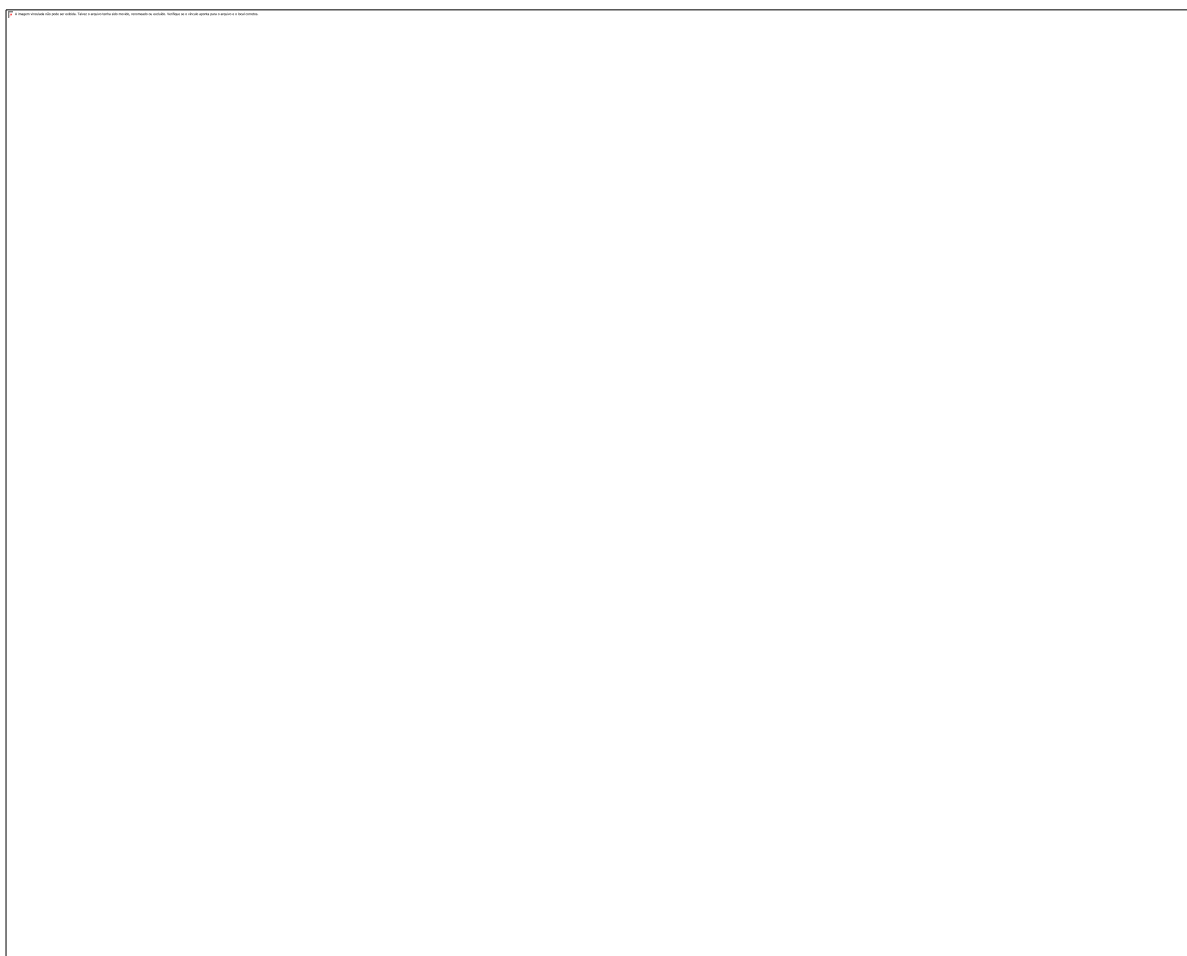


Figura 2- O Dipolo do oceano atlântico (DAT)



Figura 3- Dipolo mensal ano a ano, oceano Atlântico



Figura 4- Anomalia da precipitação mensal ano a ano

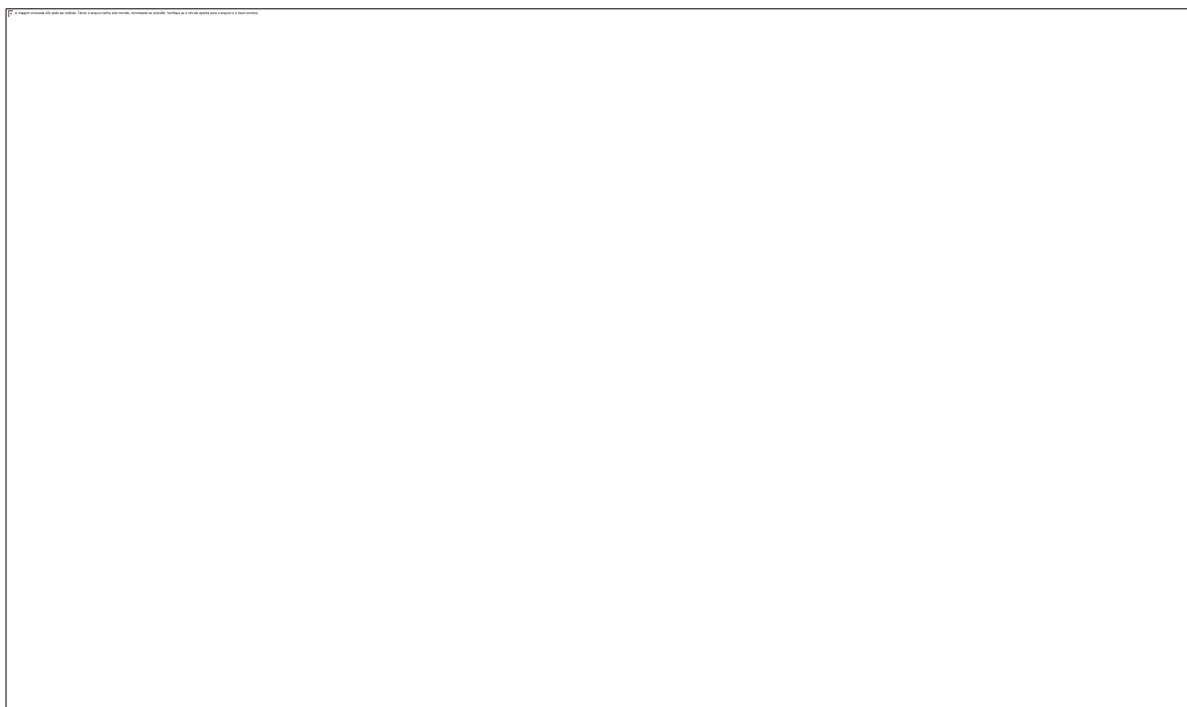


Figura 5- Correlação trimestral/ano da anomalia de precipitação com o dipolo

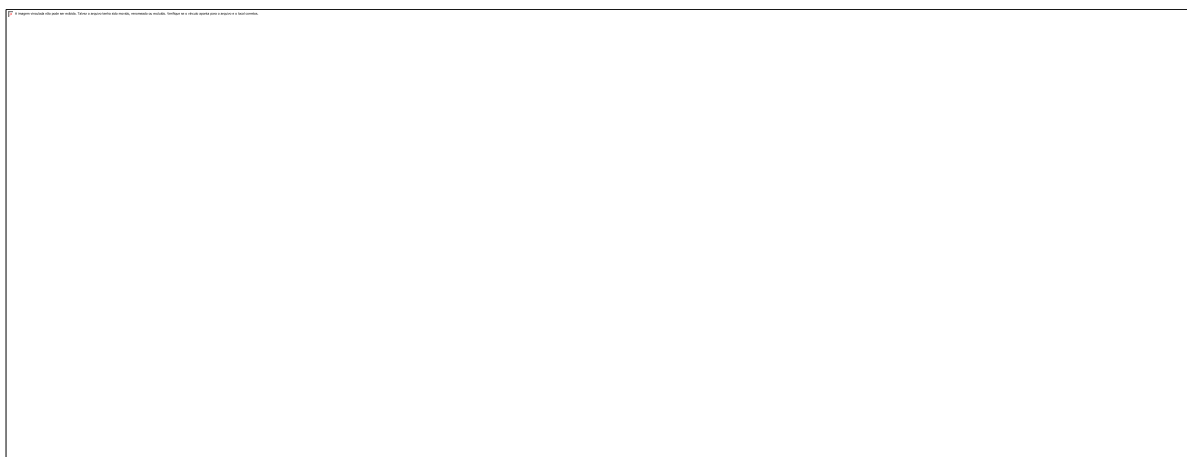


Figura 6- Disponibilidade hídrica e tendência/ano

CÓDIGO: ET0380

AUTOR: LUIZ GABRIEL FRAGA SALVADOR

ORIENTADOR: BRUNO LEONARDO CANTO MARTINS

TÍTULO: Avaliação de Incertezas de Medição Utilizando o AutoTurbo.

Resumo

A astrofísica é baseada em observações e medições quantitativas. Os resultados das medições obtidas indicam se o método de análise é satisfatório e até mesmo se ele deve ser reformulado ou não. Portanto, estimar as incertezas das medidas de temperatura efetiva, velocidade de microturbulência, gravidade superficial e metalicidade de uma estrela com precisão é tão importante quanto a determinação desses parâmetros físicos.

Diante disso, o presente trabalho propõe a integração de um método robusto para a determinação precisa de erros associados às medidas de largura equivalente (LE) e outros parâmetros atmosféricos realizadas com o AutoTurbo, nosso principal código computacional utilizado para realizar a síntese espectral. Para esse estudo, selecionamos seis estrelas do aglomerado NGC3680. Essa atualização é necessária para garantir a confiabilidade destes dados obtidos, bem como garantir uma caracterização precisa das estrelas estudadas.

Palavras-chave: Incertezas. Parâmetros. AutoTurbo.

TITLE: Assessment of Measurement Uncertainties Using AutoTurbo

Abstract

Astrophysics is based on observations and quantitative measurements. The results of the measurements obtained indicate whether the analysis method is satisfactory and even whether it should be reformulated. Therefore, accurately estimating the uncertainties in measurements of a star's effective temperature, microturbulence velocity, surface gravity, and metallicity is as important as determining these physical parameters.

Therefore, this work proposes the integration of a robust method for the precise determination of errors associated with equivalent width (LE) measurements and other atmospheric parameters performed with AutoTurbo, our main computer code used for spectral synthesis. For this study, we selected six stars from the NGC3680 cluster. This update is necessary to ensure the reliability of these data, as well as to ensure an accurate characterization of the stars studied.

Keywords: Uncertainties. Parameters. AutoTurbo.

Introdução

O físico inglês Isaac Newton (1643-1727) demonstrou em 1665-66 que a luz branca, como a luz do Sol, ao passar por um prisma se decompõe em luz de diferentes cores, formando um espectro como o arco-íris. Essa descoberta foi o início para a criação de uma técnica importantíssima que mais tarde seria utilizada por astrônomos do mundo inteiro: a espectroscopia.

A espectroscopia é uma das principais técnicas utilizadas na astronomia. A partir dela, conseguimos extrair informações sobre os parâmetros físicos e abundâncias químicas de uma estrela a partir da luz que ela emite. Quando esta luz chega na Terra e atravessa um espectrógrafo, instrumento localizado no interior dos telescópios modernos, ela é dispersada em diversos comprimentos de onda formando um espectro. As classificações de um espectro são enunciadas pelas Leis de Kirchhoff, as quais se dividem em:

- 1) Um corpo opaco quente - sólido, líquido ou gasoso - emite um espectro contínuo.
- 2) Um gás transparente produz um espectro de linhas brilhantes, de emissão. O número e a posição destas linhas depende dos elementos químicos presentes no gás.
- 3) Se um espectro contínuo passar por um gás à temperatura mais baixa, o gás frio causa a presença de linhas escuras, de absorção. O número e a posição destas linhas depende dos elementos químicos presentes no gás, na mesma posição das linhas de emissão daquele elemento químico.

As estrelas emitem um espectro contínuo com linhas de absorção. O contínuo é gerado na sua superfície visível (fotosfera), e tem forma similar à de um corpo negro com a temperatura da fotosfera. As linhas de absorção são geradas nas atmosfera fina logo acima da fotosfera. Sua localização depende dos elementos ali presentes e, principalmente da temperatura da estrela.

Um aspecto curioso é que cada linha escura no espectro de uma estrela representa um elemento químico, mas o aparecimento ou não deste elemento irá depender da temperatura da estrela. O elemento mais abundante em todas as estrelas é o hidrogênio,

mas somente estrelas com temperatura na faixa de 7.000 K – 10.000 K expressam linhas fortes de hidrogênio no espectro por exemplo.

A análise das linhas espectrais baseia-se nas medidas de Largura Equivalente (LE). Ela está associada à intensidade de uma linha espectral e é definida como sendo a largura de um retângulo que tem uma área igual a área ocupada pela linha formada por um elemento qualquer em um gráfico da intensidade versus comprimento de onda (Canto Martins, 2007). As larguras equivalentes das linhas de Fe I e Fe II são utilizadas no nosso programa AutoTurbo para realizar a síntese espectral e, portanto, determinar os parâmetros físicos e abundâncias químicas.

Metodologia

Conforme dito anteriormente, neste trabalho possuímos como principal objetivo determinar as incertezas das medidas dos parâmetros físicos e abundâncias químicas de forma precisa, integrando um método para a realização automática dessa etapa. Nesta seção, será discutido a importância dessa atualização, bem como o processo de medição da incerteza de cada um dos parâmetros de temperatura efetiva, velocidade de microturbulência, gravidade superficial, e metalicidade. Não será discutido como foi obtido o valor de cada parâmetro, pois nosso objetivo é discutir sobre as incertezas. Caso o leitor tenha interesse, consulte o trabalho do discente Natan Mezaque da Silva, colaborador do nosso grupo de pesquisa.

O resultado de medição de uma grandeza física deve sempre possuir alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma. É, portanto, necessário que exista um procedimento que seja de pronta aplicação, fácil compreensão e ampla aceitação para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, isto é, para avaliar e expressar sua incerteza (INMETRO, 2008).

No contexto deste trabalho, utilizamos a técnica de propagação de erros para quantificar a incerteza associada às medidas de largura equivalente (LE) das linhas espectrais. A propagação de erros consiste em uma técnica estatística usada em análise de dados para estudar como os erros nas medidas se disseminam ao decorrer de um conjunto de dados e impactam no resultado final.

Para estimar a incerteza da temperatura efetiva, utilizamos a regressão linear do diagrama $\log \epsilon(\text{Fe I})$ (logaritmo da abundância de Fe I) versus X_{exc} (potencial de excitação), onde o valor da temperatura efetiva da estrela é variada até que o módulo do coeficiente angular da regressão linear, feita para a nova temperatura, seja aproximadamente igual ao módulo do erro padrão. Ou seja, o erro interno no valor da temperatura efetiva está relacionado com o erro padrão no coeficiente angular da regressão linear.

Para estimar a incerteza da velocidade de microturbulência, foi realizado um método análogo àquele realizado para a temperatura efetiva. Neste caso, utilizamos a regressão linear do diagrama $\log \epsilon(\text{Fe I})$ versus $\log(LE/\lambda)$ (logaritmo da razão entre a intensidade equivalente da linha e o comprimento de onda), onde a velocidade de microturbulência é variada até que o módulo do coeficiente angular da regressão linear, feita para a nova velocidade de microturbulência, seja aproximadamente igual ao módulo do erro padrão.

A incerteza da gravidade superficial é diretamente influenciada pelo erro na determinação das abundâncias de Fe I e Fe II. Ela foi determinada variando-se o valor da gravidade superficial até que a diferença entre as abundâncias médias de Fe I e Fe II seja aproximadamente igual aos seus erros internos.

Por fim, a incerteza para a metalicidade foi calculada a partir do erro das linhas de Fe I.

Resultados e Discussões

Com a integração do nosso método, o código foi capaz de determinar de forma precisa as incertezas de cada um dos parâmetros. Nesta seção, são apresentados na tabela anexada as medidas das incertezas dos parâmetros físicos de cada uma das seis estrelas selecionadas do aglomerado NGC3680.

Realizando uma média simples das incertezas de cada um dos parâmetros, obtemos um erro médio de 75 K para a temperatura efetiva das estrelas. Para a gravidade superficial, obtemos um erro médio de 0,2 dex. Já para a velocidade de microturbulência, o erro médio obtido é de 0,2 km s⁻¹. Por fim, para a metalicidade, encontramos um valor médio de 0,05 dex.

Esses valores concordam muito bem com os encontrados na literatura, como $eT_{\text{eff}} = 70\text{K}$ (Canto Martins 2007), $\text{elogg} = 0,2\text{ dex}$ (Canto Martins 2007), $eV_{\text{mic}} = 0,2\text{ km s}^{-1}$ (Canto Martins 2007). Essa concordância indica que nosso procedimento está correto.

Conclusão

Neste trabalho, tivemos o objetivo de integrar na nossa ferramenta computacional AutoTurbo um método para a determinação das incertezas dos parâmetros físicos, sendo testado em seis estrelas do aglomerado NGC3680. Foi demonstrado a análise para determinar cada um dos erros e a importância dessa atualização para assegurar a qualidade dos dados obtidos.

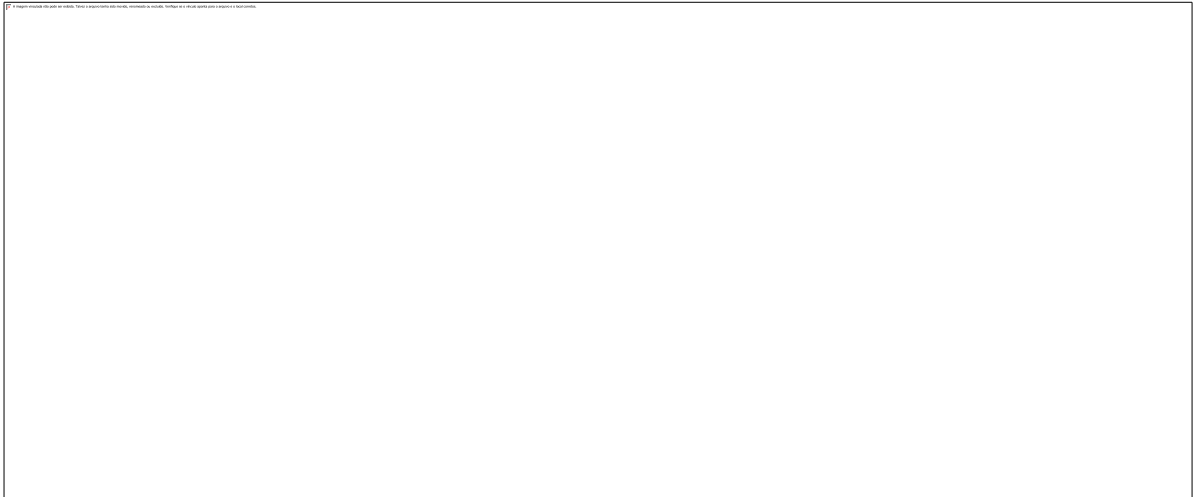
Estamos estudando a possibilidade de implementar o Método de Monte Carlo (MMC) para estimar as incertezas dos parâmetros em um trabalho futuro, de forma que possamos obter resultados ainda mais precisos. Em um estudo intitulado “The

uncertainty of magnetic fields in 3D non-local thermodynamic equilibrium inversions” da revista *Astronomy & Astrophysics*, os autores propõem um método baseado no Método de Monte Carlo para determinar a incerteza da inferência do campo magnético. Esse exemplo reforça o potencial do método como uma ferramenta robusta para quantificação de incertezas em análises astrofísicas.

Referências

1. Canto Martins et al. 2011, *A&A*, 527, 94;
2. Gustafsson et al. 2008, *A&A*, 486, 951;
3. Alvarez & Plez 1998, *A&A*, 330, 1109;
4. Štěpán et al. 2025, *A&A*, (in press; arXiv:2505.09708).

Anexos



Tabela

CÓDIGO: ET0383

AUTOR: DANIEL ADELIDIO VIEIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: MARCOS ANTONIO LEITE DO NASCIMENTO

TÍTULO: AVALIAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DO VALOR EDUCATIVO E TURÍSTICO DE POTENCIAIS GEOSSÍTIOS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE

Resumo

O estado do Rio Grande do Norte (RN) detém notável geodiversidade, com um patrimônio geológico que se estende do Arqueano ao Holoceno e que culminou no reconhecimento internacional do Seridó Geoparque Mundial da UNESCO. Este contexto de valor excepcional demanda estratégias de gestão que articulem geoconservação com desenvolvimento socioeconômico sustentável, tendo o geoturismo e a geoeducação como pilares. Contudo, a ausência de avaliações sistemáticas que quantifiquem o potencial de uso dos locais de interesse geológico dificulta o planejamento estratégico e a priorização de investimentos. Este trabalho avalia o Potencial de Uso Turístico (PUT) e Educativo (PUE) de 175 geossítios do inventário estadual (Dias et al., 2023), empregando a metodologia de Brilha (2016). A análise permitiu classificar e hierarquizar os locais, identificando os de maior vocação para cada uso. A discussão é ilustrada com exemplos como a Mina Brejuí (geológico-mineiro), as Marmitas do Rio Carnaúba (geomorfológico-cênico) e o Vale Vulcânico (vulcânico-didático). Conclui-se que o método é uma ferramenta eficaz para a gestão territorial, fornecendo subsídios para desenvolver produtos, priorizar investimentos e promover de forma integrada o patrimônio geológico potiguar.

Palavras-chave: Geopatrimônio, Geoturismo, Geoeducação, Avaliação Quantitativa.

TITLE: QUANTITATIVE ANALYSIS AND ASSESSMENT OF THE TOURISTIC AND EDUCATIONAL VALUE OF POTENTIAL GEOSITES IN THE STATE OF RIO GRANDE DO NORTE

Abstract

The state of Rio Grande do Norte (RN) holds a remarkable geodiversity, with a geological heritage extending from the Archean to the Holocene that culminated in the international recognition of the Seridó UNESCO Global Geopark. This context of exceptional value demands management strategies that articulate geoconservation with sustainable socioeconomic development, with geotourism and geoeducation as pillars. However, the absence of systematic quantitative assessments of the potential use of sites of geological interest hinders strategic planning and investment prioritization. This work assesses the Potential for Tourist Use (PUT) and Educational Use (PUE) of 175 geosites from the state inventory (Dias et al., 2023), using the methodology of Brilha (2016). The analysis allowed for the classification and ranking of the sites, identifying those with the greatest vocation for each use. The discussion is illustrated with examples such as the Brejuí Mine (geological-mining), the Carnaúba River Potholes (geomorphological-scenic), and the Volcanic Valley (volcanic-didactic). It is concluded that the method is an effective tool for territorial management, providing a basis for developing products, prioritizing investments, and promoting the state's integrated geological heritage.

Keywords: Geoheritage, Geotourism, Geoeducation, Quantitative Assessment.

Introdução

1. Introdução

1.1 Patrimônio Geológico e Geoconservação

A geodiversidade compreende a variedade de elementos geológicos (rochas, minerais, fósseis), geomorfológicos, pedológicos e hidrológicos, formando a base abiótica da vida. A parcela da geodiversidade com valor excepcional (científico, educativo, turístico ou cultural) é definida como patrimônio geológico (ou geopatrimônio), cujo campo de proteção e gestão é a geoconservação.

A terminologia para classificar esses locais é fundamental. Brilha (2016) distingue "geossítio" de "sítio da geodiversidade". Um geossítio possui alto valor científico, essencial para a história da Terra. Já um sítio da geodiversidade, embora possa ter valor científico modesto, destaca-se por seu notável valor educativo, turístico ou cultural. Essa distinção direciona a gestão de cada local à sua vocação principal. Este trabalho, apesar de usar o termo genérico "potenciais geossítios", foca nos valores turístico e educativo, reconhecendo sua importância para o desenvolvimento regional.

1.2 Geoturismo e Geoeducação para o Desenvolvimento Sustentável

O geoturismo e a geoeducação são ferramentas que transformam o patrimônio geológico em motor de desenvolvimento sustentável. O geoturismo valoriza as características de um local, promovendo a geoconservação e o conhecimento científico (Gomes; Nascimento; Medeiros, 2018), enquanto a geoeducação traduz a complexidade das geociências para o público, despertando a consciência sobre a importância da geodiversidade.

A UNESCO, por meio do Programa Internacional de Geociências e Geoparques, fomenta essa abordagem ao integrar a proteção do patrimônio geológico com educação e desenvolvimento sustentável, envolvendo as comunidades locais. Nesse contexto, a quantificação do Potencial de Uso Turístico (PUT) e do Potencial de Uso Educativo (PUE) serve como uma ponte estratégica entre a geoconservação e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), fornecendo dados objetivos para otimizar recursos e maximizar o impacto socioeconômico (ODS 8) e educacional (ODS 4).

1.3 O Contexto Geológico do Rio Grande do Norte

O Rio Grande do Norte possui uma geodiversidade excepcional e complexa, com um registo geológico que abrange do Arqueano ao Holoceno. Essa riqueza levou à criação do Seridó Geoparque Mundial da UNESCO, reconhecido pela instituição em 2022, e que abrange 2.800 km² e 21 geossítios. Além disso, o "Inventário do Patrimônio Geológico do Estado do Rio Grande do Norte" (Dias et al., 2023) catalogou 175 Locais de Interesse Geológico (LIGs). Esse cenário robusto posiciona o estado como um laboratório ideal para a aplicação de metodologias de avaliação do geopatrimônio.

1.4 Justificativa, Problema de Pesquisa e Objetivos

Apesar do potencial geológico do Rio Grande do Norte, há uma lacuna na quantificação sistemática e comparativa do valor turístico e educativo de seus potenciais geossítios. A falta desses dados objetivos dificulta o planejamento estratégico, a captação de recursos e a priorização de ações. Assim, o problema da pesquisa é: Como a aplicação de uma metodologia de avaliação quantitativa pode classificar e diferenciar o potencial turístico e educativo dos 175 geossítios do Rio Grande do Norte, fornecendo subsídios para a sua gestão e valorização?

O objetivo geral deste estudo é avaliar quantitativamente os valores turístico e educativo dos 175 potenciais geossítios inventariados no estado. Para isso, serão seguidos os objetivos específicos:

- (a) Apresentar o referencial para avaliação de potenciais geossítios com foco nos valores de uso turístico e educativo.
- (b) Aplicar a metodologia de Brilha (2016), adaptada por Nascimento et al. (2022), para calcular o PUT e o PUE dos 175 locais.
- (c) Analisar os resultados de forma comparativa, identificando potencialidades e fragilidades.
- (d) Propor recomendações para a gestão e promoção do patrimônio geológico com base nos valores quantificados.

Metodologia

2. Procedimentos de Análise e Avaliação (Metodologia)

2.1 Base de Dados: O Inventário do Patrimônio Geológico do RN

A base para a presente análise é o "Inventário do Patrimônio Geológico do Estado do Rio Grande do Norte", de Dias et al. (2023), um trabalho abrangente que identificou e caracterizou 175 geossítios potenciais em todo o território estadual. Este inventário, um dos primeiros em escala estadual no Brasil, foi elaborado a partir de uma extensa revisão de fontes bibliográficas, filtragem de locais com base em critérios como singularidade e representatividade regional, e organização num banco de dados uniforme. Este conjunto de 175 Locais de Interesse Geológico (LIGs) constitui o universo de análise deste estudo, eliminando a necessidade de uma amostragem e permitindo, pela primeira vez, uma avaliação quantitativa completa do potencial de uso turístico e educativo do geopatrimônio potiguar. A utilização deste inventário como ponto de partida garante que a avaliação subsequente seja fundamentada num levantamento sistemático e cientificamente validado, conferindo robustez e amplitude aos resultados.

2.2 Estrutura de Avaliação Quantitativa do Potencial de Uso

A base metodológica deste trabalho é o sistema de avaliação quantitativa proposto por José Brilha (2016), uma das abordagens mais consolidadas e citadas internacionalmente para a avaliação de geossítios. Esta metodologia foi adaptada e detalhada para a realidade brasileira no manual técnico "Diretrizes para o desenvolvimento dos pilares estruturantes dos geoparques", coordenado por Marcos Nascimento e publicado pelo Ministério do Turismo em cooperação com a UNESCO. Este método é reconhecido como uma ferramenta essencial para a gestão, pois permite a classificação e comparação de sítios, viabilizando a concentração de recursos nos pontos de maior potencial e a definição de prioridades de ação.

O sistema avalia separadamente o Potencial de Uso Educativo (PUE) e o Potencial de Uso Turístico (PUT) por meio de um conjunto de critérios ponderados. Existem 10 critérios comuns a ambas as avaliações, acrescidos de 2 critérios específicos para o PUE e 3 critérios específicos para o PUT, totalizando 12 critérios para a análise educativa e 13 para a turística. Cada critério recebe uma pontuação de 1 a 4, que é depois multiplicada pelo peso correspondente. A soma dos valores ponderados resulta na pontuação final para PUE e PUT, expressa em percentagem.

As fórmulas de cálculo são as seguintes:

Potencial de Uso Educativo (PUE) em percentagem:

$$\text{PUE} = (C1 \times 0.10) + (C2 \times 0.10) + (C3 \times 0.05) + (C4 \times 0.10) + (C5 \times 0.05) + (C6 \times 0.05) + (C7 \times 0.05) + (C8 \times 0.05) + (C9 \times 0.05) + (C10 \times 0.10) + (C11 \times 0.20) + (C12 \times 0.10) / 400 \times 100$$

Potencial de Uso Turístico (PUT) em percentagem:

$$\text{PUT} = (C1 \times 0.10) + (C2 \times 0.10) + (C3 \times 0.05) + (C4 \times 0.10) + (C5 \times 0.05) + (C6 \times 0.05) + (C7 \times 0.05) + (C8 \times 0.15) + (C9 \times 0.10) + (C10 \times 0.05) + (C13 \times 0.10) + (C14 \times 0.05) + (C15 \times 0.05) / 400 \times 100$$

A Tabela 1 detalha cada um dos critérios, os seus respectivos pesos e uma descrição sumária dos indicadores de pontuação, garantindo a transparência e a replicabilidade do processo de avaliação.

Tabela 1: Critérios e pesos para Avaliação do Potencial de Uso Educativo (PUE) e Turístico (PUT)

2.3 Procedimentos de Coleta e Análise de Dados

A execução da avaliação quantitativa foi realizada em gabinete, utilizando como fonte primária o banco de dados do inventário de 175 geossítios potenciais de Dias et al. (2023). Este inventário já continha informações detalhadas para cada local, compiladas por meio de uma exaustiva revisão bibliográfica e documental e validadas por trabalho de campo. A fase de gabinete deste estudo consistiu na análise sistemática das informações de cada um dos 175 locais para atribuir as pontuações (de 1 a 4) para cada critério da metodologia de Brilha (2016). Com base nos dados compilados e nas descrições de campo disponíveis no inventário, foram preenchidas as fichas de avaliação quantitativa para cada geossítio. Subsequentemente, foram aplicadas as fórmulas de cálculo para se obterem os valores finais de PUE e PUT para todo o universo de 175 locais, gerando um banco de dados quantitativo que constitui o resultado primário desta pesquisa.

Resultados e Discussões

3. Resultados e Discussão: Classificação e Análise do Potencial Turístico e Educativo do Geopatrimônio Potiguar

3.1 Análise Geral da Quantificação

A aplicação da metodologia de avaliação aos 175 geossítios potenciais do inventário estadual resultou num panorama abrangente e detalhado do potencial de uso do patrimônio geológico do Rio Grande do Norte. A quantificação permitiu a criação de um ranking estadual para o Potencial de Uso Educativo (PUE) e para o Potencial de Uso Turístico (PUT), possibilitando a identificação e priorização dos locais de maior valor para cada finalidade. A análise dos dados revelou uma grande heterogeneidade de perfis, com geossítios que apresentam vocação eminentemente turística, outros com um pendor claramente educativo, e um terceiro grupo com elevado potencial para ambos os usos. Esta classificação hierárquica é uma ferramenta estratégica fundamental para a gestão territorial, permitindo que os gestores públicos e privados direcionem investimentos em infraestrutura, promoção e desenvolvimento de produtos de forma mais eficiente, focando nos locais com maior retorno potencial em termos de desenvolvimento socioeconômico e educacional.

3.2 Análise de Perfis de Geossítios e Implicações para a Gestão

A análise dos 175 geossítios permitiu a identificação de distintos perfis de valor, que podem ser ilustrados por locais emblemáticos do Seridó Geoparque Mundial da UNESCO. Estes exemplos demonstram a diversidade de potencialidades encontradas no inventário estadual e orientam a formulação de estratégias de gestão específicas para cada perfil.

Para agrupar os 175 geossítios em perfis de valor distintos, foi necessário estabelecer limiares quantitativos objetivos. Primeiramente, calcularam-se as médias gerais do Potencial de Uso Turístico (PUT) e do Potencial de Uso Educativo (PUE) para todo o conjunto de locais. Com o objetivo de tornar a classificação mais criteriosa e destacar apenas os locais de excelência, os limiares para definir um "alto potencial" foram estabelecidos num valor 5% superior à média de cada um dos potenciais, que podem ser observadas no gráfico 1. Esta abordagem resultou nos pontos de corte de 65% para o PUT e 75% para o PUE. A diferença de 10 pontos percentuais entre os dois limiares reflete, portanto, a diferença observada entre as médias dos dois potenciais no conjunto de dados, garantindo que a classificação seja representativa da realidade do patrimônio geológico analisado e, ao mesmo tempo, seletiva para os locais de maior destaque.

Perfil 1: Potencial Multifacetado ($PUT > 65\%$ e $PUE > 75\%$). Um grupo de geossítios que, como as Calcissilicáticas da Mina Brejuí (Currais Novos), obtiveram pontuações elevadas em ambos os potenciais. A Mina Brejuí, maior mina de scheelita da América do Sul, é um exemplo de patrimônio geológico-mineiro onde a história da mineração e a cultura local estão intrinsecamente ligadas à geologia. A sua infraestrutura turística consolidada (museu, visita a galerias) e a oportunidade de observar in situ conceitos de geologia econômica, petrologia e mineralogia explicam os seus altos valores. Geossítios com este perfil são ativos estratégicos para o desenvolvimento integrado do geoturismo e da geoeducação.

Perfil 2: Elevado Potencial Cênico-Recreativo ($PUT > 65\%$ e $PUE \leq 75\%$). Este perfil agrupa locais cujo principal atrativo é a sua excepcional beleza cênica, resultando num PUT muito elevado, mas com um PUE que, embora alto, não atinge o patamar de excelência didática. As Falésias da Praia de Pipa (Tibau do Sul) são um arquétipo perfeito. A sua imponente visual, as cores vibrantes e a associação com um dos destinos turísticos mais famosos do Brasil garantem um PUT altíssimo. O seu valor educativo reside na clara exposição de estratos da Formação Barreiras e na ação de processos costeiros. A principal implicação de gestão para este perfil é a necessidade de integrar a interpretação geológica à já consolidada experiência turística, transformando o visitante ocasional num turista consciente.

Perfil 3: Elevado Potencial Didático ($PUE > 75\%$ e $PUT \leq 65\%$). A quantificação também destacou um conjunto de geossítios com PUE excepcional, mas cujo apelo turístico para o público não especializado é menos imediato. O Ortognaisse no Lajedo de Nova Caicó (Caicó) é um exemplo representativo. Este local expõe de forma didática rochas de alto grau metamórfico com estruturas complexas, fundamentais para a compreensão da evolução do Cráton São Francisco (? E temos esse Cráton aqui?). O seu valor para aulas de campo em geologia estrutural e petrologia é imenso. No entanto, seu apelo turístico depende criticamente da interpretação. A avaliação quantitativa demonstra que o investimento em ferramentas de geoeducação (painéis, guias qualificados, recursos digitais) é a chave para "desbloquear" o seu potencial turístico,

criando narrativas que conectam estas rochas antigas à história da formação do continente.

3.3 Implicações para a Gestão e Visibilidade do Geopatrimônio Potiguar

A análise comparativa dos 175 geossítios, fundamentada nos valores quantitativos de PUE e PUT, oferece um roteiro estratégico para a gestão do Geoparque Seridó e para as políticas de turismo e educação do estado do Rio Grande do Norte, e que pode ter a distribuição espacial observada na figura 1. Os resultados demonstram que uma abordagem de "tamanho único" para a promoção do geopatrimônio seria ineficaz. Cada perfil de local exige uma estratégia de valorização personalizada, que explore as suas forças e mitigue as suas fraquezas.

Com base nos resultados, propõem-se as seguintes recomendações gerais por perfil:

Para geossítios de perfil multifacetado (Alto PUT, Alto PUE): O foco deve ser a consolidação e o enriquecimento dos produtos turísticos existentes. As estratégias de marketing devem enfatizar as narrativas únicas que integram geologia, história e cultura. Estes locais são ideais para o desenvolvimento de pacotes de turismo pedagógico, que atendam escolas e universidades.

Para geossítios de perfil cênico-recreativo (Alto PUT, PUE Moderado): A prioridade é a gestão do uso público para equilibrar a atividade recreativa com a geoconservação. A instalação de infraestrutura interpretativa mínima (sinalização, painéis) é uma ação de baixo custo e alto impacto. A capacitação de comunidades locais para atuarem como condutores pode criar oportunidades de emprego e agregar uma camada de conhecimento à experiência do visitante.

Para geossítios de perfil didático (Alto PUE, PUT Moderado): O investimento deve ser direcionado prioritariamente para o desenvolvimento de ferramentas de interpretação e produtos geoeducativos. A criação de guias de campo, vídeos explicativos acessíveis por QR code, e a formação especializada de guias são fundamentais para traduzir a sua complexa história geológica. O marketing deve visar nichos de turismo de natureza e científico.

Estes dados quantitativos servem como uma poderosa ferramenta de argumentação junto a órgãos de fomento. Ao apresentar um projeto de valorização para um conjunto de geossítios, os gestores podem usar as pontuações obtidas para justificar objetivamente os investimentos necessários, seja em materiais didáticos, seja em infraestrutura turística, demonstrando o retorno potencial do investimento em termos de desenvolvimento econômico e social para a região.

Conclusão

4. Conclusões

Este estudo propôs-se a avaliar e analisar quantitativamente os valores turístico e educativo de potenciais geossítios no Rio Grande do Norte, um estado de reconhecida e excepcional geodiversidade. A aplicação da metodologia de Brilha (2016), adaptada para o contexto brasileiro, a todo o universo de 175 geossítios potenciais inventariados por Dias et al. (2023), permitiu alcançar os objetivos propostos e gerar conclusões relevantes para a gestão do geopatrimônio em escala estadual.

A análise dos resultados demonstra que o patrimônio geológico potiguar é diverso não apenas nas suas feições, mas também nas suas vocações. A quantificação permitiu identificar e classificar os locais segundo diferentes perfis de potencial: (i) geossítios multifacetados, com alto valor tanto turístico quanto educativo; (ii) sítios da geodiversidade com elevado apelo cénico-recreativo, cujo potencial educativo pode ser incrementado; e (iii) geossítios de excepcional valor didático, cujo potencial turístico depende da qualidade da sua interpretação.

Respondendo diretamente ao problema de pesquisa, conclui-se que a metodologia de avaliação quantitativa, quando aplicada a um inventário completo, provou ser uma ferramenta estratégica e eficaz. Ela não só permitiu classificar e hierarquizar os 175 geossítios de forma objetiva, mas também, e mais importante, conseguiu diferenciar as suas vocações e potenciais. Ao decompor o valor em critérios específicos e ponderados, o método fornece um diagnóstico preciso que pode fundamentar um plano diretor para o geoturismo e a geoeducação no estado, orientando a tomada de decisões e permitindo o desenho de estratégias de gestão e promoção que otimizam o uso de recursos e maximizam os benefícios para a geoconservação e o desenvolvimento sustentável das comunidades locais.

Como recomendação final, sugere-se a utilização deste banco de dados quantitativo para a criação de roteiros geoturísticos temáticos que articulem geossítios com perfis semelhantes ou complementares em diferentes regiões do estado. Como perspectivas para pesquisas futuras, aponta-se a necessidade de integrar a esta avaliação técnica estudos complementares focados na percepção de valor por parte dos visitantes e da comunidade local. A integração destes dados de percepção com a avaliação aqui apresentada permitiria uma visão ainda mais completa e holística, fortalecendo as bases para uma gestão do geopatrimônio que seja, ao mesmo tempo, cientificamente embasada, economicamente viável e socialmente inclusiva.

Referências

REFERÊNCIAS

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>. Disponível em:<https://link.springer.com/article/10.1007/s12371-023-00819-8>. Acesso em: 15 de ago. 2025.

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>. Disponível em:<https://link.springer.com/article/10.1007/s12371-014-0139-3>. Acesso em: 15 de ago. 2025.

GOMES, C. S. C. D.; NASCIMENTO, M. A. L. do; MEDEIROS, C. A. F. Geoparque Seridó, RN: Avaliação dos seus geossítios com base nas categorias de valor intrínseco, científico, turístico e de uso/gestão. *Turismo: Visão e Ação*, v. 20, n. 3, p. 361-374, 2018. DOI:<https://doi.org/10.14210/rtva.v20n3.p361-374>. Disponível em:<https://periodicos.univali.br/index.php/rtva/article/view/13486>. Acesso em: 15 de ago. 2025.

NASCIMENTO, M. A. L. et al. Geoparques: diretrizes para o desenvolvimento dos pilares estruturantes dos geoparques – patrimônio geológico, gestão, visibilidade e trabalho em rede. Brasília, DF: Ministério do Turismo, 2022. 116 p. (Documento Técnico, Produto 2). Disponível em:<https://www.gov.br/turismo/pt-br/centrais-de-conteudo-/publicacoes/manual-de-desenvolvimento-de-projetos-turisticos-de-geoparques/DocumentoTcnico2SEMLOGOMTUR.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2025.

Anexos

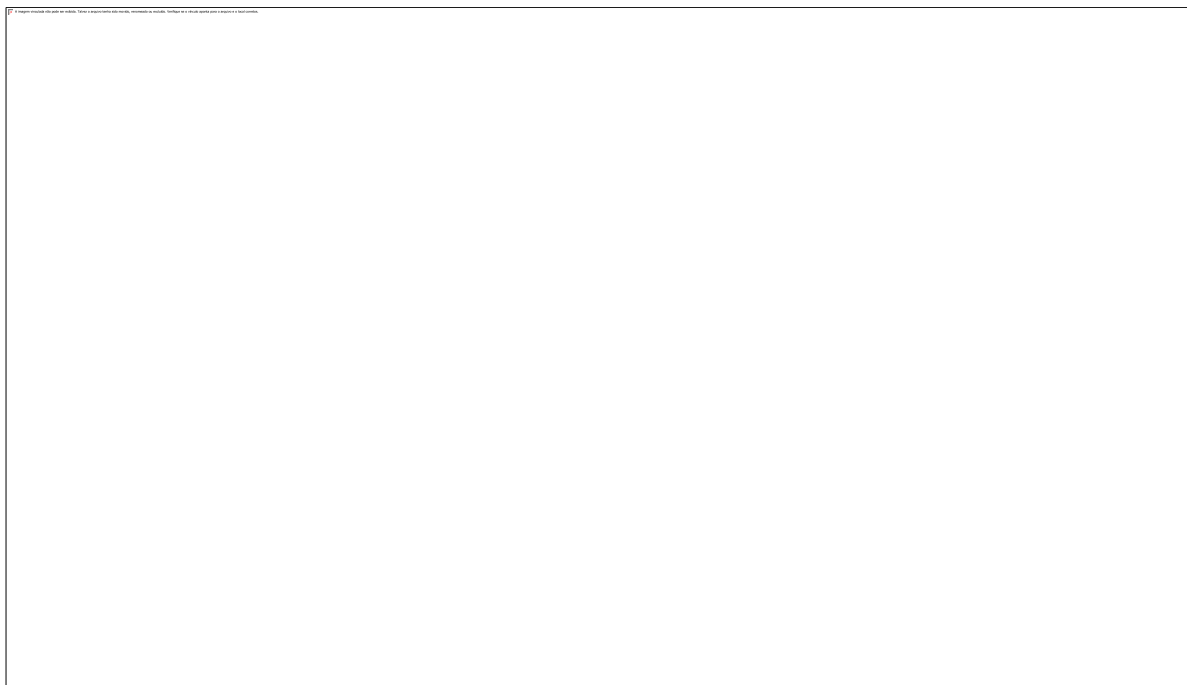


grafico 1: dispersão dos 175 locais de interesse geológico. fonte: o autor

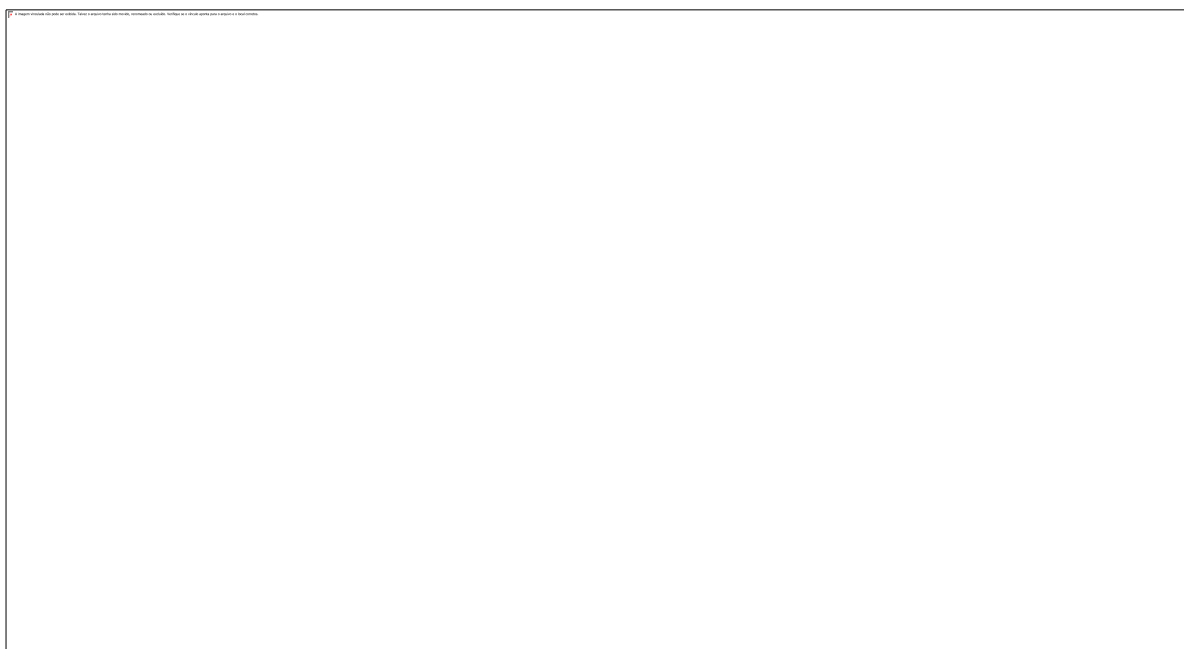


tabela 1: Critérios e pesos para Avaliação do Potencial de Uso Educativo (PUE) e Turístico (PUT). Adaptado de Brilha(2016).

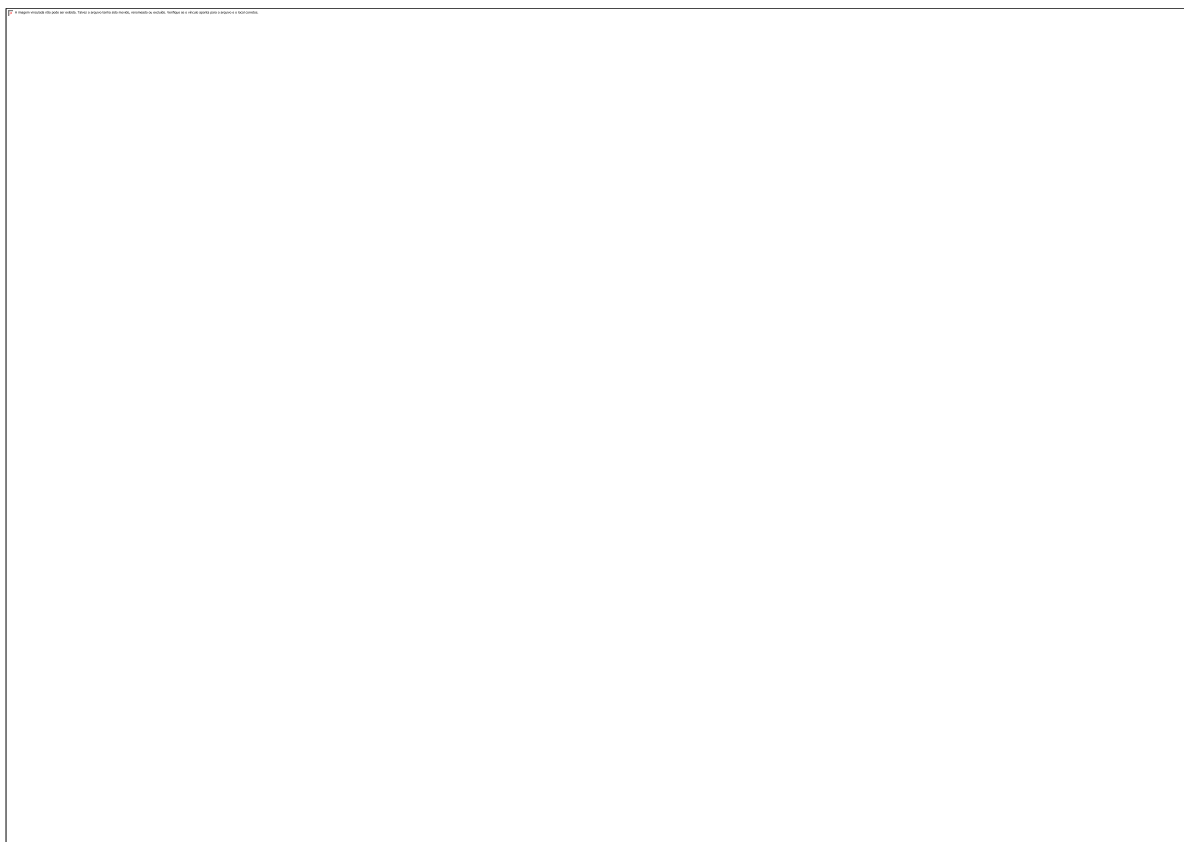


figura 1: mapa de pontos classificados por perfil de uso. fonte: o autor.

CÓDIGO: ET0399

AUTOR: SAULO CARLOS PEREIRA DA ROCHA

COAUTOR: ANDERSON CLAUDIO RODRIGUES DA SILVA

COAUTOR: RODRIGO FERREIRA DA NOBREGA

ORIENTADOR: ROGER KREUTZ IMMICH

TÍTULO: Autenticação Descentralizada de Dispositivos IoT com Smart Contracts em Blockchain

Resumo

A crescente interconexão de dispositivos na Internet das Coisas (IoT) impõe desafios de autenticação e segurança que não são plenamente atendidos por arquiteturas centralizadas. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma arquitetura de contrato inteligente minimamente viável (MVSC) para registro e autenticação descentralizada de dispositivos IoT em blockchain. Foram implementados quatro contratos independentes, voltados ao gerenciamento de sensores de temperatura, umidade, proximidade e movimento, incorporando mecanismos de controle de acesso, prevenção de duplicidade e verificação temporal de validade. A prototipagem ocorreu em Solidity, com validação no ecossistema Ethereum, utilizando Remix, Hardhat e Ganache. Os testes automatizados confirmaram a eficácia dos contratos em cenários de registros válidos, bloqueio de duplicidades, rejeição de parâmetros inválidos, autenticação confiável e restrição de registros por contas não autorizadas. Os resultados demonstram a viabilidade da integração entre blockchain e IoT, estabelecendo uma base para soluções mais robustas, com perspectivas de evolução para funcionalidades avançadas de segurança.

Palavras-chave: IoT, Blockchain, Contratos Inteligentes, Autenticação de Dispositivos

TITLE: Decentralized Authentication of IoT Devices with Smart Contracts on Blockchain

Abstract

The growing interconnection of devices in the Internet of Things (IoT) poses authentication and security challenges that are not fully addressed by centralized architectures. This paper presents the development of a minimally viable smart contract (MVSC) architecture for decentralized registration and authentication of IoT devices on a blockchain. Four independent contracts were implemented, aimed at managing temperature, humidity, proximity, and motion sensors, incorporating access control mechanisms, duplication prevention, and temporal validity verification. Prototyping was carried out in Solidity, with validation in the Ethereum ecosystem using Remix, Hardhat, and Ganache. Automated testing confirmed the effectiveness of the contracts in scenarios involving valid registrations, blocking duplicates, rejecting invalid parameters, reliable authentication, and restricting registrations by unauthorized accounts. The results demonstrate the feasibility of integrating blockchain and IoT, laying a foundation for more robust solutions, with prospects for evolving into advanced security features.

Keywords: IoT, Blockchain, Smart Contracts, Device Authentication

Introdução

A Internet das Coisas (IoT) tem se consolidado como um dos principais vetores de transformação digital, promovendo a integração de dispositivos heterogêneos em domínios como saúde, transporte, indústria e cidades inteligentes [Majd and Sharko 2023, Garba et al. 2023]. Entretanto, a crescente interconexão desses dispositivos amplia a superfície de ataque e expõe vulnerabilidades relacionadas à privacidade, integridade dos dados e confiabilidade das comunicações [Hameed et al. 2021, Qiu et al. 2024]. Esses desafios evidenciam a necessidade de mecanismos descentralizados, transparentes e resistentes a adulterações, capazes de sustentar a autenticação e o controle de acesso em ambientes distribuídos [Hameed et al. 2021].

Dentre os sistemas de segurança demandados pela IoT, a autenticação de dispositivos se destaca como requisito fundamental, pois assegura a verificação da identidade antes da concessão de acesso e constitui a primeira linha de defesa contra operações não autorizadas [Liou and Lin 2021]. Todavia, soluções tradicionais ainda se apoiam em arquiteturas centralizadas, sujeitas a vulnerabilidades decorrentes do ponto único de falha, além de restrições no compartilhamento seguro de informações [Hameed et al. 2021, Khashan and Khafajah 2023, Qiu et al. 2024]. Nesse contexto, a tecnologia blockchain surge como alternativa promissora, ao combinar criptografia, consenso distribuído e redes peer-to-peer para prover descentralização, imutabilidade, transparência e rastreabilidade [Goswami and Choudhury 2022, Liu et al. 2024]. Essas propriedades contribuem para superar as fragilidades dos mecanismos convencionais e reforçar a confiabilidade dos processos de autenticação em ambientes heterogêneos [Akkaoui 2021, Bargayary and Medhi 2023].

Nesse cenário, os contratos inteligentes (*smart contracts*) assumem papel central ao fornecer os mecanismos necessários para a descentralização e automação dos processos

de registro e autenticação dos dispositivos. Em termos gerais, os smart contracts são trechos de código responsáveis por definir as partes envolvidas e as condições necessárias para a execução de transações e interações automatizadas. Devido à sua flexibilidade funcional, trabalhos como os apresentados por [Hussein et al. 2024], [Mahmoud et al. 2024] e [Majd and Sharko 2023] demonstram a aplicabilidade desse recurso em múltiplas frentes, abrangendo o armazenamento de *logs* de autenticação, o gerenciamento da emissão, validação e revogação de *tokens*, além da verificação da autenticidade dos dispositivos antes de sua integração à rede. Nessas propostas, os contratos inteligentes configuram-se como elemento-chave para garantir a confiabilidade e a segurança no provisionamento dos equipamentos conectados.

Diante desse contexto, este trabalho busca desenvolver uma arquitetura descentralizada para o gerenciamento e controle de *smart contracts* voltados ao registro e à autenticação de dispositivos IoT em rede blockchain. A proposta consiste em implementar um protótipo que permita o cadastramento de dispositivos por um administrador autorizado e a verificação de sua autenticidade por qualquer entidade da rede. Dessa forma, busca-se demonstrar, de forma prática, como contratos inteligentes podem atuar como uma camada de segurança confiável, transparente e auditável para o provisionamento de dispositivos em ambientes distribuídos. Para atender a esse propósito, o presente estudo visa cumprir os seguintes objetivos:

- Estabelecer a arquitetura geral da solução para embasar a implementação dos contratos inteligentes e consolidar o modelo proposto.
- Definir a estrutura de dados adequada para representar dispositivos IoT nos smart contracts.
- Implementar mecanismos de controle de acesso para restringir o registro de dispositivos a administradores autorizados.
- Validar o funcionamento dos contratos por meio de cenários de registro, autenticação e restrições administrativas.

Metodologia

Um contrato inteligente minimamente viável (MVSC) é a versão mais simples possível de um contrato inteligente que cumpre seu propósito central, permitindo que os desenvolvedores testem e validem sua funcionalidade e obtenham feedback inicial dos usuários antes de investir em um desenvolvimento em larga escala. Para modelar o MVSC proposto, adotou-se como recorte exemplificativo um conjunto de quatro tipos de sensores — temperatura, proximidade, movimento e umidade — representando um cenário de registro e autenticação de dispositivos IoT. Considerando a diversidade funcional desses dispositivos e visando uma gestão mais modular, o sistema foi organizado em quatro contratos independentes, cada um responsável pela gestão de uma categoria específica de sensores.

Com essa configuração estabelecida, a prototipagem dos contratos inteligentes seguiu um fluxo estruturado em etapas, adotado para viabilizar a evolução incremental das funcionalidades e facilitar a verificação progressiva dos requisitos definidos. Inicialmente, procedeu-se à definição da estrutura de dados necessária à representação

dos dispositivos, bem como à elaboração de uma versão preliminar do contrato, contemplando funções fundamentais de registro e autenticação. Posteriormente, foram incorporados os mecanismos de controle de acesso e delineados os procedimentos de implantação e de verificação preliminar do comportamento do modelo. Por fim, a etapa conclusiva abrangeu a elaboração de testes automatizados e a preparação de uma demonstração prática de uso, objetivando assegurar a validação das funcionalidades básicas previstas para os contratos.

Para efeito de simulação, a arquitetura dos *smart contracts* foi concebida de modo a possibilitar a integração com uma *Application Programming Interface* (API), responsável por intermediar chamadas externas — como registros e autenticações — e organizar as requisições de forma controlada. Esse desenho favorece a reutilização do modelo em diferentes contextos, possibilitando a integração dos contratos a aplicações externas e, assim, a realização de simulações mais próximas dos ambientes de produção. Dessa forma, assegura-se não apenas a compatibilidade com os mecanismos definidos nesta pesquisa, mas também a ampliação de seu potencial de aplicação em trabalhos correlatos. A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, a arquitetura resultante, destacando os fluxos de interação entre dispositivos IoT, a API e os contratos inteligentes, conforme delineado.

A implementação da arquitetura foi conduzida no ecossistema Ethereum, uma plataforma de blockchain pública e de código aberto que oferece suporte a contratos inteligentes de forma descentralizada. Nesse contexto, os *smart contracts* foram desenvolvidos na linguagem de programação Solidity e, inicialmente, prototipados na IDE Remix, o que possibilitou a verificação rápida da lógica e das funcionalidades básicas previstas. Posteriormente, a validação ocorreu por meio do framework Hardhat em conjunto com a rede local Ganache, permitindo testes mais abrangentes e controlados em ambiente de simulação. Essa etapa incluiu a preparação de scripts de implantação configurados para redes de teste locais, viabilizando a reprodução de interações com a blockchain e a análise do comportamento esperado dos contratos sem a necessidade de conexão a uma rede pública. Entre os cenários avaliados, destacaram-se registros válidos, tentativas de acesso não autorizado, prevenção de duplicidades e autenticação de dispositivos com prazo de validade expirado.

Resultados e Discussões

Os resultados da implementação da arquitetura proposta materializaram-se em quatro contratos inteligentes — *HumiditySensorManager*, *TemperatureSensorManager*, *ProximitySensorManager* e *MotionSensorManager*. A estrutura dos contratos segue um modelo uniforme e é composta por três elementos centrais: a definição de um administrador, que concentra as permissões de registro; uma estrutura (*struct*) para sintetizar os atributos do dispositivo (endereço MAC, tipo de medida, data de registro, prazo de validade e status de validade) de forma a assegurar a unicidade, permitir a identificação física, definir o período de confiança e viabilizar a verificação imediata da situação de cada ativo registrado; e um mapeamento que usa o identificador único (UID) como chave primária para indexação e recuperação das entidades.

Complementarmente, eventos foram definidos para registrar, em log, as operações de cadastro realizadas na rede.

A função de registro foi implementada com um mecanismo de prevenção de duplicidade, de modo a rejeitar tentativas de cadastrar um dispositivo cujo UID já conste na estrutura. Adicionalmente, o prazo de validade é automaticamente atribuído no momento do cadastro, estabelecendo uma janela temporal de confiança. A função de autenticação, por sua vez, realiza, em uma única operação, a verificação da existência do dispositivo, da validade lógica de seu estado e da vigência do prazo estipulado. Assim, apenas dispositivos ativos e dentro de sua janela temporal são reconhecidos como legítimos pela rede. Ambos os processos ocorrem diretamente na blockchain, garantindo sua condução descentralizada e reforçando a transparência e a confiabilidade da arquitetura.

Para ilustrar a implementação delineada, o código do contrato *HumiditySensorManager* é apresentado na Listagem 1. Os demais contratos seguem uma estrutura similar, com a única variação no valor atribuído ao atributo *measurementType*, que corresponde ao tipo de sensor.

Com o objetivo de validar o comportamento dos *smart contracts* desenvolvidos, foram elaborados e executados testes automatizados no framework Hardhat, utilizando a biblioteca Chai para asserções. Esses testes tiveram como propósito verificar a correta execução das operações de registro e autenticação dos dispositivos, bem como a aplicação das restrições administrativas previstas na lógica dos contratos. A Tabela 1 sintetiza os cenários avaliados nos quatro contratos implementados (*HumiditySensorManager*, *TemperatureSensorManager*, *ProximitySensorManager* e *MotionSensorManager*), incluindo os testes de registro de sensores válidos, tentativa de registro duplicado, tentativa de registro com parâmetros vazios, autenticação de dispositivos dentro do prazo de validade, autenticação de dispositivos expirados e tentativa de registro de dispositivos por contas não-admin.

Os resultados demonstram que todos os contratos atenderam de forma consistente aos requisitos definidos. As operações de registro e autenticação foram corretamente processadas, e, em particular, o tratamento de situações de duplicidade e expiração. Além disso, a aplicação da restrição de acesso administrativo assegurou que apenas o endereço responsável pela implantação do contrato pudesse registrar novos sensores.

Conclusão

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de uma arquitetura descentralizada para gerenciamento e controle de MVSC para registro e autenticação de dispositivos IoT em uma rede blockchain. A proposta abordou os desafios recorrentes de segurança e confiança em ambientes distribuídos — destacadamente a necessidade de mecanismos descentralizados, transparentes e auditáveis — e demonstrou, na prática, como os *smart contracts* podem atuar como uma camada de segurança para o provisionamento de dispositivos. O escopo contemplou quatro categorias de sensores (temperatura,

proximidade, movimento e umidade) e a organização modular em quatro contratos independentes de gerenciamento, concebidos para favorecer a evolução e a validação incremental das funcionalidades previstas.

Do ponto de vista metodológico, a solução foi estruturada a partir de um modelo de arquitetura que prevê a integração com uma API para intermediar chamadas externas (registro e autenticação) e organizar requisições de forma controlada. A implementação ocorreu no ecossistema Ethereum, com codificação em Solidity, prototipagem inicial na IDE Remix e validação posterior no framework Hardhat conectada à rede local Ganache, permitindo simulações reproduzíveis de cenários de uso. Esse arranjo viabilizou a inspeção do comportamento dos contratos em situações de registros válidos, tentativas de acesso não autorizado, prevenção de duplicidade e autenticação após expiração de prazo.

A lógica aplicada nos contratos desenvolvidos consolidou mecanismos de controle de acesso, verificação temporal, prevenção de duplicidade e autenticação confiável, assegurando que apenas dispositivos válidos fossem reconhecidos. Os testes executados confirmaram esses aspectos, demonstrando que a arquitetura proposta e o código implementado foram capazes de atender integralmente aos objetivos definidos, validando o modelo com testes de registro de sensores válidos, tentativa de registro duplicado, tentativa de registro com parâmetros vazios, autenticação de dispositivos dentro do prazo de validade, autenticação de dispositivos expirados e tentativa de registro de dispositivos por contas não-admin.

Dessa forma, o presente estudo consolida um alicerce funcional para o uso de contratos inteligentes na autenticação de dispositivos IoT, demonstrando a viabilidade da integração entre blockchain e Internet das Coisas em cenários descentralizados de registro e verificação de identidade. Como perspectiva futura, destaca-se o aprimoramento dos contratos com a incorporação de funcionalidades de segurança mais complexas, como renovação e revogação de credenciais, controle de acesso baseado em papéis e integração com mecanismos de identidade digital. Assim, a solução aqui apresentada, embora concebida como uma proposta básica, abre caminho para a evolução em direção a um modelo mais completo, robusto e adequado a aplicações em larga escala.

Referências

Akkaoui, R. (2021). Blockchain for the management of internet of things devices in the medical industry. *IEEE Transactions on Engineering Management*, 70(8):2707–2718.

Bargayary, B. and Medhi, N. (2023). A blockchain-assisted authentication for sdn-iot network using smart contract. In *Proceedings of the 4th International Conference on Computing and Communication Systems (I3CS)*.

Garba, A., Khoury, D. J., Balian, P., Haddad, S., Sayah, J., Chen, Z., Guan, Z., Hamdan, H., Charafeddine, J., and Mutib, K. A. (2023). Lightcert4iots: Blockchain-based lightweight certificates authentication for IoT applications. *IEEE Access*, 11:28370–28383.

Goswami, B. and Choudhury, H. (2022). A blockchain-based authentication scheme for 5g-enabled IoT. *Journal of Network and Systems Management*, 30(4):61–85.

Hameed, K., Garg, S., Amin, M. B., and Kang, B. (2021). A formally verified blockchain-based decentralised authentication scheme for the internet of things. *The Journal of Supercomputing*, 77(7):14461–14501.

Hussein, D. H., Houlahan, E., Janelle-Goode, A., Lumsden, G., and Ibnkahla, M. (2024). A blockchain-based dual identity management and authentication framework for IoT networks. In *Proceedings of the 2024 IEEE 10th World Forum on Internet of Things (WF-IoT)*, pages 544–549.

Khashan, O. A. and Khafajah, N. M. (2023). Efficient hybrid centralized and blockchain-based authentication architecture for heterogeneous IoT systems. *Journal of King Saud University — Computer and Information Sciences*, 35(2):726–739.

Liou, W.-C. and Lin, T. (2021). T-auth: A novel authentication mechanism for the IoT based on smart contracts and pufs. In *2021 IEEE International Conference on Communications Workshops (ICC Workshops)*, pages 1–6.

Liu, Y., Liu, A., Xia, Y., Hu, B., Liu, J., Wu, Q., and Tiwari, P. (2024). A blockchain-based cross-domain authentication management system for iot devices. *IEEE Transactions on Network Science and Engineering*, 11(1):115–127.

Mahmoud, C., Aouag, S., Cherroun, H., Brik, B., and Rezgui, A. (2024). A decentralized blockchain-based authentication scheme for cross-communication in IoT networks. *Cluster Computing*, 27(3):2505–2523.

Majd, N. E. and Sharko, M. (2023). Secure and cost effective IoT authentication and data storage framework using blockchain nft. In *Proceedings of the 32nd International Conference on Computer Communications and Networks (ICCCN)*, pages 1–7.

Qiu, S., Li, J., Di, X., Li, X., Wu, Y., and Ibrahim, M. (2024). Lightweight mutual authentication scheme based on blockchain for the internet of medical things. *IEEE Internet of Things Journal*, 12(7):8848–8861.

Anexos

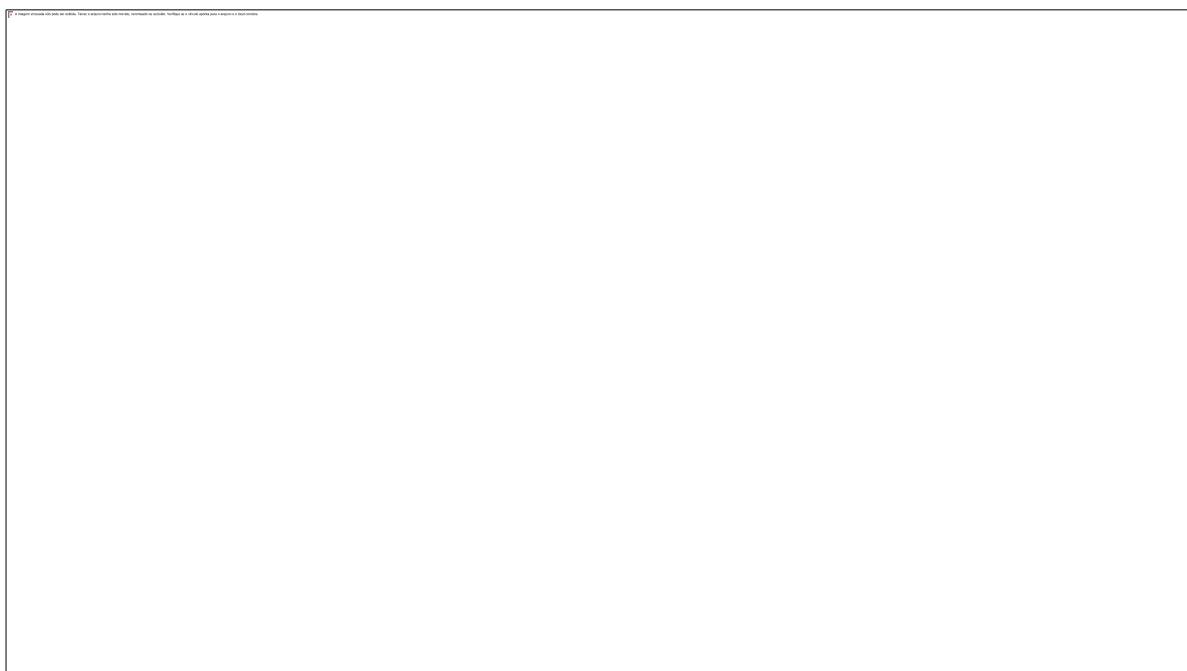


Figura 1 - Arquitetura de Gerenciamento e controle de MVSC

Este documento é propriedade da UFRN. Não é permitida a reprodução, total ou parcial, sem a autorização da UFRN.

Listagem 1 – Estrutura do contrato HumiditySensorManager

PDF GENERATED BY PDF24.COM

Tabela 1 - Resultados dos testes automatizados para os contratos de provisionamento de sensores

CÓDIGO: ET0422

AUTOR: RODRIGO FERREIRA DA NOBREGA

COAUTOR: ANDERSON CLAUDIO RODRIGUES DA SILVA

COAUTOR: SAULO CARLOS PEREIRA DA ROCHA

ORIENTADOR: ROGER KREUTZ IMMICH

TÍTULO: Utilização de Smart Contracts para segurança de dispositivos IoT na Rede Blockchain da Ethereum

Resumo

Este artigo explora a viabilidade da utilização da tecnologia blockchain na rede Ethereum em conjunto com Smart Contracts, para aprimorar a segurança no processo de registro de dispositivos de Internet das Coisas (IoT). A arquitetura utiliza uma API RESTful como intermediário entre os dispositivos IoT e a blockchain, facilitando a integração e abstraindo a complexidade da rede para os clientes. O desenvolvimento dos Smart Contracts foi realizado em Solidity, com uma abordagem modularizada para cada tipo de sensor, visando avaliar o impacto da modularização na autenticação. O backend foi desenvolvido em Java 21 com Spring Boot 3 e containerizado com Docker. Testes de estresse foram conduzidos utilizando Apache JMeter em cenários isolados e concorrentes para avaliar o desempenho do sistema sob diferentes cargas. Os resultados revelaram que, embora a arquitetura seja funcional e garanta a integridade transacional, a serialização das transações para evitar problemas de nonce introduz um gargalo de latência. A capacidade de processamento do nó Ganache foi identificada como um fator limitante para a escalabilidade em cenários de alta concorrência, evidenciando um trade-off entre velocidade de processamento e garantia da integridade na blockchain. Conclui-se que a solução proposta é eficaz para a segurança do registro de dispositivos IoT, mas sua escalabilidade em ambientes de alta demanda requer otimizações na camada blockchain.

Palavras-chave: Blockchain, Contratos Inteligentes, IoT, API, Autenticação, Ethereum

TITLE: Using Smart Contracts to Secure IoT Devices on the Ethereum Blockchain Network

Abstract

This paper explores the feasibility of using blockchain technology on the Ethereum network in conjunction with Smart Contracts to improve security in the Internet of Things (IoT) device registration process. The architecture uses a RESTful API as an intermediary between IoT devices and the blockchain, facilitating integration and abstracting network complexity for clients. The Smart Contracts were developed in Solidity, with a modularized approach for each sensor type, aiming to evaluate the impact of modularization on authentication. The backend was developed in Java 21 with Spring Boot 3 and containerized with Docker. Stress tests were conducted using Apache JMeter in isolated and concurrent scenarios to evaluate system performance under different loads. The results revealed that, although the architecture is functional and ensures transactional integrity, serializing transactions to avoid nonce issues introduces a latency bottleneck. The processing capacity of the Ganache node was identified as a limiting factor for scalability in high-concurrency scenarios, highlighting a trade-off between processing speed and ensuring blockchain integrity. It is concluded that the proposed solution is effective for the security of IoT device registration, but its scalability in high-demand environments requires optimizations at the blockchain layer.

Keywords: Blockchain, Smart Contracts, IoT, API, Authentication, Ethereum

Introdução

O aumento crescente de dispositivos de Internet das Coisas (IoT) tem transformado diversos setores, desde a automação residencial e indústria 4.0 (CARRION 2019), proporcionando um alto nível de conectividade e automação. No entanto, essa expansão traz consigo desafios significativos, especialmente no que tange à segurança e à integridade dos dados (LEITE 2019). A natureza distribuída e, muitas vezes, heterogênea dos dispositivos IoT os torna alvos potenciais para ataques cibernéticos, comprometendo a privacidade dos usuários e a funcionalidade dos sistemas. A segurança do registro e da autenticação desses dispositivos é, portanto, uma preocupação primordial para garantir a confiabilidade e a robustez das redes IoT.

Dessa forma, a tecnologia blockchain surge como uma solução promissora para endereçar as vulnerabilidades inerentes aos sistemas centralizados tradicionais. A blockchain, com sua arquitetura descentralizada, imutabilidade e mecanismos criptográficos, oferece um ecossistema robusto para a criação de registros seguros e auditáveis (RIBEIRO 2021). A aplicação de Smart Contracts, programas auto executáveis armazenados na blockchain, permite automatizar e impor regras de segurança de forma transparente e à prova de adulteração (BUTERIN 2013).

Este artigo investiga a aplicação de Smart Contracts na rede Ethereum para fortalecer a segurança do processo de registro de dispositivos IoT. O objetivo principal é demonstrar a viabilidade e os benefícios de integrar a tecnologia blockchain em uma arquitetura de segurança para IoT, abordando as limitações dos modelos atuais e propondo uma solução inovadora. A pesquisa detalha o desenvolvimento de um sistema que utiliza uma API RESTful como ponte entre os dispositivos IoT e a blockchain, facilitando a interação e garantindo que as operações de registro sejam seguras e verificáveis.

Serão apresentados os detalhes da metodologia empregada, que abrange o desenho da arquitetura do sistema e a realização de testes de desempenho rigorosos. A escolha da linguagem Solidity para os Smart Contracts e a abordagem modularizada para o registro de diferentes tipos de sensores serão discutidas, juntamente com a infraestrutura de backend desenvolvida em Java com Spring Boot. A validação da solução proposta foi realizada por meio de testes de estresse utilizando Apache JMeter, simulando cenários de carga isolados e concorrentes para avaliar a latência, o throughput e a escalabilidade do sistema.

Os resultados e a discussão analisaram o desempenho da arquitetura sob diferentes condições de estresse, identificando gargalos e trade-offs entre a integridade transacional e a velocidade de processamento. Em particular, será examinada a questão da serialização de transações para evitar problemas de nonce e seu impacto na escalabilidade. Este estudo visa contribuir para o avanço das soluções de segurança para IoT, oferecendo insights práticos sobre a integração da blockchain e Smart Contracts, e delineando as futuras direções para otimizar o desempenho em ambientes de alta demanda.

Metodologia

A presente pesquisa foi conduzida para demonstrar a viabilidade da utilização da tecnologia blockchain para garantir a segurança no processo de registro dos dispositivos de Internet das Coisas (IoT). A metodologia foi dividida em três fases principais: o desenho da arquitetura do sistema, a implementação dos componentes de software e a realização de testes funcionais para validar a solução proposta.

A Figura 1 mostra o diagrama da arquitetura desenvolvida, exibindo as três camadas do sistema. A camada mais externa é a Camada de Cliente, composta pelos dispositivos IoT. A camada intermediária é a Camada de Serviço, implementada como uma API RESTful, que atua como um intermediário entre o cliente e a blockchain. Por fim, a camada base é a Camada de Persistência e Confiança, materializada pela rede blockchain.

Nesse modelo, os clientes seriam os dispositivos que irão realizar requisições para a API utilizando métodos HTTP como POST ou GET, enviando apenas dois dados, o UUID do dispositivo e o endereço MAC. No modelo proposto cada endpoint é responsável por redirecionar a requisição para alguma funcionalidade específica dos contratos inteligentes. Dessa forma, a API foi desenvolvida para facilitar a integração entre os dispositivos e a rede blockchain, uma vez que a camada dos clientes não precisam conhecer o endereço dos Smart Contracts, como também da rede blockchain.

A blockchain exerce o papel fundamental no desenvolvimento desse sistema, ela atua como uma camada de persistência e confiança, garantindo todas as características necessárias para a auditabilidade do processo de autenticação. No desenvolvimento dos contratos, optou-se por uma abordagem priorizando a segmentação de cada funcionalidade, ou seja, foi desenvolvido um contrato específico para registrar cada tipo específico de sensor.

Para o desenvolvimento do serviço de backend, a seleção tecnológica foi pautada em critérios de robustez, portabilidade e manutenibilidade. Visando a construção de uma aplicação escalável e eficiente.

A linguagem de programação Java 21 foi escolhida como base devido à sua arquitetura multiplataforma. Além disso, a maturidade da plataforma Java, seu ecossistema de bibliotecas e o forte suporte à programação concorrente foram considerados fatores determinantes para a construção de um serviço escalável e resiliente, capaz de lidar com altas cargas de processamento.

Sobre essa base, foi empregado o framework Spring Boot 3, que agiliza o processo de desenvolvimento e configuração de aplicações backend. A adoção do Spring se fundamenta em sua arquitetura baseada nos princípios de Inversão de Controle (IoC) e Injeção de Dependência (DI), que fomentam um design de software de baixo acoplamento e facilita a manutenção e a evolução do sistema. A automação do ciclo de vida do projeto e o gerenciamento de dependências foram realizados com o Apache Maven 3.9.10.

Por fim, para garantir um ambiente de desenvolvimento e implantação padronizado e isolado, a aplicação foi integralmente containerizada com o uso da plataforma Docker 28.3.3.

Para o desenvolvimento dos Smart Contracts foi escolhida a linguagem Solidity 0.8.20 devido a sua maturidade e consistência no ambiente blockchain e para simular a rede blockchain foi utilizado o Ganache na versão 2.7.1. O padrão de arquitetura para os contratos seguiu uma abordagem modularizada, ou seja, foi desenvolvido um mini-contrato para registrar cada tipo de sensor específico. Esse método de desenvolvimento foi escolhido para que seja possível avaliar o impacto que a modularização pode causar no processo de autenticação.

A integração entre a camada de serviço Java e os contratos inteligentes foi alcançada por meio da geração de classes wrapper type-safe a partir das Application Binary Interfaces (ABIs) dos contratos. Para essa finalidade, foi empregada a ferramenta de linha de comando web3j, na versão 1.7.0. Durante este processo, foi identificada uma incompatibilidade que resultava em erros de importação nas classes geradas. Como contorno, foi necessário realizar uma modificação manual nos wrappers, consistindo em comentar um bloco de código específico — referente a funcionalidades não utilizadas no escopo deste projeto — para garantir a compilação e a execução bem-sucedida da aplicação.

Com o intuito de testar a arquitetura proposta em cenários reais de estresse e processamento elevado foi utilizada a ferramenta Apache JMeter 5.6.3, os testes foram realizados em três cenários distintos de estresse: o primeiro foi realizado com 250 usuários virtuais, o segundo com 500 usuários virtuais e o terceiro com 1000 usuários virtuais. A quantidade de usuários foi escolhida com a finalidade de promover um estresse significativo para entender como os sistemas lidariam com uma alta quantidade de requisições simultâneas.

Para a avaliação de performance, foram definidos dois cenários de teste distintos. O primeiro, um teste de carga isolado, direcionou requisições de autenticação para um único tipo de sensor por vez, a fim de medir a performance individual de cada contrato. O segundo, um teste de carga concorrente, simulou requisições simultâneas para todos os tipos de sensores, visando avaliar o sistema sob uma carga de trabalho mista e mais próxima da realidade.

Em suma, a metodologia empregada resultou na construção de um sistema funcional e testável, integrando uma API de serviço para redirecionamento com uma camada de persistência descentralizada. A validação do sistema foi conduzida por meio de testes de estresse com a ferramenta Apache JMeter, utilizando cenários de carga progressiva e requisições concorrentes para avaliar a performance e a escalabilidade da arquitetura proposta. Os resultados quantitativos obtidos a partir destes testes são apresentados e analisados na seção subsequente, a fim de determinar a viabilidade da solução.

Resultados e Discussões

Nesta seção, são apresentados e analisados os resultados dos testes de carga realizados sobre a arquitetura da API desenvolvida. O objetivo principal desta avaliação é quantificar o desempenho do sistema sob diferentes níveis de estresse, utilizando indicadores como Latência Média e o Throughput (Vazão).

A análise busca identificar os limites da arquitetura desenvolvida, como também a performance dos contratos inteligentes desenvolvidos de formas separadas para cada sensor.

O ambiente controlado responsável por gerar os testes, foi executado em um ambiente controlado com a seguinte configuração de hardware e software: Arch Linux, Intel® Core™ i5-12500H (12 Cores, 16 Threads) e 16 GB DDR4 3200MHz.

O controle de acesso aos contratos inteligentes foi projetado para ser centralizado, de modo que as operações de escrita, responsáveis por modificar o estado da blockchain, fossem de exclusividade da conta que realizou a implantação. Este modelo de propriedade única foi escolhido para garantir a máxima integridade e controle sobre o processo de registro de novos dispositivos no sistema.

Contudo, uma consequência direta deste design centralizado foi identificada durante os testes de estresse. Ao submeter a API a um alto volume de requisições simultâneas, foram observados erros de validação de nonce. Este comportamento ocorre devido a uma condição de corrida: múltiplos threads da aplicação tentam enviar transações a partir da mesma conta, obtendo o mesmo valor de nonce antes que a transação anterior seja confirmada pela rede, resultando na criação de uma transação com nonce inválido e consequentemente sendo rejeitado pelo processo de validação dos nós da rede blockchain.

Para solucionar este desafio de concorrência, adotou-se uma estratégia de serialização das transações na camada de serviço. Por meio da funcionalidade `synchronized` da linguagem Java, foi criada uma fila virtual que garante o envio das transações de forma sequencial e ordenada, evitando o problema de `nonce` inválido.

Embora esta solução tenha se mostrado eficaz para garantir que todas as transações fossem processadas sem conflitos, ela introduz um gargalo deliberado no sistema. Portanto, a elevada latência registrada nos resultados dos testes é uma consequência direta e esperada deste mecanismo de sincronização, evidenciando um `trade-off` fundamental entre a velocidade de processamento e a garantia da integridade transacional na blockchain.

A validação funcional da arquitetura foi realizada por meio de testes individuais para cada endpoint, utilizando a ferramenta de cliente REST Insomnia 11.2.0. A Figura 2 representa a utilização da ferramenta Insomnia para realizar a requisição POST de cadastro do sensor de umidade para a API, mostrando o body enviado e a resposta gerada. A operação de cadastro do sensor de umidade com UUID `ab1c48ae-193d-475a-a08d-8487c1a4e8eb` e Mac Address `43-19-FF-E4-CC-BB` foi concluída com sucesso, conforme evidenciado pela resposta HTTP 200 OK e o body contendo informações necessárias para identificar o tempo de validade do registro.

Complementarmente, a Figura 3 exibe os logs gerados pela camada de serviço da API durante a execução do processo de autenticação do sensor de umidade. Estes registros do backend são apresentados para demonstrar a rastreabilidade interna do sistema, detalhando as etapas do fluxo da requisição na API, desde o recebimento da solicitação até a interação com o contrato inteligente e a resposta da API.

Durante os dois testes de carga foi analisado o consumo de recursos da máquina de teste, e a taxa de uso do processador ficou entre 40% a 60% e o uso da memória ram entre 4Gb a 6Gb, a depender da carga de processamento do teste realizado. Devido a isso, a causa mais provável do gargalo foi devido a camada blockchain Ganache visto que por ser uma rede de teste pode não ter um processamento eficiente das requisições.

Na primeira fase da avaliação, os testes de performance foram conduzidos em um cenário isolado para cada tipo de registro. Nesta abordagem, as requisições de carga foram direcionadas a um único endpoint por vez, evitando a interferência de operações concorrentes com outros contratos ou gasto de processamento da API com outros métodos. O objetivo deste método foi avaliar o desempenho individual de cada smart contract, estabelecendo uma linha de base (baseline) para a latência e a vazão (throughput) de cada operação de forma independente.

A Figura 4 mostra o throughput médio das requisições isoladas e concorrentes dos quatro contratos inteligentes. Ao analisar o desempenho da arquitetura desenvolvida em relação ao throughput é possível verificar que a API possui um limite na capacidade de processamento das requisições. Esse comportamento de estabilidade do throughput pode indicar que ocorreu um limite na capacidade de processamento das requisições/transações.

A Figura 5 informa a latência média dos endpoints ao realizar o teste de forma isolada e concorrente dos quatro contratos inteligentes. Em contraste com a vazão, ao analisar a latência foi identificado um aumento linear de acordo com o aumento da quantidade de usuários fazendo as requisições simultaneamente, aumentando 2,2x de 250 requisições para 500 requisições e 2,1x de 500 requisições para 1000.

O aumento linearmente da latência ocorre devido ao gargalo da taxa de processamento (throughput), ao aumentar a quantidade de usuários simultâneos, consequentemente a quantidade de requisições, isso resulta em uma fila de espera maior, aumentando a latência do sistema.

Na segunda fase da avaliação, os testes de performance foram conduzidos em um cenário concorrente, ou seja, todos os endpoints foram testados simultaneamente. Nesse modelo de teste, o objetivo foi avaliar a performance da arquitetura quando todos os endpoints de registro são requisitados simultaneamente, se aproximando de um ambiente de teste real.

Para esse modelo é importante entender o funcionamento do plano de execução de testes do Apache JMeter. Os usuários virtuais criados executam as requisições em uma ordem sequencial para cada endpoint, a sequência utilizada foi: 1º Umidade, 2º Temperatura, 3º Proximidade e 4º Movimento.

Esse modelo impacta diretamente a validade da comparação de performance entre os endpoints. O endpoint de Umidade beneficia-se por ser o primeiro a ser executado, se beneficiando de um estado de sistema com menor carga. Enquanto o endpoint de Movimento por ser o último a ser executado também conta com uma carga menor de processamento, visto que outros usuários finalizaram o plano de teste dos outros endpoints.

A Tabela 1 exibe de forma condensada os resultados do teste de carga juntamente com o desvio padrão. O comportamento explicado acima fica evidente ao analisar o desvio padrão das variáveis nesse cenário de teste concorrente. É possível perceber que ocorreu uma variabilidade maior nos valores quando comparado aos testes no cenário isolado.

A análise dos resultados dos testes concorrentes demonstrou um impacto significativo no desempenho do sistema quando comparado aos testes isolados. A latência média das requisições aumentou consideravelmente, mas a métrica mais afetada foi o throughput, que apresentou uma queda de performance de até 50% em determinados cenários de carga, indicando uma menor capacidade de processamento de requisições por segundo.

Ademais, os resultados obtidos levam a crer que a quantidade de 500 requisições foi o valor mais estável encontrado nos resultados apresentados, devido ao desvio padrão menor quando comparado aos outros grupos de requisições, mostrando que pode ser o resultado mais adequado para a simulação realizada.

Esses resultados foram impactados principalmente pela fila de processamento virtual criada para processar o envio das transações à blockchain. Indicando que essa arquitetura não possui um desempenho satisfatório quando submetido a altas cargas de

processamento de forma paralela, ou seja, apesar de garantir a corretude das transações a arquitetura não é escalável em cenários de alta concorrência.

A estrutura modular e padronizada utilizada no desenvolvimentos dos Smart Contracts, resultou em métricas de desempenho semelhantes para Latência Média e Throughput. As pequenas variações observadas nos resultados podem ser atribuídas a fatores externos, como a concorrência por recursos de CPU e memória na máquina de teste, gerada por outros processos em execução no sistema.

Um desafio inerente à arquitetura blockchain adotada é a gestão do custo das transações, conhecido como gas. Diferente de sistemas centralizados, toda operação que modifica o estado da rede incorre em um custo que deve ser pago pela conta que criou a transação. Esta característica impõe um requisito operacional de gerenciamento de fundos para a conta de administrador, que atua como o principal agente transacional do sistema.

A criticidade deste requisito foi validada durante a fase de testes. Observou-se que a execução contínua de transações de registro levaria ao esgotamento do saldo da conta administradora na rede Ganache, resultando em falhas de transação por insuficiência de gas. Este resultado prático destaca que, para a viabilidade de um sistema similar em produção, mecanismos robustos de monitoramento de saldo e reabastecimento de fundos seriam componentes essenciais da infraestrutura operacional.

Em suma, a análise dos resultados demonstra que a arquitetura proposta é funcional, mas sua performance quando submetida a estresse extremo é limitada pela capacidade de processamento do nó Ganache. A estratégia de sincronização, embora essencial para a integridade do nonce, reforça o processamento ineficiente em cenários de paralelismo, comprometendo a escalabilidade da arquitetura.

Conclusão

Este trabalho demonstrou a viabilidade e os desafios da utilização de Smart Contracts na rede Ethereum para melhorar a segurança no registro de dispositivos IoT. A arquitetura proposta, que integra uma API RESTful com a blockchain, provou ser funcional e eficaz na garantia da integridade e auditabilidade do processo de autenticação de dispositivos. A modularização dos Smart Contracts contribuiu para a robustez e solidez da arquitetura proposta.

Os testes de estresse realizados com Apache JMeter revelaram aspectos importantes sobre o desempenho do sistema. Embora a solução garanta a corretude das transações e a prevenção de problemas de nonce através da serialização, essa abordagem introduz um gargalo significativo na latência. A capacidade de processamento do nó Ganache, utilizado para simular a rede blockchain, foi identificada como o principal fator limitante para a escalabilidade em cenários de alta concorrência. Isso ressalta um trade-

off inerente entre a garantia da integridade transacional e a velocidade de processamento em ambientes blockchain descentralizados.

Em suma, a pesquisa identifica o potencial da blockchain para fortalecer a segurança em ambientes de rede IoT, mas também aponta para a necessidade de otimização futuras. Para que soluções baseadas em blockchain sejam amplamente adotadas em ambientes IoT de larga escala, é importante desenvolver estratégias que diminuam os gargalos de desempenho, como a exploração de soluções que otimizem a capacidade de processamento das requisições (throughput) como também a otimização dos custos associados à criação de transações na rede da Ethereum.

Para superar as limitações encontradas neste estudo, como sugestão para trabalhos futuros é necessário resolver problemas de escalabilidade e performance por meio da utilização de outro nó blockchain mais robusto para que seja possível aumentar a taxa de processamento das requisições, e também testar a validade de utilizar um único contrato para realizar o registro dos dispositivos, a fim de verificar se ocorrerá uma mudança na latência ou throughput. Para solucionar o problema relacionado aos custos uma solução possível é a utilização das soluções Camada 2 (Layer-2) da rede Ethereum.

Para superar as limitações de performance identificadas sugere-se a substituição do nó de desenvolvimento Ganache por clientes de produção, para estabelecer uma linha de base de desempenho realista. Em conjunto, uma análise comparativa entre a atual arquitetura de contratos modulares e uma abordagem de contrato único (monolítico) para identificar o impacto do design do contrato na latência e na vazão do sistema. Adicionalmente, para mitigar os desafios de escalabilidade e custo de transação (gas), propõe-se a exploração e implementação da arquitetura em soluções de Camada 2 (Layer-2) da rede Ethereum, que são projetadas especificamente para oferecer alta vazão a custos reduzidos.

Referências

CARRION, Patricia; QUARESMA, Manuela. Internet da Coisas (IoT): Definições e aplicabilidade aos usuários finais. *Human Factors in Design*, Florianópolis, v. 8, n. 15, p. 049–066, 2019. DOI: 10.5965/2316796308152019049. Disponível em: <https://www.revistas.udesc.br/index.php/hfd/article/view/2316796308152019049>. Acesso em: 26 ago. 2025.

LEITE, Leandro Rogério Corrêa. Internet das Coisas (IoT): vulnerabilidades de segurança e desafios, 2019. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Segurança da Informação) - Faculdade de Tecnologia de Americana, Americana, 2019.

RIBEIRO, Lucas; MENDIZABAL, Odorico. Introdução à Blockchain e Contratos Inteligentes. Apostila para iniciantes. Relatório Técnico do INE, Universidade Federal

de Santa Catarina, 2021. Disponível em:
<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/221495>

BUTERIN, Vitalik. Ethereum: a next generation smart contract & decentralized application platform. [S. l.], 2013. Disponível em: <https://ethereum.org/en/whitepaper/>

Anexos

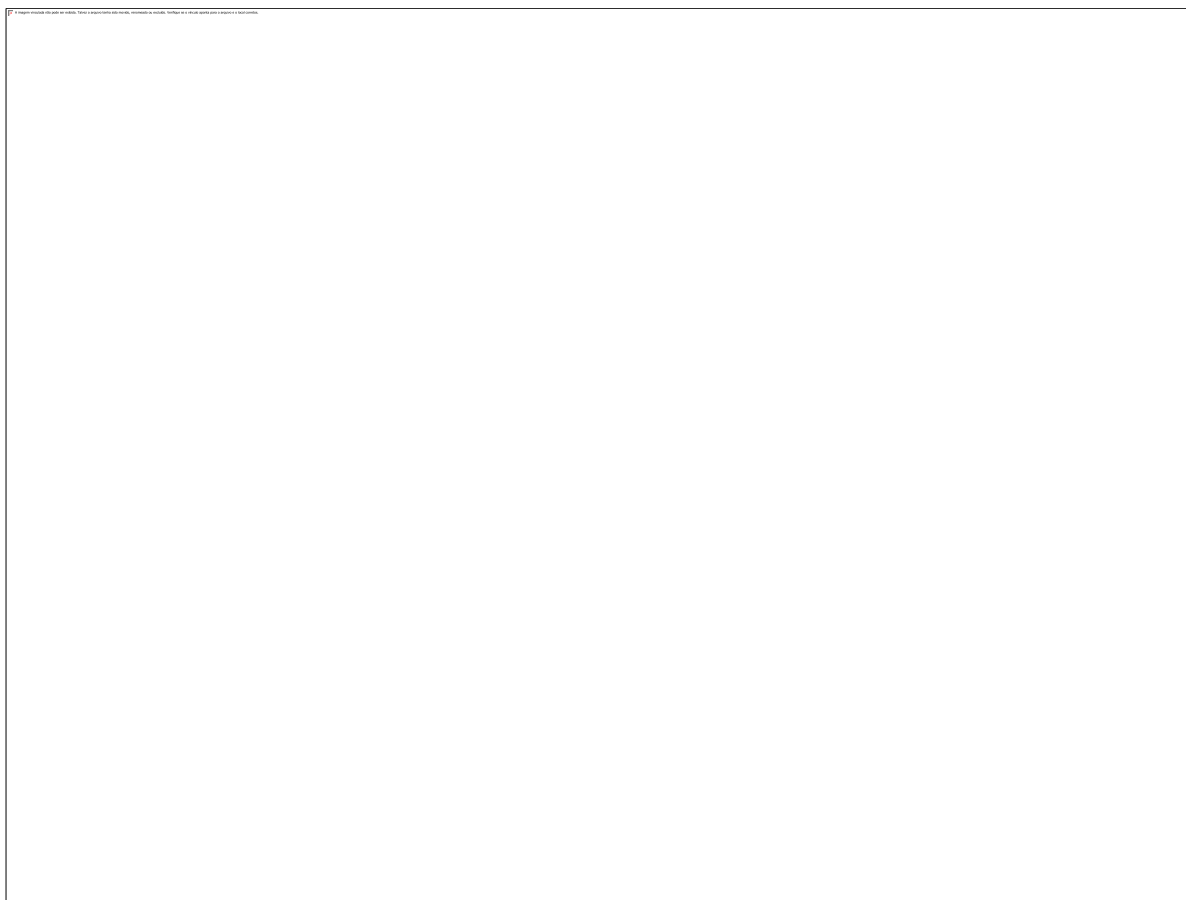


Figura 1: Diagrama da arquitetura do sistema.

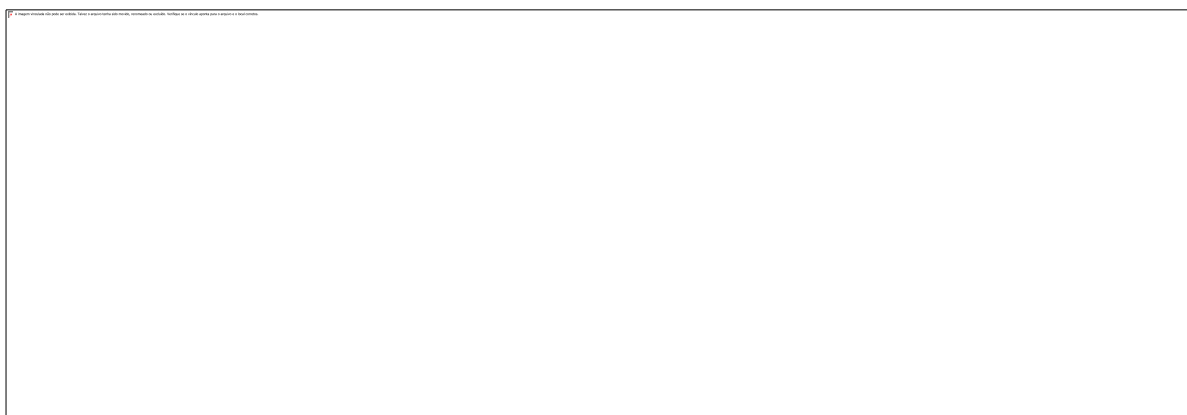


Figura 2: Tela de requisição do Insomnia

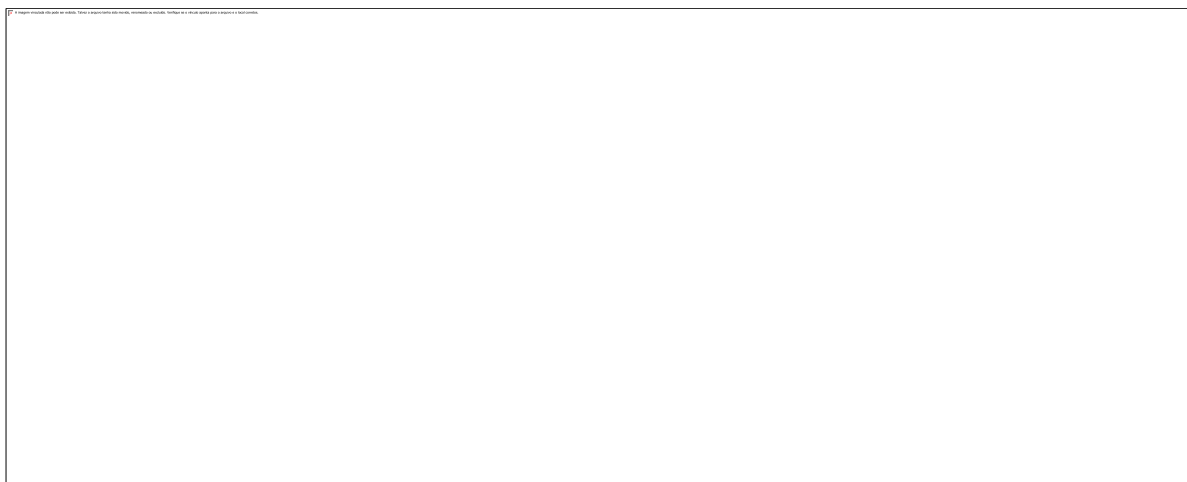


Figura 3: Log da API de cadastro do sensor de Umidade

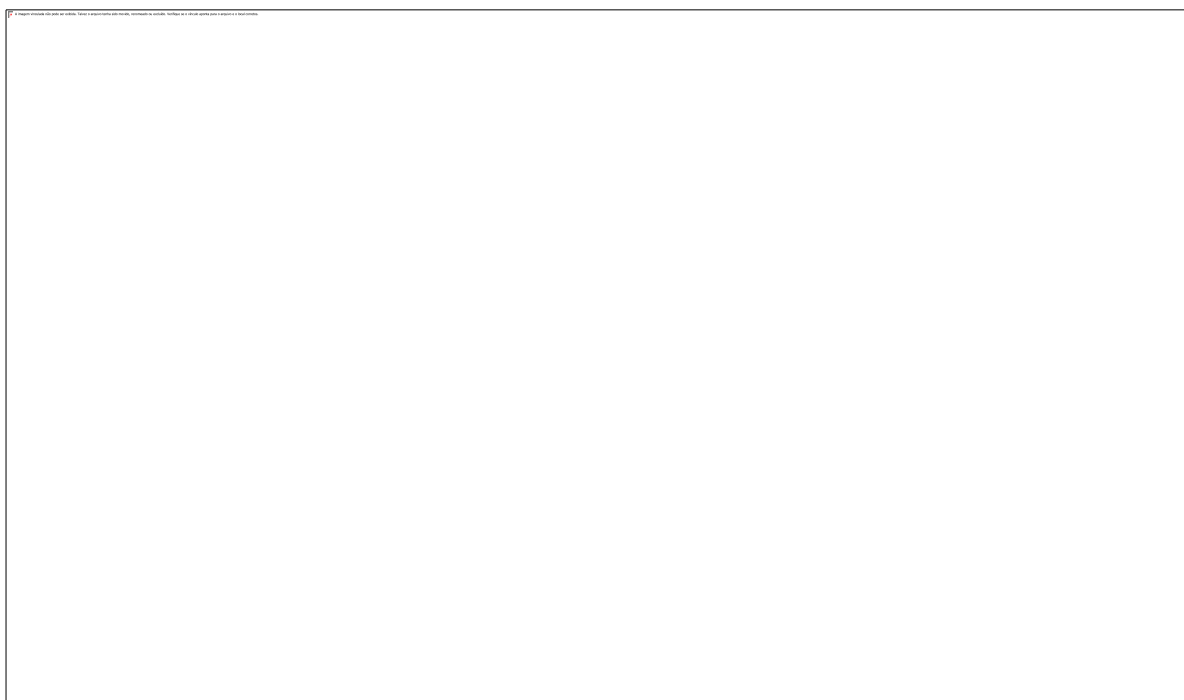


Figura 4: Média e desvio padrão do throughput médio das requisições

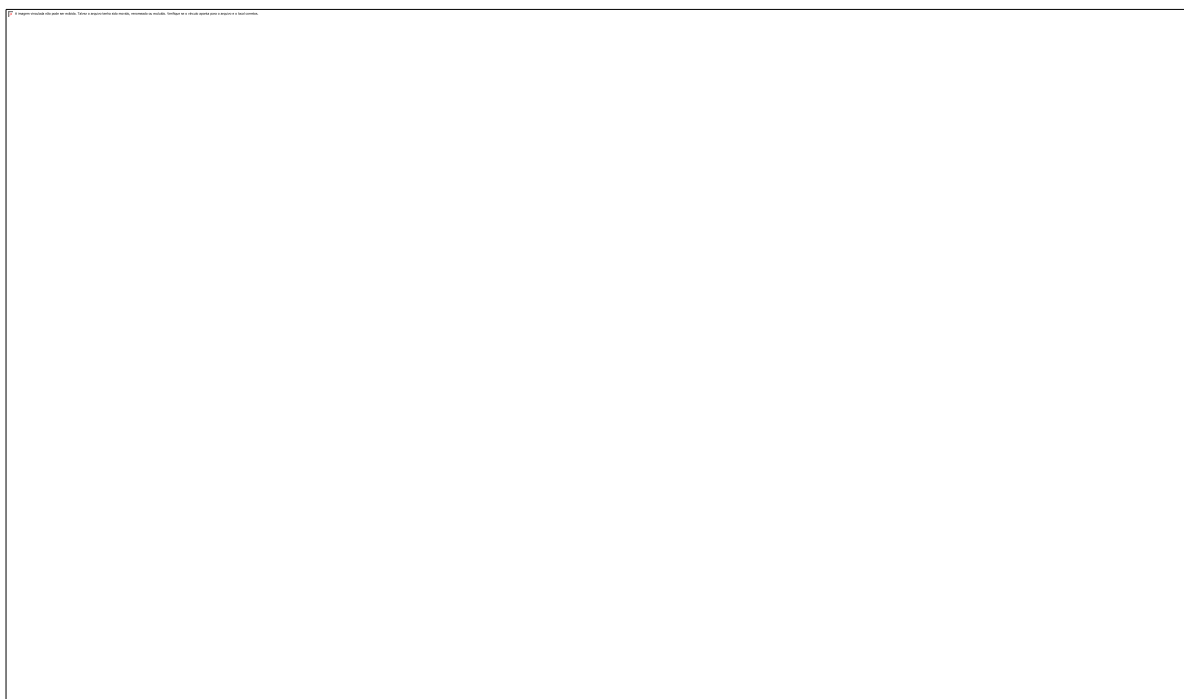


Figura 5: Média e desvio padrão do tempo de resposta dos endpoints

Table content is missing or blank.

Tabela 1: Resultados do teste de carga

CÓDIGO: ET0455

AUTOR: MARIA JESSICA FERREIRA DE ARAÚJO

COAUTOR: BRUNA LUIZA BATISTA DE LIMA

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Obtenção de copolímeros termorresponsivos como aditivos para sistemas de fluidos de perfuração Pump and Dump

Resumo

A técnica de perfuração sem riser, conhecida como pump and dump, enfrenta desafios logísticos e custos elevados devido ao manejo de grandes volumes de fluido diluído com água do mar. Este estudo explora o uso de copolímeros termorresponsivos, especificamente um copolímero de poli(N-isopropilacrilamida) e acrilamida (poli(NIPAM-co-AM)), como uma solução alternativa. A síntese do copolímero foi realizada utilizando 90% NIPAM e 10% acrilamida (m/m), e caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e medidas reológicas. Os resultados mostram que o poli(NIPAM-co-AM) possui uma LCST mais elevada em comparação a PNIPAM pura, indicando que o copolímero apresenta um comportamento termorresponsivo. Os resultados de reologia também foram promissores, mostrando que quanto maior a temperatura, maior sua viscosidade. Os dados indicam que o poli(NIPAM-co-AM) é uma alternativa promissora para melhorar os fluidos de perfuração no método pump and dump, com potencial para ajustar a viscosidade conforme a temperatura, mitigando as dificuldades logísticas associadas ao método tradicional.

Palavras-chave: Pump and dump. Poli(N-isopropilacrilamida). Síntese radicalar.

TITLE: Obtaining thermoresponsive copolymers as additives for Pump and Dump drilling fluid systems

Abstract

The riserless drilling technique, known as pump and dump, faces logistical challenges and high costs due to the handling of large volumes of fluid diluted with seawater. This study explores the use of thermoresponsive copolymers, specifically a copolymer of poly(N-isopropylacrylamide) and acrylamide (poly(NIPAM-co-AM)), as an alternative

solution. The copolymer was synthesized using 90% NIPAM and 10% acrylamide (w/w) and characterized by infrared (IR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, and rheological measurements. The results show that poly(NIPAM-co-AM) has a higher LCST compared to pure PNIPAM, indicating that the copolymer exhibits thermoresponsive behavior. Rheological results were also promising, showing that the higher the temperature, the higher its viscosity. The data indicate that poly(NIPAM-co-AM) is a promising alternative for improving drilling fluids in the pump and dump method, with the potential to adjust viscosity according to temperature, mitigating the logistical difficulties associated with the traditional method.

Keywords: Pump and dump. Poly(N-isopropylacrylamide). Thermoresponsive polymers.

Introdução

A perfuração sem riser com sistemas de fluido de perfuração chamada de estratégia de perfuração “pump and dump”, é uma técnica de perfuração estabelecida usada em poços de águas profundas. Nessas operações, o fluido é bombeado para circulação no poço uma única vez e depois é descarregado no leito marinho, ou seja, não há retorno. A diluição com água do mar, no entanto, resulta em um fluido subsaturado (AKERS, T. J. 2011).

Como a maioria das operações em águas profundas está localizada a uma distância significativa de seus pontos de reabastecimento, é crucial que todo o fluido necessário para a operação esteja disponível no local antes do início da perfuração. Em um estudo anterior, Alberty e colaboradores (1999) expressaram preocupações sobre a estratégia de “pump and dump”, destacando as dificuldades logísticas e os custos associados ao manuseio de grandes volumes de fluido.

O polímero é um tipo muito importante de aditivo para fluidos de perfuração, com forte hidrofilicidade e maior volume hidrodinâmico após a hidratação, o que pode controlar a reologia do fluido de perfuração e a filtragem auxiliar de gotas de forma eficaz. A química de polímeros sintéticos tem uma contribuição significativa para a engenharia de perfuração de petróleo e gás em aplicações de alta temperatura e alta pressão (Yan et al., 2013).

Polímeros sintéticos foram formulados com sucesso para diversas finalidades, demonstrando sua ampla utilidade, mesmo em condições de alta temperatura. De acordo com suas características específicas, esses polímeros são comprovadamente eficazes em desfloculação, controle de perda de fluidos, aumento de viscosidade (Zhao et al., 2014).

Os copolímeros são formados pela combinação de dois ou mais tipos de monômeros, o que permite uma maior versatilidade em suas propriedades em comparação com homopolímeros. Uma alternativa para mitigar o problema de perfuração no cenário pump and dump é a utilização de copolímeros termorresponsivos, que são polímeros que apresentam a capacidade de mudar suas propriedades físicas e químicas em resposta a variações de temperatura, onde as condições estabelecidas pelos fluidos e o poço,

possam alcançar valores de viscosidade desejados.

A poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) é um dos polímeros termorresponsivos mais estudados, é da família das poliacrilamidas de origem sintética, que apresenta comportamento termorresponsivo devido à presença de grupos hidrofílicos (amida) e hidrofóbicos (isopropil) em sua estrutura.

Sistemas de polímero-solvente que precipitam com o aumento da temperatura apresentam uma temperatura consoluta inferior (LCST - do inglês lower critical solution temperature), que é uma temperatura crítica. A LCST é definida como o ponto mínimo da curva de composição versus temperatura do diagrama de fases para um sistema polímero-solvente e a concentração no qual isso ocorre é a concentração consoluta inferior. A LCST pode ser considerada como a menor temperatura de turvação (do inglês cloud point temperature – CPT), a temperatura no qual a solução turva, quando há a separação de fases macroscópica da solução polimérica (Liu, Fraylich, e Saunders, 2009).

A PNIPAM apresenta uma LCST por volta de 32°C em água, abaixo da LCST ele é solúvel devido às interações de hidrogênio feitas com a água, enquanto acima da LCST as cadeias colapsam por efeito ao aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio da água com os grupos amida são enfraquecidas enquanto as interações dos grupos isopropil aumentam fazendo com que as cadeias se contraíam.

Para essa finalidade uma alternativa para a composição de fluidos de perfuração de sistema pump and dump pode ser a utilização de copolímeros termorreponsivos que em determinadas condições de temperatura e salinidade, podem se agregar resultando num aumento de viscosidade. Com esse objetivo tem-se a necessidade de sintetizar polímeros com propriedades termorresponsivas através de síntese radicalar entre acrilamida e N-isoprilacrilamida, com a fina

Metodologia

Materiais

N-isopropilacrilamida (NIPAM), acrilamida (AM) e N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina (TEMED) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, e o persulfato de potássio (KPS) através da Lafan.

Síntese

Em um balão de 3 bocas, foi solubilizado os monômeros (NIPAM e/ou AM) em 50 ml de água destilada sob atmosfera inerte (N₂(g)) durante 30 minutos. Em seguida, foram adicionados os iniciadores KPS e TEMED. A reação foi realizada sob a atmosfera de nitrogênio durante 1 hora. Após a síntese, o material foi purificado através de diálise (membrana com tamanho de corte de 12.000 g.mol⁻¹) em água destilada durante 24h, e por fim, o produto foi liofilizado. As proporções utilizadas nas sínteses foram feitas de acordo com a Tabela 1.

Espectroscopia Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com refletância total atenuada (ATR-FTIR) da Perkin Elmer, modelo Spectrum Two. As amostras foram analisadas na faixa de 550 a 4000 cm^{-1} .

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A determinação da temperatura de turvação foi realizada a uma concentração de polímero de 5 g.L^{-1} em água destilada, em um espectrofotômetro Evolution One Plus acoplado a um banho termostático Peltier Control and Cooling Unit (PCCU1), da Thermo Scientific, operando a 550 nm.

Medidas reológicas

As medições reológicas foram realizadas utilizando um reômetro Thermo Haake Mars equipado com um sensor de cilindro coaxial (DG41Ti) e um controlador de temperatura (DC50) acoplado ao equipamento. As medições foram realizadas com concentração polimérica de 5 g.L^{-1} em água destilada, a 25 e 60°C, e com uma taxa de cisalhamento variando de 0,1 a 1000 s^{-1} .

Resultados e Discussões

Espectroscopia Infravermelho

A figura 1 mostra o espectro na região do infravermelho dos polímeros e do copolímero sintetizado. No caso da PAM, o pico em 3364 cm^{-1} coincide com o estiramento N-H de amida primária, a banda por volta de 2930 cm^{-1} corresponde a deformação axial de carbono do tipo sp^3 . A banda em torno de 1600 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial do grupo C=O proveniente da amida (amida I). Em 1456 cm^{-1} , encontra-se o grupo N-H (amida II) acompanhada por uma interação com a vibração C-N (Schild, H. G. 1992). Duas bandas são notadas em 1600 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} em relação a poli(acrilamida), esses estiramentos podem surgir devido a diferentes conformações ou interações das cadeias amídicas (Heskins, M., & Guillet, J. E. 1968).

Para a PNIPAM, a banda em 3228 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo N-H da amida secundária presente na estrutura do polímero. A banda em 2974 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H dos carbonos do tipo sp^3 . Ainda, a banda em 1644 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila (C=O) de amida I. No pico de 1452 cm^{-1} foi atribuído a curva assimétrica do grupo isopropil. A banda em 1530 cm^{-1} é atribuída a amida II, ela reflete as interações moleculares específicas do grupo N-H com a cadeia polimérica (Abreu et al., 2016).

Já a poli(NIPAM-co-AM) apresenta a banda identificada em 3288 cm^{-1} relacionada ao estiramento N-H indicando a presença de segmentos de amida na estrutura do polímero,

sugerindo que ele contém características estruturais de ambos os polímeros (Luo, Y., Pan, Y., & He, J. 2011). Em 2980 cm⁻¹ equivale ao estiramento dos carbonos do tipo sp³, a banda em 1646 cm⁻¹ também está associada a carbonila indicando que esse grupo funcional é relevante na composição do copolímero é atribuída a deformação axial do grupo C=O onde também foi designada a amida (amida I). No pico de 1530 cm⁻¹ coincide com o sinal de amida II onde representa as interações moleculares do grupo N-H com a cadeia polimérica. Em 1372 cm⁻¹ é apresentado o pico do isopropil.

O desaparecimento da banda do alceno correspondente à ligação dupla dos monômeros no espectro, é um indicador crucial para comprovar que ocorreu a reação de copolimerização. A região aparece em 1640 a 1680 cm⁻¹, no espectro apresentado observa-se que essa banda não é evidente na poli(NIPAM-co-AM), sugerindo que a reação de copolimerização foi bem-sucedida, uma vez que as reações duplas reagiram completamente.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A figura 2 mostra a transmitância em função da temperatura para os três polímeros todos em uma concentração de 5 g/L. A PNIPAM demonstra uma clara transição de fase ao redor de 32°C, em que a transmitância cai abruptamente devido à associação das porções hidrofóbicas das cadeias, diminuindo a solubilidade e resultando numa solução turva (Heskins, M., & Guillet, J. E. 1968) Quando esse fenômeno ocorre, é obtido a temperatura consoluta inferior da solução (LCST). A PAM, por outro lado, não mostra essa transição na faixa de temperatura estudada, mantendo uma transmitância constante, pois não possui comportamento termorresponsivo.

A poli(NIPAM-co-AM) exibe um comportamento intermediário entre a PNIPAM e a PAM, em que apresenta uma temperatura de turvação maior que a PNIPAM por causa da maior hidrofilicidade causada com a presença das cadeias de PAM. Isso indica que a adição de acrilamida (AM) ao durante a polimerização modifica a LCST do copolímero resultante em comparação a PNIPAM, resultando em uma resposta térmica mais controlada e diferenciada.

Medidas reológicas

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros estudados são apresentadas na Figura 3. Todos os polímeros apresentaram comportamento pseudoplástico, ou seja, há uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. A PNIPAM apresentou um maior valor de viscosidade aparente. Em altas temperaturas, no caso de 60°C (figura b) a escolhida para o ensaio maior será a viscosidade. Os outros polímeros obtiveram viscosidades menores, mas comportamentos semelhantes, com o aumento da temperatura eles aumentaram a viscosidade, como mostra a diferença no gráfico correspondente a temperatura de 25°C (figura a) e a 60°C (figura b).

Conclusão

Todos os polímeros foram sintetizados com sucesso, devido ao desaparecimento da banda de ligação dupla (presentes no monômero) no espectro de infravermelho. Através das caracterizações, de UV-VIS foi possível observar que o copolímero apresenta uma LSCT intermediária entre a PNIPAM e a PAM (que não possui). Pelas medidas de reologia foi observado que quanto maior a temperatura, maior será a viscosidade naquela região, assim o copolímero sintetizado apresenta um grande interesse em fluidos de perfuração, visto que os poços apresentam temperaturas mais elevadas e eles vão agregar conferindo maior viscosidade.

Com isso, espera-se que os próximos passos do trabalho forneçam informações importantes sobre a utilização dos copolímeros como aditivo de fluido de perfuração. Os resultados dos testes em laboratório poderão indicar se os copolímeros sintetizados apresentarão a capacidade de viscosificar o fluido diluído em função da temperatura e da salinidade. As viabilidades econômica e ambiental da utilização dos copolímeros também serão avaliadas, considerando aspectos como custos de produção, disponibilidade e impactos ambientais.

Referências

- DE LIMA, B. L. B.; MARQUES, N. D. N.; VILLETTI, M. A.; BALABAN DE, R. C. HPAM-g-PEOPPO: Rheological modifiers in aqueous media of high temperature and high ionic strength. *Journal of Applied Polymer Science*, 136, n. 18, 2019. Article.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Effect of added co-solutes on the rheological behaviour. *Polymer*, 41, n. 2, p. 545-557, 2000.
- BOKIAS, G.; DURAND, A.; HOURDET, D. Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199, n. 7, p. 1387-1392, 1998.
- Zhang, J. e Pelton, R. (1999), A tensão superficial da poli(N -isopropilacrilamida-co-acrilamida) aquosa. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 37: 2137-2143.
- Luo, Y., Pan, Y., & He, J. (2011). "Synthesis and Characterization of Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels." *Journal of Applied Polymer Science*, 120(1), 162–169.
- Schild, H. G. (1992). Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*, 17(2), 163-249.

Kirby, B. J. and E. F. Hasselbrink Jr (2004). "Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations." *ELECTROPHORESIS* 25(2): 187-202.

Stetefeld, J., McKenna, S.A., Patel, T.R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*, 8, 409-427.

AKERS, T. J. Salinity-Based Pump-and-Dump Strategy for Drilling Salt With Supersaturated Fluids. *SPE Drilling & Completion*, Society of Petroleum Engineers, v. 26, n. 1, p. 151-159, mar. 2011. DOI: 10.2118/128405-PA.

LIU, R.; FRAYLICH, M.; SAUNDERS, B. R. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. *Colloid and Polymer Science*, 287, n. 6, p. 627-643, June 01 2009. journal article.

do Nascimento Marques, N., de Lima, BLB e de Carvalho Balaban, R. (2016), Carboximetilcelulose Enxertada em Poli(N- isopropilacrilamida Aminoterminada): Preparação, Caracterização e Avaliação do Comportamento Termoassociativo em Baixas Concentrações. *Macromol. Symp.*, 367: 126-135.

MAO, Hui; QIU, Zhengsong; SHEN, Zhonghou; HUANG, Weian. Compósito de nanopartículas de sílica à base de polímero hidrofóbico associado com estrutura núcleo-casca como redutor de filtrado para fluido de perfuração em temperatura ultra-alta. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 129, p. 1-14, maio 2015.

YAN, Lili et al. Preparation of a novel amphiphilic comb-like terpolymer as viscosifying additive in low-solid drilling fluid. *Materials Letters*, v. 50, n. 1, p. 232-235, abr. 2013.

ZHAO, Chunhua et al. Colloidal properties of montmorillonite suspensions modified with polyetheramine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 457, p. 9-15, set. 2014.

ABREU, C. M.W.S.; PAULA, H. C. B.; SEABRA, V.; FEITOSA, J. P. A.; SARMENTO, B.; DE PAULA, R. C. M. Synthesis and characterization of non-toxic and thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-grafted cashew gum nanoparticles as a potential epirubicin delivery matrix. *Carbohydrate Polymers*, v. 154, p. 77-85, 2016.

Anexos

Imagem retirada de: <https://www.cnpq.gov.br/>. Acesso em: 10/05/2025. Imagem retirada de: <https://www.ufrn.br/>. Acesso em: 10/05/2025.

Tabela-1. Massa dos polímeros usadas na síntese

Este espaço é reservado para o autor. Todos os direitos reservados. É proibido a reprodução, total ou parcial, sem a autorização expressa do autor.

Figura 1. Espectro na região do infravermelho da PAM, PNIPAM e a poli(NIPAM-co-AM).

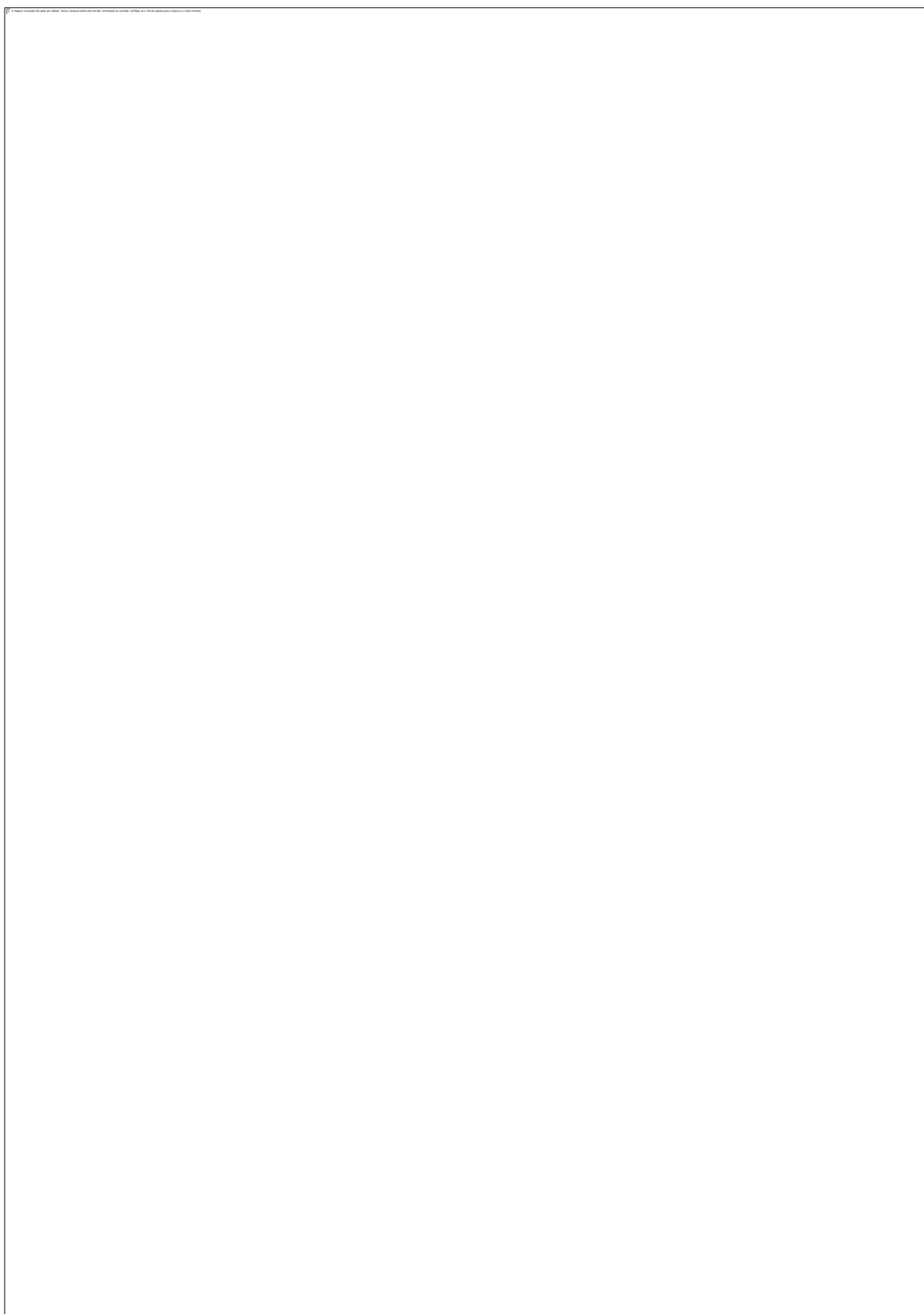


Figura 2. Transmitância (%) em função da temperatura (°) para PAM, PNIPAM e poli(NIPAM-co-AM), numa concentração polimérica de 5 g/L-1.

PDF GENERATED BY PDF24.COM

Figura 3. Curvas de viscosidade para PAM, PNIPAM e Poli(NIPAM-co-AM com concentração polimérica de 5 g/L-1, a 25°C (figura a) e 60°C (figura b).

CÓDIGO: ET0465

AUTOR: MARIA CLARA DE SOUZA BENTO

ORIENTADOR: LEONARDO DANTAS MACHADO

TÍTULO: Investigando o uso de um material bidimensional como membrana para separação de gases

Resumo

O uso de membranas bidimensionais em processos de separação de gases tem atraído crescente interesse científico e industrial, especialmente pela alta permeabilidade decorrente de sua espessura atômica. Neste trabalho, investigou-se o desempenho do α -grafino como membrana seletiva por meio de simulações de dinâmica molecular utilizando o potencial reativo ReaxFF implementado no pacote LAMMPS. Foram estudadas misturas contendo CH_4 , C_3H_8 , CO_2 e N_2 , tanto na configuração original da membrana quanto sob deformação biaxial, visando modular o tamanho dos poros. Os resultados mostraram que a aplicação de strain favoreceu a permeação parcial das

moléculas, aumentando a fração que alcança a superfície inferior da membrana. Esse efeito foi mais evidente para CO₂ e N₂, enquanto o C₃H₈ apresentou maior adsorção na superfície superior, com permeação reduzida. Para o CH₄, o comportamento dependeu da mistura considerada, apresentando tanto aumento quanto redução da permeação parcial. De forma geral, observou-se que a deformação biaxial contribui para o aumento da permeabilidade, mas em contrapartida reduz a seletividade do alpha-grafino. Assim, embora o material se mostre promissor para estudos de transporte molecular em membranas bidimensionais, sua aplicação prática em separação seletiva de gases ainda é limitada pelas perdas de seletividade associadas ao strain.

Palavras-chave: alpha-grafino, grafinos, membranas bidimensionais, separação de gases

TITLE: Exploring Two-Dimensional Materials for Gas Separation Membrane Applications

Abstract

The use of two-dimensional membranes in gas separation processes has attracted growing scientific and industrial interest, particularly due to their high permeability resulting from their atomic thickness. In this work, the performance of alpha-graphyne as a selective membrane was investigated through molecular dynamics simulations using the reactive ReaxFF potential implemented in the LAMMPS package. Mixtures containing CH₄, C₃H₈, CO₂, and N₂ were studied, both in the pristine membrane configuration and under biaxial strain, aiming to modulate pore size. The results showed that the application of strain favored the partial permeation of molecules, increasing the fraction of molecules reaching the lower surface of the membrane. This effect was more pronounced for CO₂ and N₂, whereas C₃H₈ exhibited greater adsorption on the upper surface with reduced permeation. For CH₄, the behavior depended on the mixture considered, showing both increases and decreases in partial permeation. Overall, it was observed that biaxial strain contributes to enhanced permeability but, in contrast, reduces the selectivity of alpha-graphyne. Thus, although the material proves promising for molecular transport studies in two-dimensional membranes, its practical application in selective gas separation remains limited by the loss of selectivity associated with strain.

Keywords: alpha-graphyne, graphynes, two-dimensional membranes, gas separation.

Introdução

O desenvolvimento de membranas bidimensionais (2D) tem despertado grande interesse científico e industrial, especialmente em aplicações voltadas ao processamento de gás natural. Esse interesse decorre de uma característica das monocamadas: a permeabilidade de uma membrana é inversamente proporcional à sua espessura. Assim, estruturas com espessura atômica permitem processos de separação mais eficientes, aumentando o fluxo de moléculas sem comprometer a seletividade [1].

Membranas de separação vêm ganhando destaque em aplicações como a remoção de gases ácidos, a exemplo do dióxido de carbono (CO₂) e do sulfeto de hidrogênio (H₂S), do gás natural bruto, além da separação de nitrogênio de misturas gasosas. Esses processos são essenciais para o tratamento e purificação do gás natural, garantindo sua adequação aos padrões de qualidade exigidos [2].

A busca por novos materiais bidimensionais sucedeu a descoberta do grafeno e de suas propriedades excepcionais. Entre essa família, os grafinos se destacam como monocamadas de carbono compostas por átomos com hibridizações sp e sp², formando estruturas porosas estáveis. Entre os tipos propostos, o alpha-grafino tem recebido atenção por sua topologia simétrica e poros compatíveis com moléculas gasosas, tornando-se um candidato promissor para membranas de separação. Embora o primeiro grafino sintetizado tenha sido o grafidino, em 2010, avanços recentes permitiram também a síntese de estruturas como o gamma-grafino. Estudos teóricos indicam que as propriedades eletrônicas e mecânicas dos grafinos são sensíveis a deformações, o que possibilita ajustar seu desempenho por meio de engenharia de strain. Diferentemente de

outros grafinos, como o gamma-grafino, o alpha-grafino combina porosidade natural e flexibilidade mecânica, características ideais para sua utilização em separação de gases [3].

Em materiais bidimensionais porosos, como o alpha-grafino, o diâmetro dos poros pode ser ajustado por meio de deformações aplicadas. No caso da deformação biaxial, é possível controlar diretamente o tamanho dos poros e, assim, a permeabilidade do material de acordo com as moléculas presentes. Esse efeito é relevante para separação de gases, pois permite modular a geometria dos poros de forma compatível com cada espécie química, sem comprometer a seletividade [3].

Métodos computacionais baseados em dinâmica molecular têm se mostrado eficientes para investigar o transporte de gases em materiais porosos, especialmente quando se busca compreender mecanismos em nível atômico. Essas simulações permitem observar, em escalas temporal e espacial compatíveis com fenômenos reais, como moléculas interagem com a superfície da membrana, difundem-se pelos poros e atravessam a estrutura [4]. Além disso, o potencial reativo ReaxFF (reactive force-field) [5] possibilita modelar sistemas complexos sem definir previamente as ligações químicas, permitindo estudar quebras e formações de ligações durante o processo de permeação. Assim, a modelagem utilizada neste trabalho fornece uma abordagem realista e flexível para avaliar o desempenho de membranas de grafinos na separação seletiva de gases como CH₄ e C₃H₈.

Neste contexto, o presente trabalho investiga a aplicação do alpha-grafino como membrana bidimensional para separação seletiva de gases. Serão realizadas simulações de dinâmica molecular com o potencial ReaxFF, analisando a membrana em sua configuração original e sob diferentes níveis de deformação biaxial, a fim de avaliar como alterações estruturais influenciam sua permeabilidade. Misturas contendo CH₄, C₃H₈, CO₂ e N₂ serão utilizadas para simular cenários de separação, permitindo estimar a eficiência do alpha-grafino como material promissor na purificação de gás natural.

Metodologia

Neste trabalho, foram realizadas simulações clássicas de dinâmica molecular (DM) para investigar a separação de gases em materiais bidimensionais sujeitos a deformação mecânica. A DM consiste na resolução das equações de Newton para sistemas atômicos interagindo por meio de potenciais empíricos, que estimam a energia potencial e determinam as forças atuantes [6,7]. Essa abordagem permite simular o comportamento dinâmico das moléculas em condições próximas às reais.

As principais etapas das simulações foram:

1. Definição da rede e das condições de contorno.
2. Especificação das posições e velocidades iniciais.

3. Escolha do potencial interatômico.
4. Controle de temperatura e pressão.
5. Evolução temporal do sistema com passo de tempo adequado.

As moléculas gasosas foram construídas no Avogadro [8] e distribuídas na caixa de simulação com o Packmol [9], assegurando configuração inicial controlada. O pacote LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [10] foi empregado para modelar o movimento das partículas, utilizando o potencial reativo ReaxFF [5], que permite simular formação e quebra de ligações, bem como fenômenos de adsorção, difusão e deformações estruturais.

A membrana de alpha-grafino foi inicialmente relaxada em condições livres. Em seguida, a caixa periódica foi expandida nas direções x e y, impondo deformação biaxial. A mistura gasosa foi então posicionada em uma das faces da membrana, e a evolução do sistema seguiu os passos:

1. Simulação inicial no ensemble NPT a 300 K e 1 atm por 100,000 passos (0,1 fs cada, totalizando 10 ps), para adaptação estrutural.
2. Estágio em NVT a 300 K e volume fixo, também por 100,000 passos, permitindo interação livre dos gases com a membrana.
3. Aplicação de paredes refletoras nas fronteiras z e forças elásticas (spring/self, 10,0 kcal/mol/Å²) nas extremidades da membrana para evitar deslocamentos.
4. Armazenamento das trajetórias a cada 2000 passos, com análise em Python. A posição z dos centros de massa foi usada para classificar moléculas como acima, na superfície superior, inferior ou abaixo da membrana, gerando gráficos de porcentagem ao longo do tempo para avaliar seletividade e permeabilidade.

Por fim, o mesmo procedimento foi aplicado ao sistema com deformação biaxial. Nesse caso, utilizou-se o ensemble NVT na etapa inicial, evitando que o barostato removesse a deformação.

Resultados e Discussões

Durante o relaxamento inicial sob o ensemble NPT, observou-se pequeno aumento nas dimensões da caixa de simulação nas direções x e y, compatível com o controle de pressão isotrópico. A membrana de alfa-grafino manteve sua integridade estrutural, com apenas acomodações locais. As moléculas da mistura gasosa redistribuíram-se próximas à superfície da membrana e, em alguns casos, conseguiram atravessá-la, indicando o início da permeação ainda nesta etapa.

Sob o ensemble NVT, foi possível analisar o comportamento das misturas gasosas em contato com a membrana intacta.

Na mistura CH₄ + CO₂, cerca de 50% das moléculas de CO₂ permaneceram na região inicial, 40,2% foram adsorvidas na superfície superior e o restante atingiu parcialmente

a superfície inferior. Para o CH₄, 57,8% ficaram na região inicial, 31,4% foram adsorvidas na superfície superior, 8,8% atravessaram parcialmente e apenas 1,96% conseguiram atravessar completamente a membrana. Esses resultados sugerem maior afinidade do CO₂ com a membrana e seletividade em relação ao CH₄.

Na mistura CH₄ + N₂, o N₂ mostrou resistência à movimentação: 49% permaneceram na região inicial, 36,8% foram adsorvidos na superfície superior e o restante alcançou a face inferior. O CH₄ exibiu comportamento semelhante ao caso anterior (58,8% na região inicial e apenas 1,96% permeando totalmente), reforçando a baixa mobilidade do metano em comparação ao N₂.

Na mistura CH₄ + C₃H₈, observou-se padrão distinto. O C₃H₈ apresentou alta taxa de adsorção: 54,2% permaneceram na região inicial, 18,6% ficaram na superfície superior e 27,1% na inferior. Já o CH₄ exibiu maior mobilidade em comparação aos casos anteriores: 35,3% permaneceram na região inicial, 17,6% foram adsorvidas na superfície superior e 47,1% atravessaram parcialmente até a face inferior.

Esse comportamento pode ser explicado pela equação de Van der Waals (Figura X), que corrige a equação dos gases ideais considerando volume molecular e forças intermoleculares. Como o parâmetro *b* do C₃H₈ é maior que o do CH₄, o volume livre disponível diminui, aumentando a pressão local. Esse efeito intensifica o empurrão sobre as moléculas de CH₄ contra a membrana, justificando sua maior mobilidade na mistura.

De modo geral, a permeabilidade variou conforme as características moleculares: CO₂ e N₂ (moléculas menores) apresentaram maior facilidade de transporte, enquanto o CH₄ mostrou baixa afinidade e o C₃H₈ praticamente não permeou devido ao maior volume molecular e valor de *b*. Assim, a membrana demonstrou seletividade para moléculas pequenas e mais interativas, reforçada pelas interações modeladas pelo potencial ReaxFF.

No caso da membrana sob deformação biaxial (strain), a etapa inicial foi conduzida em NVT, pois o barostato do NPT tenderia a remover a deformação. O strain aumentou o tamanho dos poros, favorecendo o transporte molecular, mas reduziu a seletividade.

Para CO₂ e N₂, houve aumento da fração de moléculas atingindo a superfície inferior, mas a permeação completa permaneceu desprezível.

Para C₃H₈, observou-se maior adsorção na superfície superior e menor chegada à inferior, indicando redução da permeação parcial.

Para o CH₄, o efeito dependeu da mistura:

CH₄ + CO₂ → aumento da permeação parcial

CH₄ + C₃H₈ → redução da permeação

CH₄ + N₂ → diminuição da barreira de transporte, favorecendo permeação parcial, mas sem atravessamento total.

Esses resultados indicam que o strain contribui para maior permeação parcial, mas compromete a seletividade, uma vez que modifica a geometria dos poros e os sítios de adsorção.

A análise da energia potencial em função da distância gás-membrana mostrou que, sem strain, há um poço de energia mais profundo, associado à maior tendência de adsorção. Com strain, esse mínimo energético diminui sistematicamente, indicando menor afinidade e maior permeabilidade. Os valores obtidos foram:

C₃H₈: -13,49 kcal/mol (sem strain) → -10,84 kcal/mol (com strain)

CH₄: -7,42 → -4,76 kcal/mol

CO₂: -6,87 → -4,93 kcal/mol

N₂: -4,14 → -3,01 kcal/mol

Esses resultados reforçam que o strain atua como modulador da seletividade da membrana, alterando de maneira distinta a interação de cada gás com o poro e influenciando diretamente o processo de separação [12].

Conclusão

Neste trabalho, investigou-se o desempenho do alfa-grafino como membrana para separação de misturas gasosas por meio de simulações de dinâmica molecular com o potencial ReaxFF. Foram analisados os efeitos da aplicação de strain biaxial, bem como os mecanismos de adsorção e permeação associados às diferentes moléculas estudadas.

Os resultados indicaram que a membrana apresenta seletividade preferencial para moléculas menores ou com maior afinidade química com a superfície, como CO₂ e N₂, enquanto espécies maiores, como C₃H₈, encontram maior resistência ao transporte. O CH₄ exibiu comportamento intermediário: apresentou baixa permeação isoladamente, mas maior mobilidade quando em mistura com propano, devido a efeitos de pressão local explicados pela equação de Van der Waals.

A aplicação de strain reduziu a profundidade dos poços energéticos de adsorção, diminuindo a afinidade gas-membrana e favorecendo a permeação parcial. Esse efeito, contudo, também reduziu a seletividade global, evidenciando que a deformação pode atuar como um parâmetro de controle no equilíbrio entre permeabilidade e seletividade.

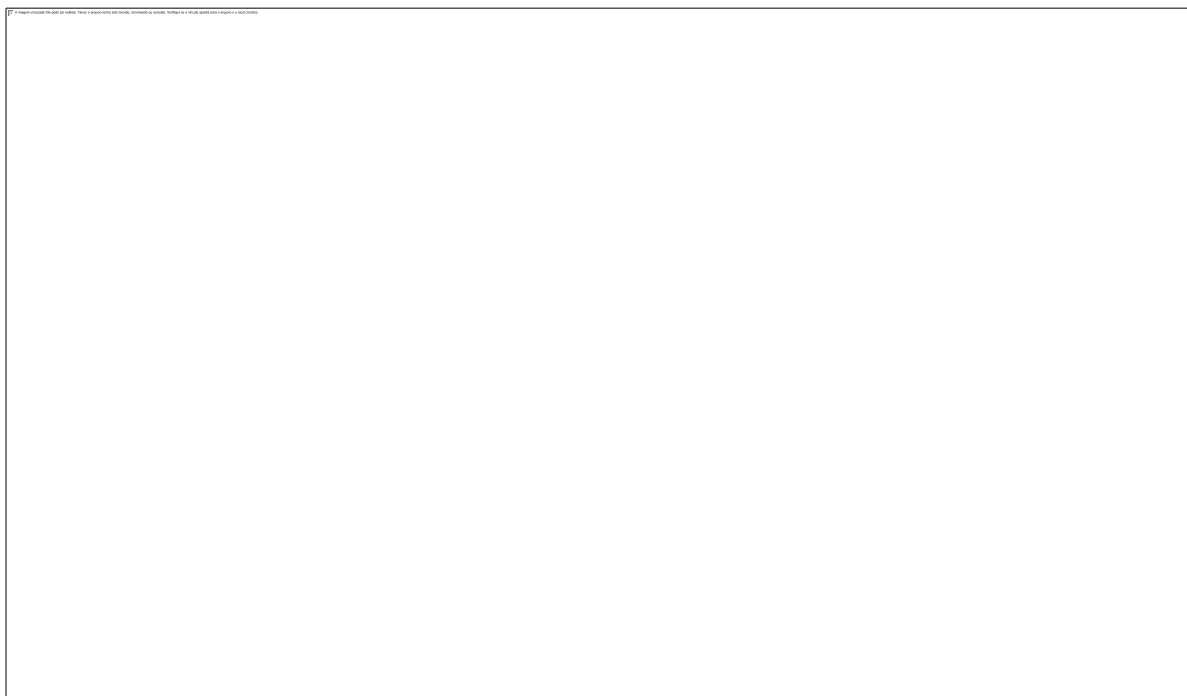
De forma geral, os resultados mostram que a deformação mecânica pode ser explorada como ferramenta de modulação das propriedades de transporte em sistemas bidimensionais. No entanto, sua aplicação prática em processos de separação seletiva de gases ainda enfrenta limitações devido às perdas de seletividade associadas ao strain.

Referências

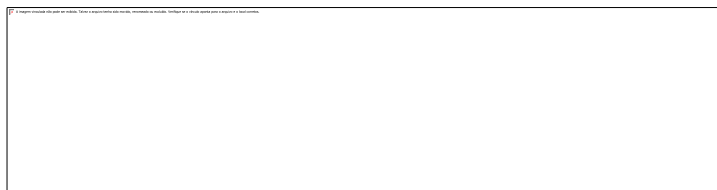
- [1] LUQUE-ALLED, J. M.; MORENO, C.; GORGOJO, P. Two-dimensional materials for gas separation membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 39, p. 100901, 2023.
- [2] SCHOLLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, v. 96, p. 15–28, 2012.
- [3] 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.
- [4] JIN, D.; ZHANG, T.; GUO, M.; WU, N.; ZHONG, J. Simulações moleculares da difusão de gases através da membrana bidimensional de grafino. *Separações*, v. 10, n. 9, p. 499, 2023. DOI: 10.3390/separations10090499.
- [5] SENFTLE, T.; HONG, S.; ISLAM, M. et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, v. 2, p. 15011, 2016. DOI: 10.1038/npjcompumats.2015.11.
- [6] FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. v. 1. [S.l.]: Elsevier, 2001.
- [7] LIU, Y.; LI, N.; CUI, X.; YAN, W.; SU, J.; JIN, L. Uma revisão sobre a morfologia e as propriedades do material da membrana de separação de gás: simulação molecular. *Membranas*, v. 12, p. 1274, 2022.
- [8] HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C. et al. Avogadro: uma plataforma avançada de editor, visualização e análise de produtos químicos semânticos. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, 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.
- [10] PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.
- [11] ZHENG, X.; BAN, S.; LIU, B.; CHEN, G. Strain-controlled graphdiyne membrane for CO₂/CH₄ separation: first-principle and molecular dynamic simulation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 7, p. 1898–1903, 2020.

[12] TRONCI, G.; RAFFONE, F.; CICERO, G. Theoretical study of nanoporous graphene membranes for natural gas purification. Applied Sciences, v. 8, n. 9, p. 1547, 2018.

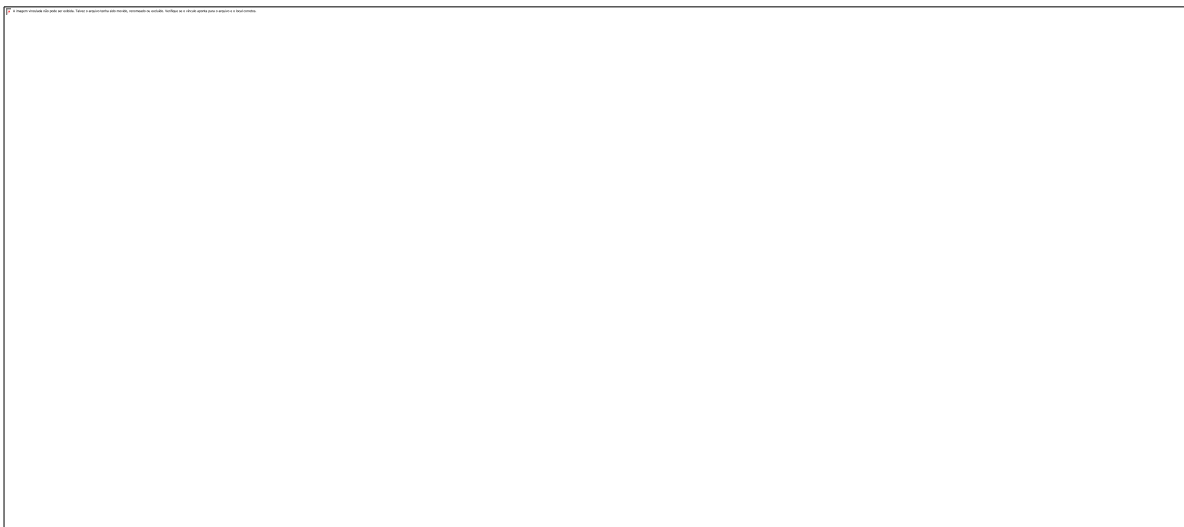
Anexos



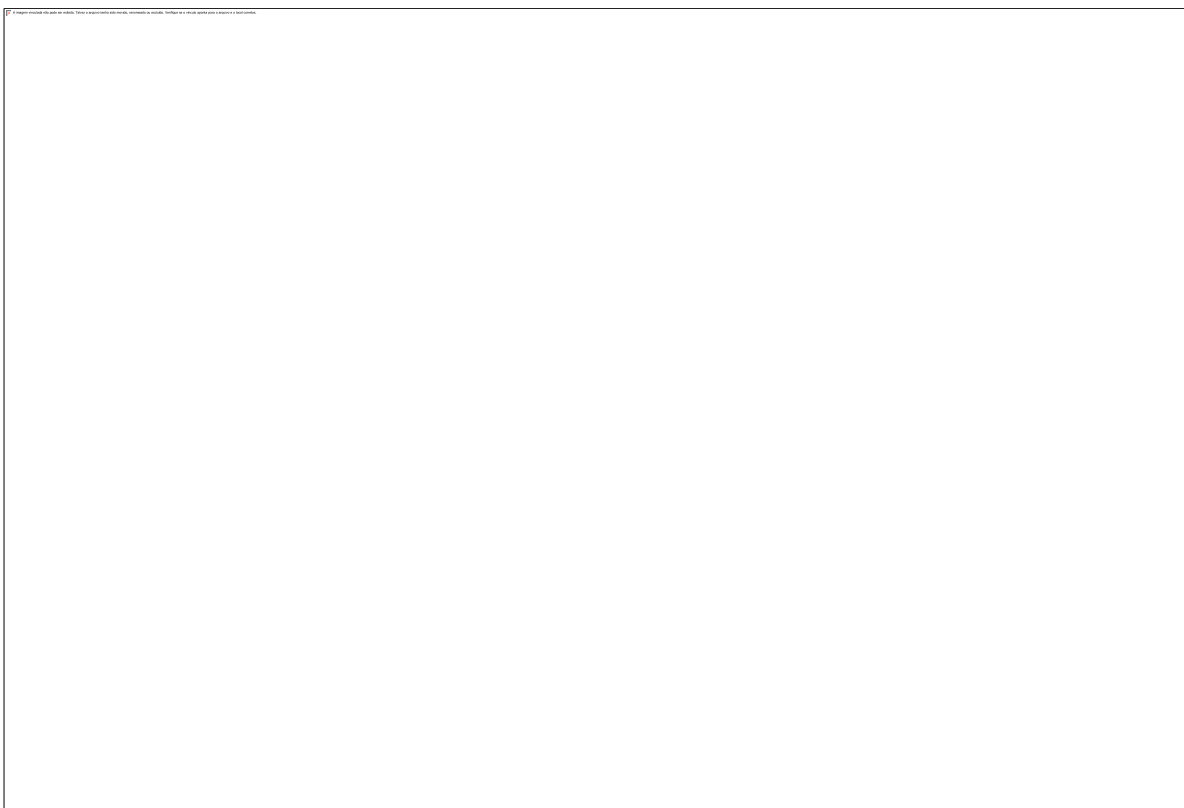
Estrutura do alpha-grafino representada como membrana bidimensional com poros hexagonais.



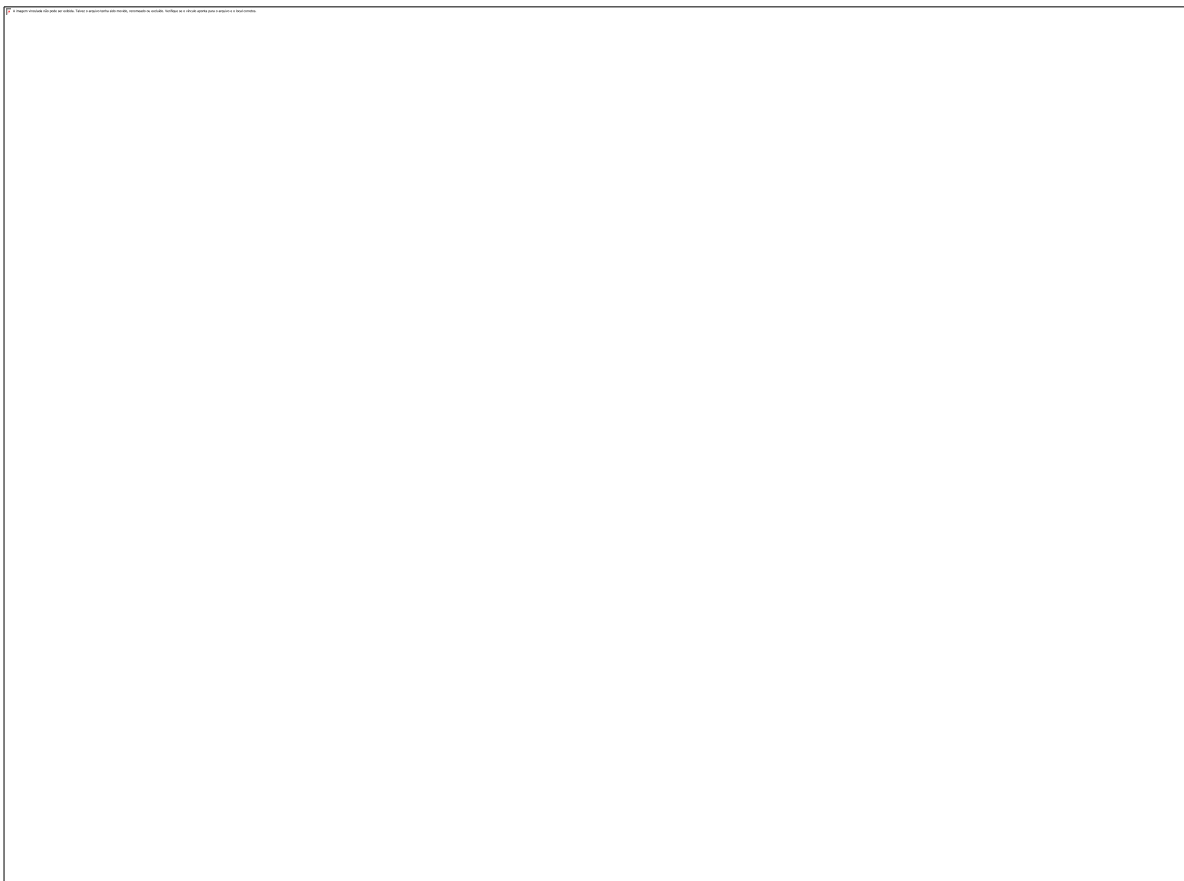
Equação da energia de interação gás-membrana usada para análise dos potenciais de adsorção.



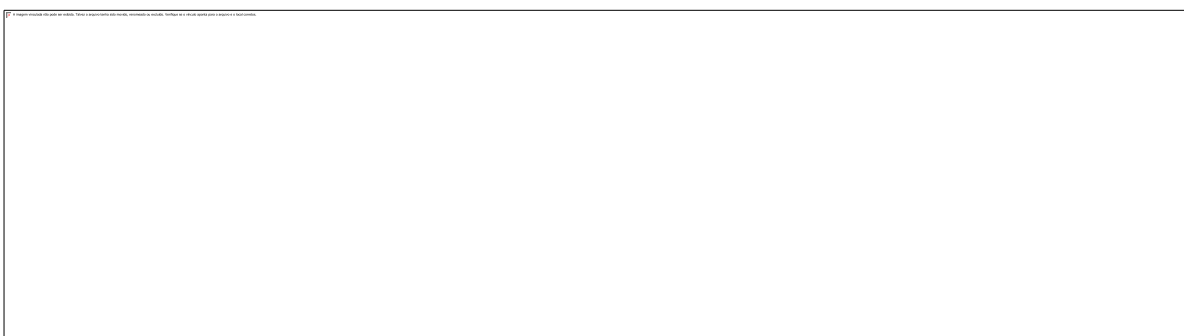
Configuração final das moléculas de gás em simulação sem aplicação de strain.



Resultados das simulações sem strain: número de moléculas permeadas e comportamento energético.



Resultados das simulações com strain: número de moléculas permeadas e comportamento energético.



Perfil da energia potencial em função da distância da molécula de gás à membrana, com e sem strain.

CÓDIGO: ET0511

AUTOR: RAFAEL CAMPOS SILVA

ORIENTADOR: RAQUEL FRANCO DE SOUZA

TÍTULO: Flúor nas águas em uma região de cobertura sedimentar na Paraíba

Resumo

Inserido na Província Borborema, o município de São João do Rio do Peixe com litologias variando de conglomerados a folhelhos da Bacia do Rio do Peixe; as rochas graníticas da Suíte Itaporanga e as ortoderivadas metamorfasadas do Complexo Caicó. As comunidades rurais do município sofrem com uma doença chamada de fluorose dentária, que ocorre pela alta concentração de flúor nas águas para consumo, afetando principalmente crianças e idosos. A hipótese da pesquisa é que os altos níveis de flúor são de origem, em maioria, geogênica a partir das rochas sedimentares da Bacia. O objetivo do relatório é discutir as possíveis causas da ocorrência de flúor. Sendo esse composto por três etapas, a primeira se concentrando em pesquisas bibliográficas e dados químicos em poços tubulares e armazenamento em bancos de dados; a segunda etapa consistiu na confecção de mapas, diagramas e tabelas a partir dos dados obtidos; e, por fim, a terceira etapa focou em interpretar os produtos obtidos e confeccionar o trabalho. Os resultados mostraram que as águas de poços apresentam um pH alcalino (7-8.8); classificado em cloretada sódica no diagrama de Piper; e inserida no domínio de evaporação, segundo o diagrama de Gibbs; mapas de isovalores de análises químicas e as concentrações de flúor no município mostrou-se uma relação inversa quanto aos teores de cálcio e flúor. Os resultados apontam que as altas taxas de flúor são, em maioria, de origem geogênica.

Palavras-chave: Flúor, Bacia do Rio do Peixe, Hidroquímica.

TITLE: Fluoride in waters in a region of sedimentary cover in Paraíba

Abstract

Located in the Borborema Province, the municipality of São João do Rio do Peixe exhibits lithologies ranging from conglomerates to shales of the Rio do Peixe Basin, granite rocks of the Itaporanga Suite, and metamorphosed ortho-derived rocks of the Caicó Complex. Rural communities in the municipality are affected by a condition known as dental fluorosis, which occurs due to high concentrations of fluoride in the drinking water, primarily affecting children and the elderly. The research hypothesis is that the elevated fluoride levels are mostly of geogenic origin, derived from the sedimentary rocks of the basin. The objective of this report is to discuss the possible causes of fluoride

occurrence. The study was conducted in three stages: Data collection and bibliographic research: compilation of chemical data from tubular wells and storage in databases. Preparation of maps, diagrams, and tables based on the collected data. Interpretation and reporting: analysis of the obtained results and preparation of the report. The results indicate that wellwaters exhibit an alkaline pH (7–8.8), are classified as sodium-chloride type in the Piper diagram, and fall within the evaporation domain, according to the Gibbs diagram. Iso-value maps of chemical analyses and fluoride concentrations in the municipality revealed an inverse relationship between calcium and fluoride levels. These results suggest that the high fluoride concentrations are mostly of geogenic origin.

Keywords: Fluoride, Rio do Peixe Basin, Hydrochemistry.

Introdução

A geologia médica é a ciência que ajuda a compreender como os fatores geológicos influenciam na distribuição geográfica de doenças em humanos ou animais (Selinus, 2006; Centeno; Forcada; Bua, 2016). Alguns elementos químicos das rochas e solos são essenciais para o cuidado com o corpo humano, com plantas e animais, sendo ingeridos através dos alimentos e bebidas; ou pelo ar respirado (Selinus, 2004).

Durante o século XX, as nações sofriam com um problema de saúde conhecido como cárie. Tal doença atinge a superfície do esmalte dentário dissolvendo o fosfato de cálcio e forma uma cavidade, e se não tratada leva a perda dos dentes (Narvai, 2000). Apenas no final do século XX foi descoberta a relação negativa entre flúor e a cárie; auxiliando no combate a cárie dentária, a fluoretação das águas foi a solução adotada para combater a doença, pois provê a resistência dos dentes e ossos (Selinus, 2004).

Apesar dessa relação, se consumido em excesso, o flúor provoca outro tipo de doença; a fluorose dentária (Dean, 1938), derivada da exposição contínua a altas concentrações de flúor durante o desenvolvimento dentário, gerando defeitos na mineralização. Evolui como manchas opacas a castanhas (Fejerskov, 1994; DenBesten, 1999; Cangussu et al., 2002). No Brasil, a fluorose é endêmica em muitos estados, dentre esses, Paraná e Rio de Janeiro (Silva et al., 2006), Bahia e Minas Gerais (Silva et al., 2020). Ainda há registros da doença no município de São João do Rio do Peixe (Souza et al., 2013; Adriano et al., 2017) (figura 1) localizado no extremo oeste do Estado da Paraíba, longe da área litorânea, núcleos industriais e atividades de agricultura intensiva, com um clima árido a semi-árido. Possuindo rochas cristalinas e da Bacia Sedimentar do Rio do Peixe (BRP).

A BRP é caracterizada como pull-apart, formada durante o eocretáceo. Com origem associada ao processo de reativação da zona de cisalhamento Patos e Portalegre durante a abertura do Oceano Atlântico (Sénant and Popoff, 1991; Françolin et al., 1994; De Castro et al., 2007).

Assim, surge a hipótese de que a ocorrência do flúor em fontes de água do município de São João do Rio do Peixe (SJRP) pode ser em maioria geogênica, a partir dos processos de intemperismo químico de rochas que contenham o flúor.

Autores explicam como fatores importantes como o pH, presença/ausência do cálcio, tipo hidroquímico de águas, e outros, podem facilitar ou reduzir a presença de flúor nas

águas (Saxena e Ahmed, 2003; Guo et al., 2007; Wang et al., 2009; Edmunds e Smedley, 2013; Silva et al., 2014; Silva et al., 2015; Vithanage e Bhattacharya, 2015; Wang et al., 2020; He et al., 2020; Podgorski e Berg, 2022).

O objetivo do presente trabalho é discutir as possíveis causas da ocorrência de flúor nas águas dos poços das comunidades rurais no município de SJRP e evidenciar que o problema de fluorose endêmica na região pode estar relacionado às rochas e minerais da região.

Metodologia

Para a confecção desse trabalho, o estudo se deu a partir de três etapas. A primeira consistiu em pesquisas bibliográficas nos diferentes bancos de dados disponíveis na literatura acerca da geologia e hidrogeologia da BRP, artigos sobre o flúor e seus mecanismos de integração nas águas subterrâneas e sobre a fluorose dentária, sempre buscando exemplos brasileiros e ao redor do mundo, arquivando os artigos mais relevantes.

A segunda etapa consistiu no armazenamento e organização dos dados encontrados de poços tubulares, principalmente, no site do SIAGAS da CPRM; os dados foram organizados em tabelas do Excel com especial destaque aos poços que apresentam perfis geológicos, aspectos hidrogeológicos e elementos químicos presentes. Poços apenas com perfis geológicos também foram considerados para serem armazenados, mas não foram utilizados para as demais análises realizadas.

Utilizou-se o software QGIS (v3.42) para a confecção de mapas a partir dos dados SIG obtidos em trabalhos oficiais gerados para a BRP, o que permitiu a visualização espacial da geologia do município e de outros dados químicos integrados.

Para os poços que apresentavam componentes químicos suficientes e necessários para a utilização, foi utilizado o software Qualigraf (v1.1) para gerar diagramas de Piper. O diagrama de Gibbs também foi confeccionado a partir do Excel apropriado.

A etapa final se deu na interpretação dos mapas, das tabelas e dos gráficos confeccionados para compor o presente trabalho.

Resultados e Discussões

Antes de iniciar os resultados, é importante citar sobre BRP. A BRP está localizada na fronteira do estado da Paraíba com o Ceará, dentro da Província Borborema no nordeste do Brasil, e faz parte do sistema de riftes, semigrabens e altos estruturais, intracontinentais cretáceos (Sénant e Popoff, 1991; Matos, 1992; Ponte, 1992; Silva et al., 2014).

A litoestratigrafia da BRP (figura 2) compõe o Grupo do Rio do Peixe: a Formação Antenor Navarro contém conglomerados e arenitos conglomeráticos matriz-suportados com estratificações cruzadas, afinamento textural para o topo e estão diretamente dispostas sobre o embasamento. Os arenitos são interpretados como de sistemas de leques aluviais e fluviais entrelaçados grossos. Composto por quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, mostrando alteração por clorita (Santos et al., 2002; Mendonça Filho, 2006; Córdoba et al., 2008; Moura, 2011). A Formação Sousa, é composta por folhelhos e siltitos intercalados com arenitos e calcários (Córdoba et al., 2008; Lima Filho, 2002; Mendonça Filho et al., 2006); segundo Carvalho e Leonardi (1992), é interpretada como de ambiente lacustre raso ou planície de inundação. Por fim, a Formação Rio Piranhas é representada por arenitos finos a grossos e intercaladas com pelitos (Córdoba et al., 2008).

Servindo de embasamento para a BRP, tem-se o Complexo Caicó, composto por ortognaisses tonalíticos (Dantas, 1996; Souza et al., 2007). E a Suíte Itaporanga, compreendendo granitos porfíricos. (Silva, 2009; Sá et al., 2014).

Albuquerque et al. (2006) reportam quatro níveis de aquíferos: o nível inferior (basal) dito como Antenor Navarro, o qual é limitado abaixo por rochas do Complexo Caicó e acima pelos folhelhos e siltitos impermeáveis a permeáveis da Formação Sousa. É classificado como livre quando aflora; confinado a semi-confinado quando submetido a pressões (Albuquerque et al., 2006). O nível seguinte é dito como aquífero Sousa, que compõe camadas areníticas intercaladas com pelitos da Formação Sousa, classificado como confinado. O terceiro nível é denominado Rio Piranhas, sendo limitado na base pela Formação Sousa e no topo pela superfície hidrostática; é classificado como um aquífero livre. Por fim, o quarto nível, topo dessa sequência é dito como aluvial e classificado como um aquífero livre (Albuquerque et al., 2006).

Trabalhos como o de Feitosa (2008) buscaram modelar o fluxo subterrâneo vigente da BRP; este fluxo se dá das regiões de maior carga hidráulica para menor carga hidráulica, como evidenciado pelo sentido das curvas/setas azuis na figura 3.

Durante o apanhado e armazenamento dos dados pesquisados no site do SIAGAS - SGB, focou-se nos poços que apresentavam um perfil do poço tubular mostrando as diferentes litologias ao longo do mesmo (figura 4), chegando a um total de 42 poços distribuídos por todo o município. Os pontos foram integrados ao mapa geológico para sua visualização em relação à litologia (figura 5).

No SIAGAS – SGB, foi possível obter dados hidrogeológicos desses poços bem como o pH de suas águas, com valor máximo de 8,8 e mínimo de 7,0, mostrando caráter neutro a alcalino (Quadro 1). Além disso, alguns poços dispunham das informações litológicas. Essas informações foram complementadas com os dados de análises químicas obtidos do trabalho de Feitosa (2008) os quais foram recortados para os limites de SJRP, selecionando o que era de interesse para a pesquisa. Os resultados encontram-se representados por intervalos, tais como a alcalinidade total (200-500 ppm), bicarbonato (200-400 ppm), cálcio (6-100 ppm), carbonato (20-70 ppm), cloreto (50-800 ppm), dureza total (50-800 ppm), potássio (2-6 ppm), sódio (100-400 ppm) e sólidos totais dissolvidos (std) (300-2000 ppm) (figura 6).

O banco de dados do SIAGAS - SGB continha, para muitos dos poços, informações sobre os elementos maiores necessários encontrados nessas águas, o que permitiu sua classificação a partir do diagrama de Piper. No diagrama, agruparam-se os pontos de poços segundos as unidades geológicas nas quais eles estavam inseridos. Alguns dos registros no SIAGAS não continham a informação das suas respectivas unidades geológicas; nesse caso, as coordenadas geográficas do SIAGAS foram inseridas no QGIS, o que permitiu estabelecer a localização do ponto e definir a unidade geológica, a partir de sua localização figura 5. A partir do diagrama da figura 7, observa-se que as águas são predominantemente cloretadas sódicas.

O diagrama de Gibbs (figura 8) apresenta um formato de “bumerangue”, contendo domínios, nos quais a porção superior é o domínio de precipitação química (em função da evaporação), a porção central o domínio onde a química das águas reflete a interação água-rocha e a porção inferior corresponde ao domínio da precipitação pluviométrica. Dados que faltavam para a plotagem dos pontos no diagrama de Gibbs foram obtidos a partir das linhas de isoteores da figura 6. O resultado mostra a hidroquímica das águas, em sua maioria, no domínio de evaporação, sendo que apenas três (SU-673, FCA-660 e CA-625) se aproximam do domínio interação água-rocha.

Um mapa dos teores de flúor nas águas subterrâneas do município de São João do Rio do Peixe (SJRP) pôde ser obtido em Lima Júnior (2012) e Souza et al. (2013) (figura 9), pesquisas estas que englobaram os poços artesianos em todo o município, com coleta de água para a análise de flúor, abrangendo todas as comunidades rurais.

De acordo com as normas da WHO (2002), o teor máximo para o flúor nas águas é de 1,5 mg/L, valor pode variar a depender do clima; para o município de SJRP, é recomendado que o teor de flúor nas águas seja de até 0,8 mg/L por ser um clima árido/semiárido. Verifica-se na figura 9 que muitas águas presentes nas comunidades de SJRP não apresentam os teores adequados de flúor, podendo acarretar no problema de fluorose dentária.

Segundo Silva et al. (2015) o flúor demonstra uma correlação positiva com o pH das águas, isto é, quanto maior for o pH, maiores as chances de se encontrar flúor nas águas; o pH das águas dos poços em SJRP varia entre 7 e 8.8 (quadro 1), representando um caráter alcalino, o que é propício a um teor mais elevado de flúor. Outra correlação observada é que águas bicarbonatadas sódicas demonstram uma melhor relação quanto a presença de flúor (Wang et al., 2009); porém, águas cloretadas também podem apresentar ocorrências de flúor (Silva et al., 2014), como observado no diagrama de Piper (figura 7).

De acordo com os estudos de Gibbs (1970), a criação do diagrama em formato de bumerangue focou no estudo em águas superficiais; como no presente trabalho foram utilizadas águas de poços, alguns fatores como o tempo de residência, interação água/rocha e fluxo subterrâneo (figura 3) foram considerados. Com isso, as águas subterrâneas presentes nos aquíferos apresentam um alto tempo de residência e, por consequência, um maior tempo de interação água/rocha e um baixo fluxo subterrâneo; minerais como os feldspatos e argilominerais foram solubilizados nessas águas, aumentando a concentração dos sais e contribuindo para a interpretação de que os poços analisados estão majoritariamente no domínio de evaporação.

Verificou-se que o fluxo subterrâneo da BRP se dá de oeste para leste; acompanhando o sentido de fluxo, as concentrações de cálcio diminuem e as concentrações de flúor aumentam (vide figura 6.c e figura 9); essa relação inversa se mostra comum em águas que possuem uma alcalinidade elevada. O flúor pode estar contido na estrutura cristalina de argilominerais que, com a interação dessas águas, foi removido da estrutura pela facilidade de ser lixiviado, ficando na forma de íon por causa da ausência de cálcio (Silva et al., 2015; WHO, 2002).

Águas com alto pH demonstram a capacidade de promover a dessorção do flúor da argila; as hidroxilas presentes nas estruturas cristalinas dos minerais trocam de lugar com esse flúor, fazendo com que ele fique livre em ausência do cálcio (Saxena e Ahmed, 2003; Guo et al., 2007; Edmunds e Smedley, 2013; Vithanage e Bhattacharya, 2015; Wang et al., 2020; He et al., 2020; Podgorski e Berg, 2022). Também, os baixos níveis de cálcio na maioria dos poços observados no diagrama de Piper reforçam essa ideia.

Nanni (2008) mostra que elevados níveis de dureza nas águas podem conter íons favoráveis para trocas iônicas com o flúor. Com os mapas de isotores nota-se que os níveis de dureza são maiores na porção centro-leste do município, o que se assemelha a outro agrupamento de pontos com valores mais elevados de flúor na figura 9. Tal correlação também ocorre com o cloreto, cujos valores são diretamente proporcionais aos resultados para dureza, evidenciando que há grandes chances das trocas iônicas estarem ocorrendo, favorecendo a permanência do flúor nessas águas sob a forma de íons.

Conclusão

O objetivo da pesquisa foi discutir as possíveis causas da ocorrência de flúor nas águas dos poços das comunidades rurais no município de SJRP.

As águas analisadas dos poços da BRP no município de São João do Rio do Peixe apresentam um pH de neutro a básico (7-8.8), o que contribui para teores mais altos de flúor e teores mais baixos de cálcio no meio aquoso. Além disso, valores elevados de dureza e cloreto favorecem as trocas iônicas das águas subterrâneas com o flúor na forma de íons.

A partir do diagrama de Piper, as águas para o município foram classificadas como cloretadas sódicas, sendo esse tipo hidroquímico favorável para a ocorrência de flúor. O diagrama de Gibbs revelou que as águas dos poços se mostram no domínio de evaporação; o tempo de residência favorece uma maior interação água/rocha e alta concentração de sais.

De forma geral, pode-se afirmar que a ocorrência de flúor na BRP é geogênica, sendo necessários estudos adicionais.

Referências

ADRIANO, M.S.P.F.; DE SOUZA, C.F.M.; MENEZES, D.C.; LIMA JUNIOR, J.F.; SAMPAIO, F.C. Fluorose óssea: conhecimento de uma população acerca da doença. *Revista Família, Ciclos de Vida e Saúde no Contexto Social*, v. 5, p. 125-130, 2017.

ALBUQUERQUE, J.P.T.; RÊGO, J.C.; SCHUSTER, H.D.M.; KUNZLER, J.C.S.; MARACAJÁ, J.R.A.; GALVÃO, M.J.T.G.; SRINIVASAN, V.S. Características do escoamento de água subterrânea na bacia sedimentar do Rio do Peixe. In: SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE, 8., 17-20 out. 2006, Gravatá, PE. *Anais. Porto Alegre: ABAS*, 2006. p. 1-13. <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/14735>.

CANGUSSU, M.C.T.; NARVAI, P.C.; FERNANDES, R.C.; DJEHIZIAN, V. A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 18, n. 1, p. 7-15, 2002.

CARVALHO, I.S.; LEONARDI, G. Geologia das bacias de Pombal, Sousa, Uiraúna – Brejo das Freiras e Vertentes (Nordeste do Brasil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 64, n. 3, p. 231-252, 1992.

CENTENO, J.A.; FORCADA, E.G.; BÚA, P.P. La Geología Médica: Una disciplina emergente. *Revista de Salud Ambiental*, v. 16, n. 2, p. 164-168, 2016.

CÓRDOBA, V.C.; ANTUNES, A.F.; SÁ, E.F.J.; SILVA, A.N.; SOUSA, D.C.; LINS, F.A.P.L. 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*, Rio de Janeiro, v. 16, n. 1, p. 53–68, 2008. <https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/282>.

DE CASTRO, D.L.; DE OLIVEIRA, D.C.; GOMES CASTELO BRANCO, R.M. On the tectonics of the Neocomian Rio do Peixe Rift Basin, NE Brazil: lessons from gravity, magnetics, and radiometric data. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 24, p. 184–202, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2007.04.001>.

DEAN, H.T. Endemic fluorosis and its relation to dental caries. *Public Health Reports*, v. 53, p. 1443-1452, 1938.

DENBESTEN, P.K. Biological mechanisms of dental fluorosis relevant to the use of fluoride supplements. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, v. 27, p. 41-47, 1999.

DANTAS, E.L. Geocronologia U-Pb e Sm-Nd de terrenos arqueanos e paleoproterozóicos do Maciço Caldas Brandão, NE do Brasil. 1996. 206 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Rio Claro, 1996.

EDMUNDS, W.M.; SMEDLEY, P.L. *Essentials of Medical Geology*. Springer, 2013. p. 311–336.

FEJERSKOV, O. *Fluorose Dentária – Um Manual para Profissionais da Saúde*. São Paulo: Editora Santos, 1994

FRANÇOLIN, J.B.L.; COBBOLD, P.R.; SZATMARI, P. Faulting in the early cretaceous Rio do Peixe basin (NE Brazil) and its significance for the opening of the Atlantic. *Tectonophysics*, v. 16, p. 647–661, 1994.

GUO, Q.; WANG, Y.; MA, T.; MA, R. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 93, p. 1–12, 2007.

HE, X.; LI, P.; JI, Y.; WANG, Y.; SU, Z.; ELUMALAI, V. Groundwater arsenic and fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China: Occurrence, distribution, and management. *Exposure and Health*, v. 12, p. 1–14, 2020.

LIMA JÚNIOR, J.F. Avaliação de sistemas de desfluoretação de águas para comunidades rurais do semiárido. 2012. 270 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia - Renorbio) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

MATOS, R.M.D. The Northeast Brazilian rift system. *Tectonics*, Washington, v. 11, n. 4, p. 766–791, ago. 1992.

MENDONÇA FILHO, J. Aspectos Geoquímicos do óleo da Bacia de Sousa (Cretáceo Inferior), Nordeste do Brasil: Contexto Geológico. *Geociências*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 91–98, 2006.

MOURA, R. Análise faciológica da formação Antenor Navarro (bacia de Sousa) em testemunho de sondagem. 2011. 36 f. Trabalho Final de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NANNI, A.S. O Flúor em águas do Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico. 2008. 127 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

NARVAI, P.C. Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 5, n. 2, p. 381–392, 2000. <https://doi.org/10.1590/S1413-81232000000200011>.

PODGORSKI, J.; BERG, M. Global analysis and prediction of fluoride in groundwater. *Nature Communications*, v. 13, 4232, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31940-x>.

PONTE, F.C. Origem e evolução das pequenas bacias cretáceas do Nordeste do Brasil. In: *SIMPÓSIO SOBRE AS BACIAS CRETÁCIAS BRASILEIRAS*, 2., 1992, Rio Claro. Resumos expandidos... São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1992. p. 55–58.

SÁ, J.M.; GALINDO, A.C.; LEGRAND, J.M.; DE SOUZA, L.C.; MAIA, H.N. Os Granitos Ediacaranos no Contexto dos Terrenos Jaguaribeano e Rio Piranhas-Seridó no Oeste do RN, Província Borborema. *Estudos Geológicos*, v. 24, n. 1, 2014.

SAXENA, V.; AHMED, S. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology*, v. 43, p. 731–736, 2003.

SELINUS, O. Medical Geology: an emerging speciality. *TERRÆ*, v. 1, n. 1, p. 8-15, 2004.

SELINUS, O. Geologia médica. *Geologia Médica no Brasil: Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana, Animal e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro: SGB-Serviço Geológico do Brasil, 2006.

SÉNANT, J.; POPOFF, M. Early Cretaceous extension in northeast Brazil related to the South Atlantic opening. *Tectonophysics*, v. 198, p. 35–46, 1991.
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(91\)90129-G](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(91)90129-G).

SILVA, A.N. Arquitetura, Litofácies e Evolução Tectono-estratigráfica da Bacia do Rio do Peixe, Nordeste do Brasil. 2009. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica) – UFRN, Natal, RN, 2009.

SILVA, J.G.F.; CALDAS, L.H.O.; NASCIMENTO, M.A.L.; OLIVEIRA, D.C.;
SILVA, I.T. Ocorrência de rochas piroclásticas na Bacia do Rio do Peixe, Província Borborema, NE do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p. 161–170, 2014. <https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/226>.

DA SILVA, Sergio Melo; VELÁSQUEZ, Leila Nunes Menegasse; FLEMING, Peter Marshal; FANTINEL, Lúcia Maria. O FLÚOR NAS ÁGUAS FREÁTICAS E SUA RELAÇÃO COM SOLOS NA REGIÃO NORTE DE MINAS GERAIS. *Águas Subterrâneas*, [S. l.], 2015. Disponível em:
<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/28348>.

SILVA, C.; VIGLIO, E.; QUINTARELLI, J. Geochemical megaprovince of fluorine and endemic fluorosis in the middle São Francisco river, Minas Gerais-Bahia, Brazil. *Journal of the Geological Survey of Brazil*, v. 3, p. 211-224, 2020.

SOUZA, C.F.M.; LIMA JÚNIOR, J.F.; ADRIANO, M.P.S.F.; CARVALHO, F.G.; FORTE, F.D.S.; OLIVEIRA, R.F.; SILVA, A.P.; SAMPAIO, F.C. Assessment of groundwater quality in a region of endemic fluorosis in the northeast of Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 4735-4743, 2013.

SOUZA, Z.S.; MARTIN, H.; PEUCAT, J.J.; SÁ, E.F.J.; MACEDO, M.H.F. Calc alkaline Magmatism at the Archean e Proterozoic Transition: the Caicó Complex Basement (NE Brazil). *Journal of Petrology*, v. 48, n. 11, p. 2149-2185, 2007.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egm055>.

VITHANAGE, M.; BHATTACHARYA, P. Fluoride in the environment: Sources, distribution, and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*, v. 13, p. 131–147, 2015.

WANG, Y. et al. Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 51, p. 1–39, 2020.

WHO – World Health Organization. Fluorides: Environmental Health Criteria.
Genebra: WHO, 2002. 228 p.

Anexos

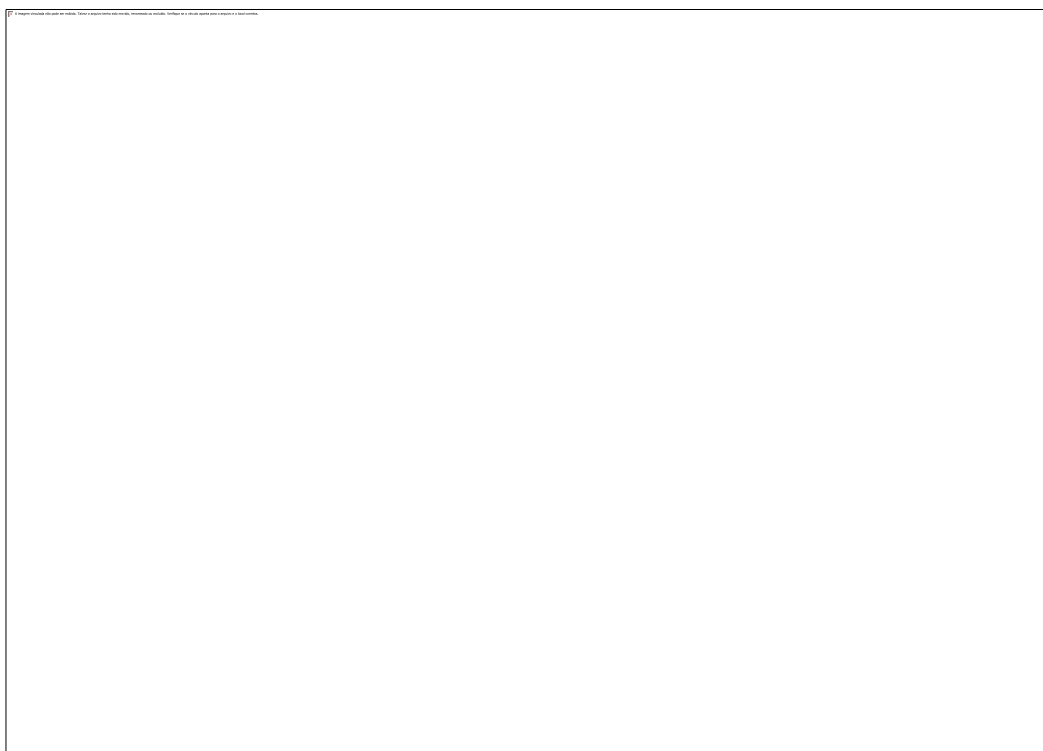


Figura 1: Mapa de localização do município São João do Rio do Peixe. Fonte: Autoral

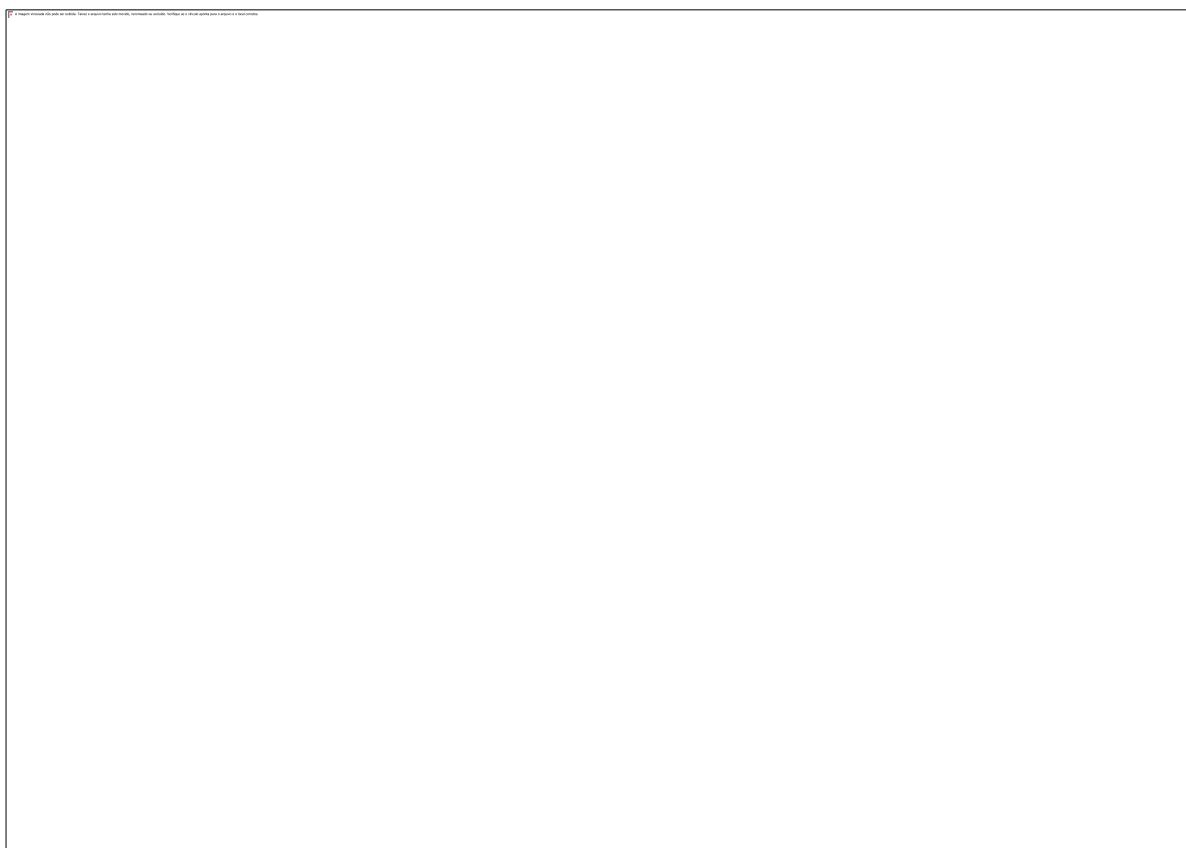


Figura 2: Mapa geológico do município de São João do Rio do Peixe. As litologias foram recortadas dentro dos limites do município a partir dos dados SIG de Feitosa (2008). Fonte: Modificado de Feitosa (2008).

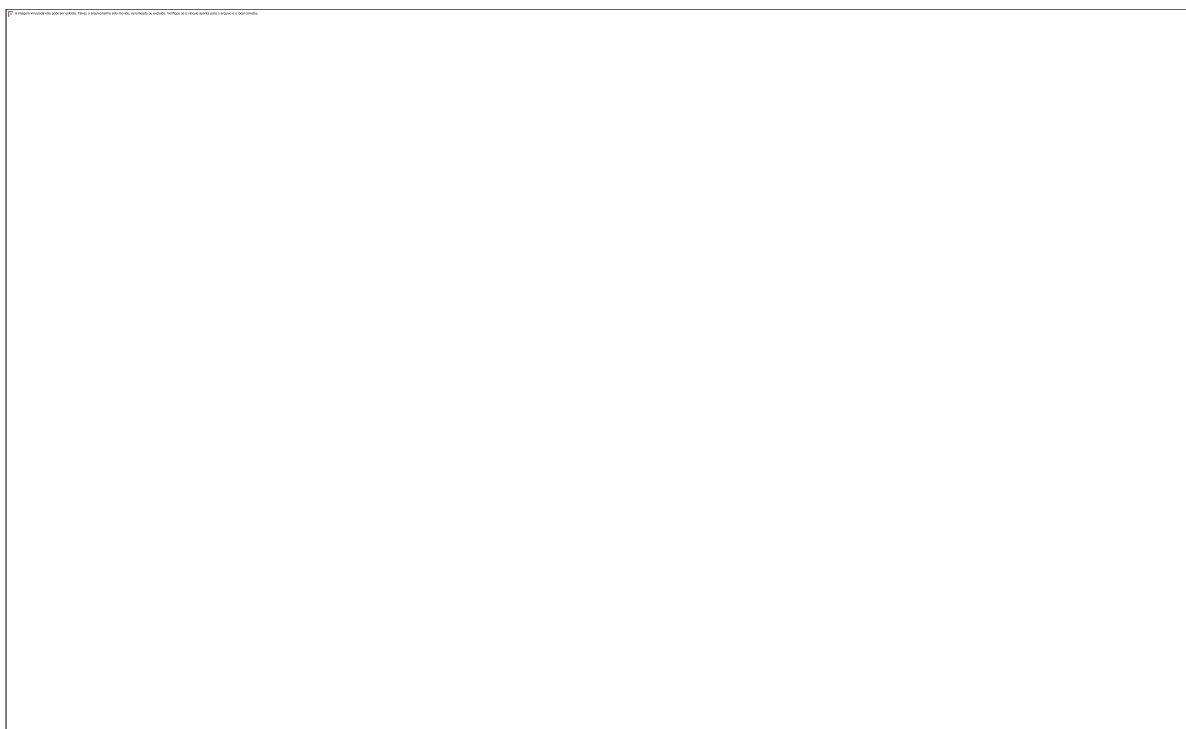


Figura 3: Fluxo de água subterrânea com sentido de oeste para leste, evidenciando que as regiões de menores cargas hidráulicas estão na porção leste. Fonte: Modificado de Feitosa (2008).

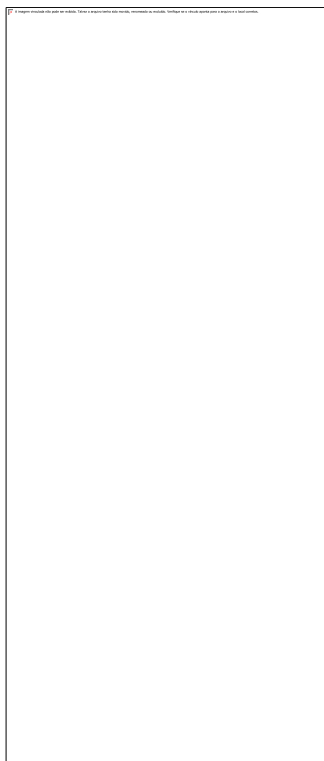


Figura 4: Exemplo de um perfil de poço tubular ilustrando a representação das diferentes litologias; de 0-10 metros visualiza-se uma camada de cascalho e de 10-50 metros uma camada de rochas cristalinas denominada como “cristalino indiviso”. Fonte: SIAGAS

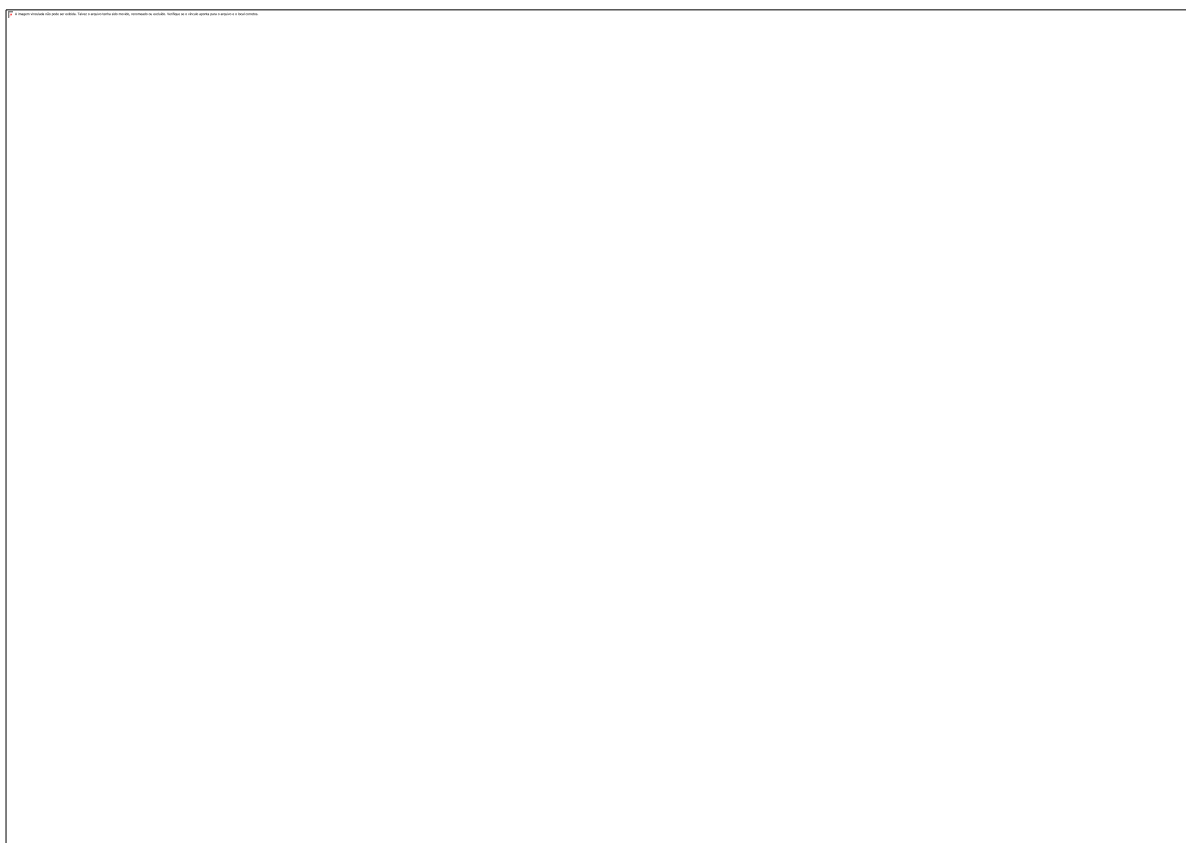
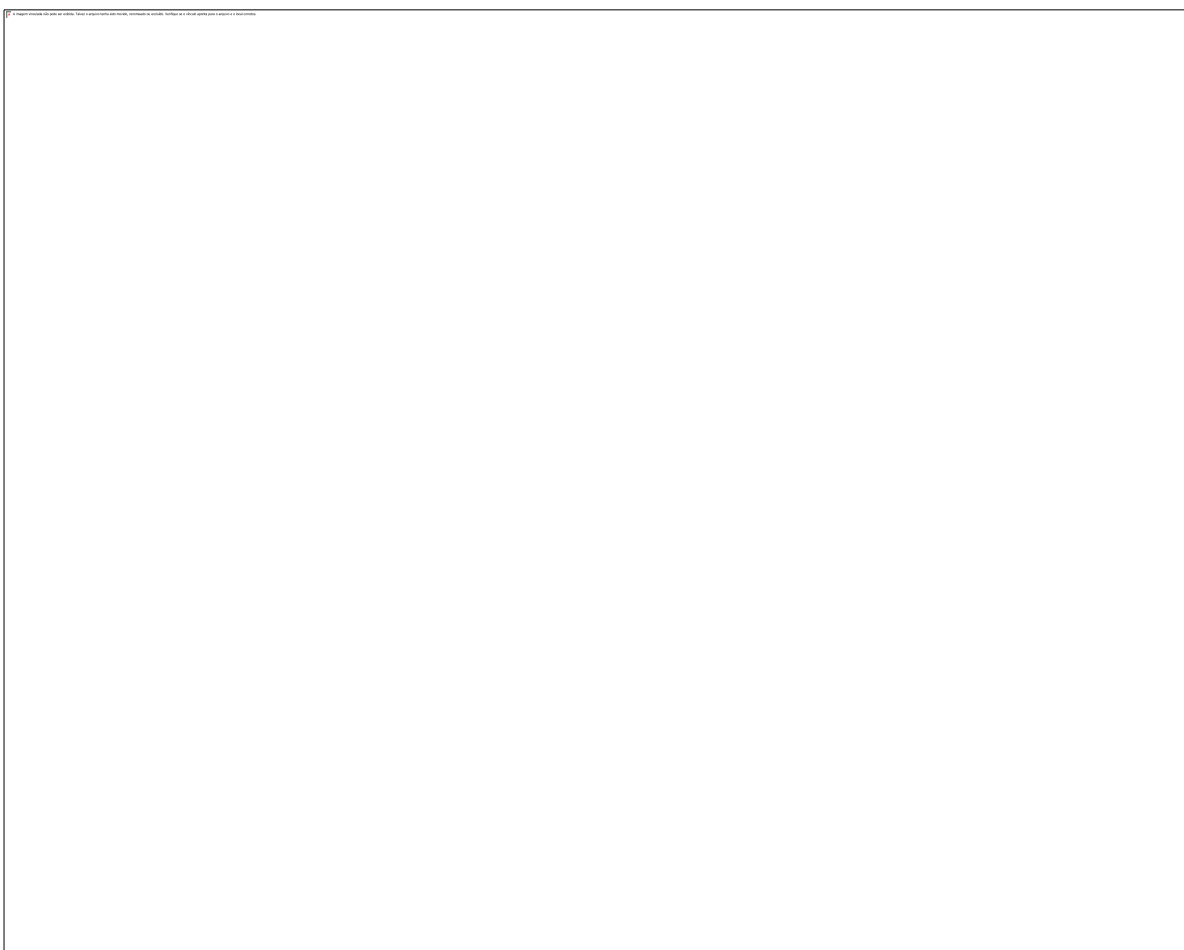


Figura 5: Mapa geológico com a localização dos pontos de poços tubulares obtidas do site do SIAGAS - SGB. Fonte: Modificado de Feitosa (2008).



Quadro 1: Código dos poços, unidades geológicas, dados hidrogeológicos e valores de pH para cada ponto observado na figura 5. NI = Não Informado. Fonte: Autoral.

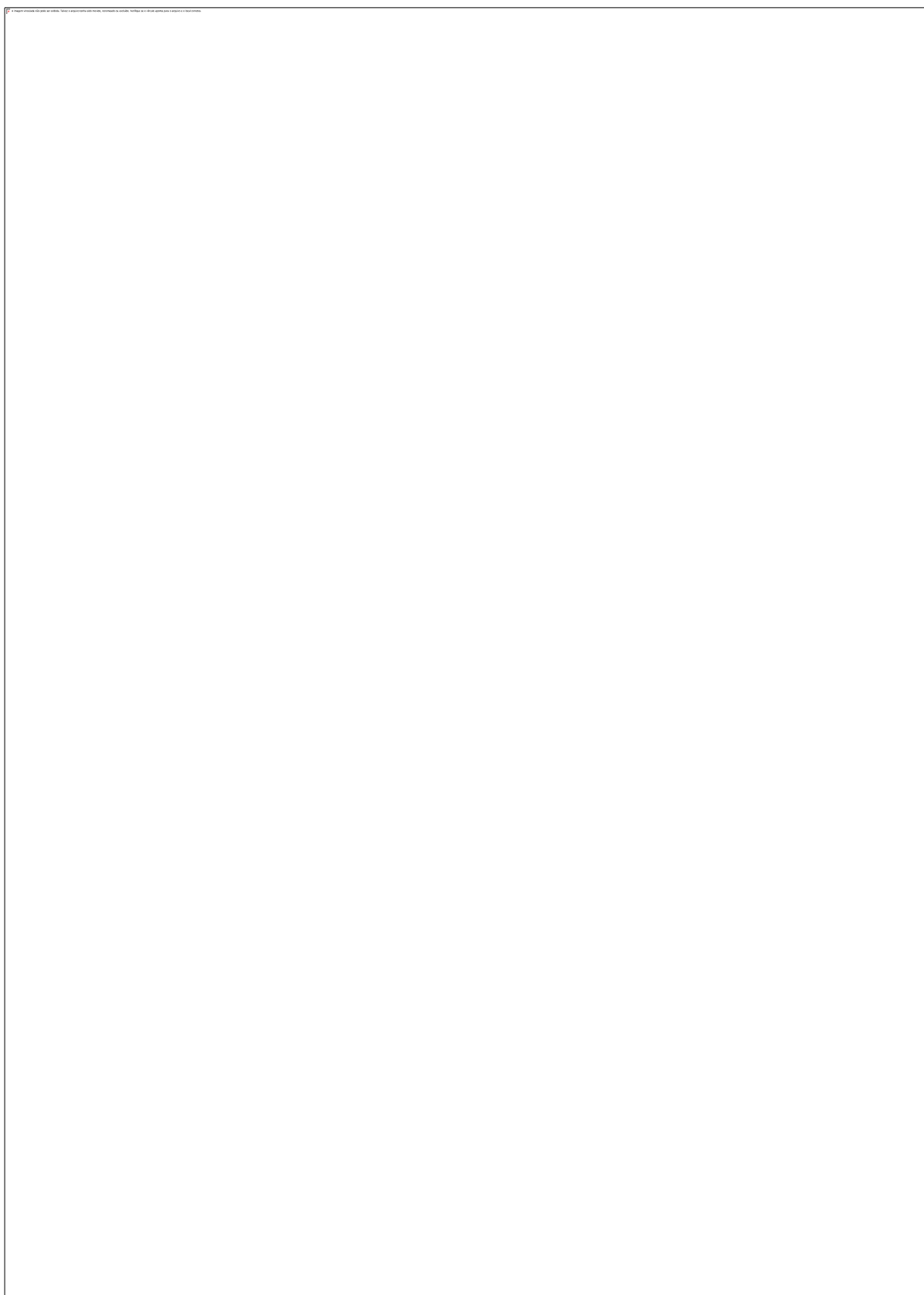


Figura 6: Mapas de isoteores reportadas por Feitosa (2008); os dados estão em ppm. (a) alcalinidade total; (b) bicarbonato; (c) cálcio; (d) carbonato; (e) cloreto; (f) dureza total; (g) potássio; (h) sódio; (i) std. Fonte: Modificado de Feitosa (2008).

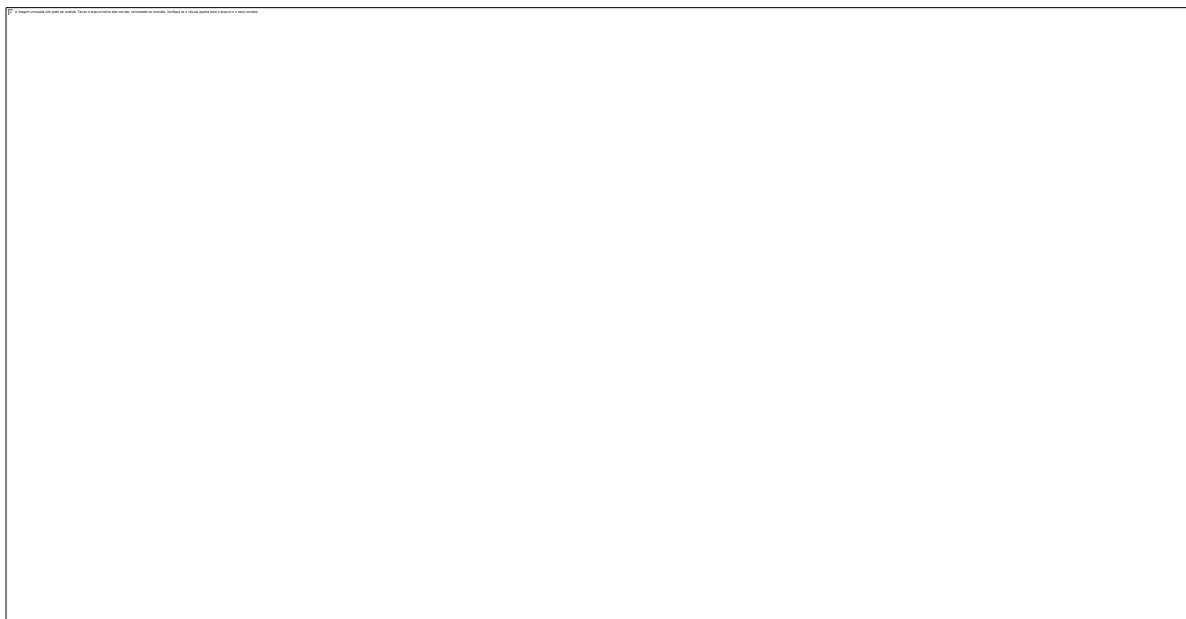


Figura 7: Diagrama de Piper para os elementos químicos essenciais encontrados nos poços obtidos no site do SIAGAS – SGB, chegando ao resultado que tais poços possuem águas cloretadas sódicas. Fonte: Autoral



Figura 8: Diagrama de Gibbs para os elementos químicos encontrados nos poços obtidos no site do SIAGAS – SGB e trabalhado no programa Excel com tabela apropriada para a produção do gráfico. Fonte: Autoral.



Figura 9: Mapa da distribuição de flúor no município de São João do Rio do Peixe a partir de poços artesianos com diferentes concentrações nas águas de abastecimento.

Fonte: Lima Júnior (2012).

CÓDIGO: ET0540

AUTOR: YASMIN LIMA NEVES DE ARAUJO

COAUTOR: JANNYELY MOREIRA NERI

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: desenvolvimento e análise fotoluminescente de derivados de 12h-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina

Resumo

Moléculas que possuem propriedades fotoluminescentes vem ganhando bastante destaque não só na química orgânica mas também na de materiais, visto que podem atuar em diferentes âmbitos tecnológicos, como sensores químicos de alta sensibilidade ou até mesmo agentes terapêuticos. Nesse contexto, os derivados de 12H-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina (BTQX), resultantes da fusão dos núcleos quinoxalínico e tiazínico, destacam-se como quimiossensores promissores devido à sua estrutura conjugada e à presença de heteroátomos que promovem interações eletrônicas, modulando suas propriedades ópticas frente a estímulos externos. O presente trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e estudo fotoluminescente dos compostos DHTQX e BTQX, com foco em aplicações como sensores ópticos. As moléculas foram obtidas a partir de metodologias adaptadas da literatura, com rendimentos entre 75% e 80%, e caracterizadas por espectroscopia de Infravermelho e RMN de ^1H . No estudo solvatocrômico, realizado apenas para o BTQX, verificou-se maior emissão em DMSO, ACN e EtOAc. Em meio aquoso, o BTQX apresentou supressão de fluorescência por agregação (ACQ), enquanto o DHTQX evidenciou alterações na intensidade e no perfil espectral, indicando reorganizações estruturais. No estudo acidocrômico, o BTQX destacou-se como quimiossensor ácido-base eficiente, respondendo tanto a ambientes ácidos quanto básicos, enquanto o DHTQX mostrou sensibilidade significativa apenas em condições ácidas.

Palavras-chave: Quinoxalina; Fenoatiazina; Acidocromismo ;
Quimiossensor;Fluorescência

TITLE: Development and Photoluminescent Analysis of 12h-Benzo[5,6][1,4]Thiazino[2,3-B]Quinoxaline Derivatives

Abstract

Molecules with photoluminescent properties have been gaining prominence not only in organic chemistry but also in materials chemistry, as they can be used in various technological fields, such as highly sensitive chemical sensors or even therapeutic agents. In this context, 12H-benzo[5,6][1,4]thiazino[2,3-b]quinoxaline (BTQX) derivatives, resulting from the fusion of the quinoxaline and thiazine nuclei, stand out as promising chemosensors due to their conjugated structure and the presence of heteroatoms that promote electronic interactions, modulating their optical properties upon external stimuli. This work aimed to synthesize, characterize, and study the photoluminescence of the compounds DHTQX and BTQX, focusing on applications as optical sensors. The molecules were obtained using methodologies adapted from the literature, with yields ranging from 75% to 80%, and characterized by infrared spectroscopy and ^1H NMR. In the solvatochromic study, performed only for BTQX, higher emission was observed in DMSO, ACN, and EtOAc. In aqueous media, BTQX showed aggregation quenching (ACQ), while DHTQX showed changes in intensity and spectral profile, indicating structural reorganization. In the acidochromic study, BTQX stood out as an efficient acid-base chemosensor, responding to both acidic and basic environments, while DHTQX showed significant sensitivity only under acidic conditions.

Keywords: Quinoxaline; Phenothiazine; Acidochromism; Chemosensor; Fluorescence.

Introdução

Moléculas que possuem propriedades fotoluminescentes vem ganhando bastante destaque não só na química orgânica mas também na de materiais, visto que podem atuar em diferentes âmbitos tecnológicos, como sensores químicos de alta sensibilidade ou até mesmo agentes terapêuticos (Zhao et al., 2024). Sob esse viés, compostos que possuem heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, despertam visibilidade acadêmica por suas propriedades especiais, uma vez que ao serem inseridos em estruturas conjugadas podem modificar parâmetros ópticos e fotoluminescentes de acordo com sua variação estrutural, permitindo uma maior versatilidade para a molécula em diferentes finalidades. (Luo e Liu, 2024).

Posto isto, o composto 12H-benzo[5,6][1,4]thiazino[2,3-b]quinoxalina (BTQX), possui uma estrutura que combina dois núcleos heterocíclicos de grande importância: a quinoxalina e a tiazina. Diante disso, a quinoxalina, amplamente estudado pelo nosso grupo [Silva, 2020; Neri et al., 2020; Costa, 2023], alia estabilidade química e reatividade, possibilitando a síntese de diversos derivados funcionalizados, cuja versatilidade amplia suas aplicações tanto em contextos biológicos quanto em materiais avançados (Gedefaw et al., 2017; Costa, 2023). Já a tiazina, marcada pela presença de nitrogênio e enxofre, apresenta reconhecido potencial farmacológico (Asif et al., 2023), além de aplicações em materiais optoeletrônicos e sensores moleculares (Yin et al., 2025; Somaraj et al., 2022). Logo, a união desses núcleos resulta em compostos com propriedades ópticas e eletrônicas relevantes, fortalecendo seu interesse tecnológico e científico.

Sendo assim, os quimiossensores ganham destaque como ferramentas de alta sensibilidade e seletividade, capazes de detectar espécies químicas de interesse em diferentes âmbitos. Suas aplicações vão do controle de qualidade em alimentos

(Wanniarachchi; Kumarasinghe; Jayathilake, 2024) ao monitoramento ambiental de poluentes (Pundi e Chang, 2023), além de usos biomédicos, como no diagnóstico precoce de câncer (Singh et al., 2018). Essa amplitude de atuação reforça o papel estratégico dos sensores químicos na interface entre inovação científica e demandas sociais.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo investigar as propriedades fotoluminescentes do BTQX e DHTQX, avaliando seu potencial como quimiossensores. Assim, foram utilizadas análises de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência, cuja pesquisa foi estruturada em quatro etapas: Síntese e caracterização dos derivados de BTQX; Estudo do comportamento em diferentes solventes, buscando compreender efeitos solvatocrômicos; Avaliação da resposta óptica em meio aquoso e Análise das variações ácido-base sobre suas propriedades espectroscópicas, explorando efeitos acidocrômicos. Dessa forma, pretende-se compreender a sensibilidade e a seletividade dessas moléculas frente a diferentes estímulos, contribuindo para seu futuro emprego em sensores e materiais funcionais.

Metodologia

2.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados nos procedimentos de reação foram: 1,2diaminobenzeno; Ácido Oxálico; Ácido Clorídrico (HCl); Cloreto de tionila (SOCl_2), DCQX, Cisteamina, Aminotiofenol, Hidróxido de Potássio (KOH) e Ácido Nítrico (HNO_3). Já os solventes utilizados foram: Dimetilsulfóxido (DMSO), Dimetilformamida (DMF), Acetona, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Acetonitrila (ACN), Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (Hex), Água destilada e Água Ultrapura, cujos solventes foram de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Synth e Dinâmica). Além disso, utilizou-se placas de cromatografia de camada delgada (Marcas: MachereyNagel, ALUGRAM, Xtra G/UV254). Para as análises de ressonância magnética nuclear de ^1H , fez-se uso dos solventes DMSO- d_6 .

2.2 Equipamentos

Utilizou-se o Aparelho de Microquímica/MQAPF-301 disponível no Laboratório de Ensino de Química Orgânica do Instituto de Química da UFRN (IQ/UFRN), com o intuito de determinar os Pontos de Fusão (PF). Para mais, fez-se as análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, cujos espectros foram adquiridos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 varreduras e resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$, e os dados foram coletados no Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET/UFRN) e a caracterização da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), com espectrômetros Bruker FT200 e Bruker Avance 300, instrumentos reconhecidos por sua precisão na obtenção de espectros de ^1H , em que o solvente utilizado foi o deuterado DMSO- d_6 . Por fim, o estudo fotoluminescente foi realizado por um espectofluorímetro Shimadzu, modelo UV-1800, para espectros de UV-Vis e em um fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC para as análises de fluorescência, ambos localizados na Central Analítica do Instituto de Química da UFRN.

2.3 Síntese Reacional

As sínteses dos derivados foram realizadas com base em metodologias previamente relatadas na literatura, aplicando adaptações pontuais quando necessário, de modo a assegurar a obtenção eficiente e reprodutível dos compostos de interesse. Inicialmente, procedeu-se à síntese da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (3), obtida a partir da ciclização de 1,2-diaminobenzeno (1) com ácido oxálico (2), sob catálise ácida (Alswah et al., 2013). Em seguida, o composto (3) foi submetido a cloração com cloreto de tionila (SOCl_2), resultando no precursor 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX- 4), conforme ilustrado na Figura 1 (Alswah et al., 2013). O DCQX, portanto, serviu como ponto de partida para a síntese dos derivados almeçados.

Para a obtenção do primeiro derivado, foram reagidos 1g de DCQX com 2,5 equivalentes de cisteamina (5) em 2 mL de metanol sob refluxo. Após a conclusão da reação, o produto foi purificado por adição de uma mistura de água/etanol, seguida de filtração a vácuo, resultando em produto inédito de sólido amarelo-esverdeado puro, identificado como 3,4-dihydro-2H-[1,4]thiazino[2,3-b]quinoxaline (DHTQX- 6), com rendimento de 75%. Já a síntese do segundo derivado, utilizaram-se 0,004 mol de DCQX, 3 mols de aminotiofenol, 3 mols de hidróxido de potássio (KOH) e uma solução de DMF:H₂O (3:1, v/v), mantida sob agitação por 8 horas e acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD). Após a reação, o sistema foi resfriado, adicionou-se água e o produto foi filtrado. O derivado obtido (BTQX- 8), de coloração amarelo-esverdeada, foi purificado em etanol, alcançando um rendimento de 80%. Essa síntese seguiu o procedimento previamente descrito por Luo et al. (2022). Logo, todo o procedimento reacional dos derivados é ilustrado na Figura 2.

Resultados e Discussões

3.1 Caracterização

As estruturas foram comprovadas utilizando técnicas espectroscópicas na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H. Diante disso, ao analisar o IV dos derivados, na Figura 3, é possível observar que ambos os derivados são caracterizados pela presença de uma banda larga observada em 3320~3300 cm^{-1} é atribuída a ligação N–H, compatível com a presença de uma amina secundária cíclica. A banda em 3100~2921 cm^{-1} indica a presença de ligações C–H. Já as absorções em 1648 cm^{-1} e 1611 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às vibrações do estiramento C=N e C=C, características do sistema quinoxalínico aromático. Por fim, a absorção em 1130~1062 cm^{-1} é compatível com a vibração de estiramento axial da ligação C–N, enquanto a banda em 596~576 cm^{-1} é atribuída à ligação C–S, confirmando a presença do anel tiazínico para ambos os derivados.

Já com o objetivo de caracterizar de forma mais precisa a estrutura molecular dos compostos, foi realizada a análise do espectro de RMN de ¹H. No espectro do DHTQX, na Figura 4, nota-se a presença de sinais de grupos metilas em 3 ppm, característico do anel tiazínico, em que o sinal de 3,6ppm se destaca por sua maior desblindagem devido a

sua proximidade com o átomo de nitrogênio, deslocando para valores mais baixos no espectro. Além disso, a região aromática é confirmada pela presença dos sinais em 7,2 ppm e 7,6 ppm, com a presença da integração de quatro prótons que confirmam as interações de acoplamento para os hidrogênio aromáticos do composto almejado. Por fim, o perfil do próton N-H é caracterizado pelo sinal isolado próximo a 7,8ppm com uma integração. Logo, os deslocamentos químicos observados corroboram com a proposta estrutural do DHTQX.

Para mais, o espectro de RMN ^1H do BTQX, apresentou um singleto atribuído ao próton N-H em 10,22 ppm, visto que seu deslocamento elevado é coerente com a alta acidez desse hidrogênio no anel conjugado. Além disso, a região aromática é definida pela presença de múltiplos sinais em 7,5 ppm e 6,8ppm, cujos prótons Hb/Hb' e Hd/Hd' apresentaram uma multiplicidade sobreposta na faixa de 7,5 a 7,3ppm, enquanto que o Hc/Hc' se revelou como dubleto na faixa de 7,0ppm devido ao acoplamento com o próton vizinho na posição orto e os prótons Ha e Ha se manifestou como duplete de dupletos em 6,88ppm por causa do seu acoplamento com dois prótons vizinhos em posições distintas, influenciado pela proximidade com o enxofre e nitrogênio, reforçando a diferença do sinal. Portanto, esses aspectos confirmam a relação entre o espectro e a estrutura do BTQX, sendo bastante coesivo com os valores descritos na literatura para esse composto, reforçando a validade da atribuição estrutural. (Hu, Zhang; 2015).

3.3 Solvatocromismo

O estudo das propriedades ópticas do composto foi conduzido por meio de análise de solvatocromismo, em solventes como: DMSO, MeOH, EtOH, ACN, EtOAc, DCM e Hex. Sendo assim, o espectro de absorção UV-Vis do BTQX, na Figura 6, apresentou duas bandas principais entre 313 e 427 nm, evidenciando um efeito solvatocrômico moderado. O deslocamento batocrômico observado com o aumento da polaridade dos solventes indica que o estado excitado é mais polar que o fundamental, sendo estabilizado em meios polares (Goszczycki et al., 2021). Em solventes próticos (MeOH, EtOH), a absorção foi menos intensa, provavelmente devido à formação de ligações de hidrogênio que limitam a deslocalização eletrônica. Já em solventes apróticos (ACN, DMSO), a intensidade aumentou, refletindo uma solvatação mais favorável. Em meio apolar, como o hexano, tanto a intensidade quanto o deslocamento foram reduzidos, demonstrando menor estabilização do estado excitado. Logo, esses resultados confirmam que o BTQX possui um estado excitado mais polar, característico de sistemas conjugados com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (Lakowicz, 2006).

No espectro de fluorescência do BTQX (Figura 7), verificou-se um efeito solvatocrômico ainda mais pronunciado do que no UV-Vis. Em solventes polares apróticos, como DMSO e ACN, observaram-se emissões intensas entre 507–518 nm, refletindo maior estabilização do estado excitado e favorecimento do processo emissivo. Em contrapartida, em solventes próticos (MeOH, EtOH), a intensidade de emissão foi reduzida, sendo que, no caso do EtOH, o espectro apresentou um perfil atípico com duas bandas adicionais em menores comprimentos de onda (408 e 433 nm), possivelmente associadas a múltiplos estados excitados ou à formação de agregados induzidos por interações específicas, como ligações de hidrogênio. Já em meio apolar (Hex), não foi detectada emissão, sugerindo

predominância de processos de relaxação não radiativa e baixa interação com o solvente (Gupta & Milton, 2022). Em suma, além dos dados espectroscópicos, foi possível observar o efeito solvatocromico visualmente, como ilustrado na figura 10, devido às mudanças de coloração da emissão das soluções, variando de amarelo ao verde, dependendo do solvente utilizado.

3.4 Análise da adição de água

O estudo da adição de água aos compostos orgânicos é de suma importância, uma vez que ele é indicativo que o composto pode induzir agregação molecular e com isso sofrer alterações em sua luminescência por três efeitos principais: AIEE (emissão aumentada pela agregação), AIE (emissão apenas após a agregação) e ACQ (supressão da emissão pela agregação). Diante disso, ao analisar o BTQX, na Figura 8, em solução pura de DMSO observa-se forte fluorescência devido à boa solvatação do sistema π -conjugado. Porém, a adição progressiva de água gera um efeito hidrofóbico, levando à autoassociação das moléculas e interações π - π , que favorecem estados excitados não emissivos. Como consequência, há queda acentuada da intensidade de fluorescência, desaparecendo quase totalmente quando a fração de água ultrapassa 70%. Logo, o composto foi caracterizado com ACQ, cujo perfil já foi observado em quinoxalinas semelhantes. Além dos espectros, a perda de emissão também foi visível sob luz UV à 365 nm.

Ao analisar o mesmo comportamento no composto DHTQX, na Figura 9, nota-se que a excitação em 340 nm gera emissão intensa em 387 nm com baixa proporção água/solvente, mas à medida que a água aumenta, ocorre redução da intensidade e desvio batocromático, indicando maior sensibilidade à agregação e supressão da emissão. Por outro lado, a excitação em 360 nm apresenta comportamento diferente: enquanto as bandas em 389 nm e 412 nm diminuem, a banda em 446 nm cresce até 70% de água, sugerindo a formação de arranjos supramoleculares mais organizados e rígidos. Acima desse limite, agregados densos se formam, favorecendo transferência de energia não radiativa e diminuindo novamente a emissão.

3.5 Estudo acidocrômico

3.5.1 Efeito da adição de Ácido

As análises de acidocromismo permitem investigar o comportamento das moléculas em diferentes condições de pH. Diante disso, observa-se no espectro de fluorescência do BTQX (Figura 10) que a intensidade de emissão diminui gradativamente à medida que o pH se reduz. Esse comportamento indica que, em meio fortemente ácido, a molécula perde eficiência no processo emissivo e passa a favorecer predominantemente os processos de decaimento não radiativo, tais como a relaxação vibracional e a conversão externa. Nessa condição, a energia absorvida não é liberada na forma de luz, mas dissipada por vias alternativas, fenômeno característico de sistemas π -conjugados que apresentam grupos protonáveis.

Uma justificativa plausível para esse fenômeno é a sua ligação com a protonação do nitrogênio da quinoxalina do composto, ilustrado na Figura 11, visto que, em sua forma neutra, esse heteroátomo contribui para a deslocalização eletrônica do anel aromático, participando ativamente da conjugação do sistema. Essa conjugação é fundamental na

estabilização do estado excitado após a absorção da energia, favorecendo a emissão de luz. Logo, ao ser protonado, o nitrogênio adquire uma carga positiva que é estabilizada por ressonância, interrompendo a continuidade da conjugação eletrônica e aumentando a instabilidade entre a separação energética entre os orbitais HOMO e LUMO. Para mais, essa protonação compromete a rigidez estrutural e eletrônica da molécula, os quais são importantes para a manutenção de altos rendimentos quânticos de fluorescência e, como consequência, a energia absorvida pela molécula deixa de ser liberada principalmente como forma de emissão de fótons e passa a ser redirecionada para caminhos alternativos de dissipação de energia. Portanto, o efeito observado no BTQX reforça a sensibilidade das quinoxalinas à variações de pH, demonstrando que modificações na protonação de seus grupos funcionais impactam diretamente suas propriedades fotoluminescente.

No caso do DHTQX, na Figura 12, também se observou uma diminuição gradativa da emissão. Em 20% de meio aquoso, ocorre uma queda inicial acentuada na intensidade, acompanhada da redução das bandas em 414 e 445 nm, além de um deslocamento da fluorescência para maiores comprimentos de onda à medida que o pH diminui. Isso indica que a forma protonada possui um estado excitado mais estabilizado, resultando em emissão em regiões mais vermelhas do espectro. Já em 60%, o comportamento é distinto: inicialmente há perda de intensidade pela protonação de centros doadores de elétrons, seguida de aumento da emissão em 447 nm e deslocamento batocrômico da banda em 477 nm, sugerindo a formação de uma espécie protonada estabilizada em solução aquosa. Abaixo de pH 4, a fluorescência volta a diminuir, provavelmente pela predominância de uma forma menos emissora em condições mais ácidas.

Figura 12: Análise de Acidocromismo Ácido – Espectro de emissão do composto DHTQX medido em DMSO:H₂O (80:20 v/v e 60:40 v/v) com diferentes quantidades de HCl

Diante disso, buscou-se compreender esse comportamento espectral, de modo que, na Figura 13, observa-se que a protonação do nitrogênio quinoxalínico introduz uma carga positiva no sistema aromático, alterando a distribuição eletrônica e afetando diretamente a conjugação π ao longo da molécula (More et al., 2018). A estabilização dessa carga ocorre de maneira semelhante ao observado para o sistema BTQX-H⁺ (Figura 13), mas de forma mais eficiente devido à maior disponibilidade eletrônica do grupo -NH ligado ao carbono do núcleo quinoxalínico. Essa perturbação eletrônica compromete a estabilidade do estado excitado, favorecendo processos de relaxação não radiativos e, consequentemente, reduzindo a intensidade de fluorescência (More et al., 2018). Além disso, a protonação diminui a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO, ocasionando um deslocamento batocrômico no espectro de emissão, com fluorescência em comprimentos de onda mais longos (Li et al., 2024).

3.5.2 Estudo da adição de Base D

Em meio básico, à medida que o pH da solução aumenta pela adição gradativa de NaOH, observa-se na Figura 14 que o BTQX apresenta uma mudança progressiva de coloração, passando de verde para amarelo e, posteriormente, para laranja. No espectro UV-Vis, o composto exibe inicialmente bandas intensas entre 300 e 425 nm; entretanto, com o aumento do pH, tanto a intensidade quanto o perfil espectral sofrem modificações,

evidenciando alterações estruturais. No espectro de fluorescência, verifica-se uma diminuição gradativa da emissão, atribuída à desprotonação da molécula.

Uma explicação plausível para esse comportamento está associada à remoção do próton ligado ao nitrogênio do heterociclo tiazínico. Essa desprotonação gera uma carga negativa que é incorporada ao sistema ressonante (Figura 15), promovendo um aumento da densidade eletrônica e modificando a distribuição dos orbitais moleculares envolvidos nos processos de absorção e emissão. Como consequência, ocorre a redução do intervalo energético entre os orbitais HOMO e LUMO, resultando em um deslocamento batocrômico das bandas para a região de 475 a 545 nm (Li, Huang e Tu, 2023), o que justifica a mudança visível na cor da solução, de amarelo-esverdeado para laranja (Fumoto et al., 2021).

Além disso, a carga negativa proveniente da desprotonação afeta a estabilidade eletrônica da molécula, tornando o sistema menos eficiente na estabilização do estado excitado. Esse desequilíbrio favorece processos de relaxação não radiativos em detrimento da emissão de fótons, o que explica a diminuição perceptível na intensidade de fluorescência (Esquivel et al., 2023). Assim, em condições básicas, o BTQX apresenta não apenas variação de cor, mas também perda gradual de eficiência emissiva devido à modificação de sua estrutura eletrônica.

Na análise da emissão do DHTQX em meio básico (Figura 16), observa-se não apenas a supressão da fluorescência original, mas também o surgimento de uma nova banda em 437 nm. Essa emissão adicional indica que a molécula sofreu uma modificação estrutural, coerente com as formas de ressonância apresentadas na Figura 17. Tal reorganização eletrônica é reforçada pela diminuição da banda em 414 nm acompanhada do aumento relativo da intensidade em 445 nm, evidenciando alterações na distribuição eletrônica do sistema (Xu et al., 2006). Entretanto, quando a proporção do meio aquoso é elevada para 60%, o comportamento espectral se torna distinto. Mesmo com o aumento do pH, praticamente não se observam modificações no espectro de fluorescência, sugerindo que, nessas condições, o DHTQX apresenta baixa sensibilidade às variações de pH em meio básico, tornando-se ineficiente como quimiossensor.

Perante o exposto, uma hipótese plausível é que, em meio básico, o DHTQX sofra desprotonação, ocasionando uma alteração significativa na distribuição eletrônica (Yamaguchi et al., 2008), conforme ilustrado na Figura 17. Esse processo leva à deslocalização de carga de maneira semelhante ao observado para o BTQX, estendendo a ressonância por grande parte da molécula. A redistribuição da densidade eletrônica modifica profundamente a natureza do sistema conjugado e, consequentemente, suas propriedades ópticas (Chen et al., 2022). Como resultado, a fluorescência característica da forma neutra é enfraquecida, uma vez que a nova distribuição eletrônica torna o estado excitado menos estável, favorecendo processos de relaxação não radiativos em detrimento da emissão de luz (Chen et al., 2022).

No espectro correspondente a 20% de meio aquoso, observa-se o surgimento de uma nova banda de absorção e emissão em torno de 437 nm. Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda indica uma redução do intervalo energético entre os orbitais HOMO e LUMO, permitindo transições eletrônicas com menor energia (Shimizu et al., 2020). Dessa forma, essa nova emissão pode ser atribuída ao estado aniônico da molécula,

representando uma forma de conjugação eletrônica distinta da observada para a espécie neutra (Diana et al., 2023). Assim, a desprotonação não apenas suprime a fluorescência original, mas também introduz uma nova assinatura espectral marcada por um deslocamento batocrômico.

Entretanto, em meio contendo 60% de água, o DHTQX não apresenta alterações espectrais relevantes. Esse comportamento pode ser explicado pela estabilização da forma neutra através da solvatação, que desfavorece o equilíbrio ácido-base responsável pela formação da espécie aniônica (Hemdan et al., 2023). Adicionalmente, a elevada polaridade da mistura solvente/água pode reduzir a diferença energética entre os estados fundamental e excitado, minimizando os efeitos espectrais da desprotonação (Hemdan et al., 2023). Outro aspecto a ser considerado é a possibilidade de agregação supramolecular em meio aquoso, a qual poderia restringir a resposta fotoluminescente da espécie aniônica, justificando a ausência de modificações espectrais perceptíveis (Hemdan et al., 2023).

Conclusão

O presente trabalho permitiu a síntese e caracterização dos derivados de 12H-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina, bem como a avaliação de suas propriedades fotofísicas e potenciais aplicações como quimiossensores. A fusão dos núcleos quinoxalínico e tiazínico conferiu aos compostos características eletrônicas favoráveis à fluorescência, e a metodologia empregada resultou em produtos inéditos com bons rendimentos e estruturas confirmadas por técnicas de caracterização. As análises espectroscópicas mostraram que o BTQX é altamente sensível à polaridade e apresentou comportamento de supressão de fluorescência em meio aquoso (ACQ), enquanto o DHTQX com a adição de água demonstrou reorganização supramolecular que inicialmente intensifica a emissão, mas que, em excesso, leva ao decaimento não radiativo. Em meio ácido, ambos os compostos sofreram quenching: no BTQX por processos não radiativos induzidos por protonação e no DHTQX por formação de espécies protonadas estabilizadas, com deslocamento da emissão. Já em meio básico, a fluorescência também foi alterada, destacando-se o BTQX como o derivado mais eficiente para atuar como quimiossensor ácido-base, enquanto o DHTQX não se revelou como um bom quimiossensor de base, apenas de ácido.

Referências

- ALSWAH, M., Ghiaty, A., El-Morsy, A., & El-Gamal, K. (2013). Synthesis and Biological Evaluation of Some [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline Derivatives as Novel Anticonvulsant Agents. *ISRN Organic Chemistry*, 2013, 587054. <https://doi.org/10.1155/2013/587054>
- ASIF, M., Allahyani, M., Alsaiari, A. A., & Almeahmadi, M. M. (2023). Various Synthetic Methods and Diverse Therapeutic Potential of Substituted Thiazine Derivatives. *Current Organic Chemistry*, 27(20), 1741–1753. <https://doi.org/10.2174/0113852728260166231101070430>
- Chen, A., Yin,

B., Huang, B., Liu, Y., Chen, S., Pei, Y., & Zhu, M. (2022). Insight into the Mechanism of Single-Metal-Atom Tailoring on the Surface of Au–Cu Alloy Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(18), 4139–4144.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00905>

COSTA, Erivaldo Paulino da. Síntese multicomponente de 3-estiril-1H-quinoxalina-2-onas em meio aquoso [Multicomponent synthesis of 3-styryl-1H-quinoxaline-2-ones in aqueous medium]. 2019. Dissertation (Master's in Chemistry) – Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

Diana, R., Sessa, L., Concilio, S., Piotto, S., Di Costanzo, L., Carella, A., & Panunzi, B. (2023). Experimental and Theoretical Insights into a Novel Lightfast Thiophene Azo Dye. *Crystals*, 14(1), 31.
<https://doi.org/10.3390/cryst14010031>

Esquivel-González, O., Vázquez-García, R. A., Veloz-Rodríguez, M. A., Muñoz-Pérez, J. E., Rueda-Soriano, E., & Hernández-Ortiz, O. J. (2023). Synthesis, photophysical properties and nonlinear response of a bisquinoline A-D-A with aggregation-induced emission for potential application in optoelectronic devices. *Chemical Physics Impact*, 7, 100398.
<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100398>

Fumoto, N., Haketa, Y., Tanaka, H., Yasuda, N., & Maeda, H. (2021). π -Electronic Ion-Pairing Assemblies of Deprotonation-Induced Anions. *Organic Letters*, 23(10), 3897–3901.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c00996>

Goszczycki, P., Stadnicka, K. M., Brela, M. Z., & Ostrowska, K. (2021). The origin of conformational solvatochromism in phenylmethylidene-bis(pyrrolo[2,3-b]quinoxaline) derivative. *Dyes and Pigments*, 193.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109475>

Hemdan, S. S., Mansour, A., & Ali, F. K. (2023). Solvatochromism, Preferential Solvation and Multiparametric Approach to the Spectral Shift of Methyl Orange in Aqueous Cosolvent Mixtures. *Journal of Fluorescence*, 34(2), 675–689. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03318-9>

LAKOWICZ, Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. [S.l.: s.n.], 2006. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02629943>

Li, S., Ma, Z., Gao, S., Wang, Y., Mao, Z., Zhao, J., & Chi, Z. (2024). Effective donor and acceptor modifications of carbazole-benzonitrile thermally activated delayed fluorescence molecules enabling high-performance OLEDs. *Dyes and Pigments*, 227, 112172.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112172>

Luo, H., & Liu, J. (2024). Non-Alternant Nanographenes Bearing N-Doped Non-Hexagonal Pairs: Synthesis, Structural Analysis and Photophysical Properties. *Angewandte Chemie*, 136(42). DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.202410759>

LUO, Zhengshan et al. Visible-light organophotoredox-mediated [3+ 2] cycloaddition of arylcyclopropylamine with structurally diverse olefins for the construction of cyclopentylamines and spiro [4. n] skeletons. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 87, n. 22, p. 15511-15529, 2022

More, Y. W., Padghan, S. D., Bhosale, R. S., Pawar, R. P., Puyad, A. L., Bhosale, S. V., & Bhosale, S. V. (2018). Proton Triggered Colorimetric and Fluorescence Response of a Novel Quinoxaline Compromising a Donor-Acceptor System. *Sensors*, 18(10), 3433.
<https://doi.org/10.3390/s18103433>

NERI, Jannyely Moreira. Quinoxaline derivatives substituted with aminoalcohols with potential anticancer activity and silver nanoparticle stabilization capacity [Derivados de quinoxalina substituídos com aminoalcoóis com potencial atividade anticâncer e capacidade de estabilização de nanopartículas de prata]. 2017. Dissertation (Master's in Chemistry) – Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, 2017

PUNDI, A.; CHANG, C.J. Recent developments in the preparation, characterization, and applications of chemosensors for environmental pollutant detection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 5, p. 110346, 2023.

Shimizu, A., Ishizaki, Y., Horiuchi, S., Hirose, T., Matsuda, K., Sato, H., &

Yoshida, J. (2020). HOMO–LUMO Energy-Gap Tuning of π -Conjugated Zwitterions Composed of Electron Donating Anion and Electron-Accepting Cation. *The Journal of Organic Chemistry*, 86(1), 770–781. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02343> SILVA, Lilian Cavalcante da. Development of chemosensors for ions based on quinoxaline and quercetin derivatives. 2020. 111 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) – Federal University of Rio Grande do Norte, Center for Exact and Earth Sciences, Institute of Chemistry, Natal, 2020. Singh, K., Rotaru, A. M., & Beharry, A. A. (2018). Fluorescent Chemosensors as Future Tools for Cancer Biology. *ACS Chemical Biology*, 13(7), 1785–1798. <https://doi.org/10.1021/acscchembio.8b00014> Somaraj, G., Mathew, S., Abraham, T., Ambady, K. G., Mohan, C., & Mathew, B. (2022). Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Quantum Dots for Sensing Applications: A Review. *ChemistrySelect*, 7(19). <https://doi.org/10.1002/slct.202200473> WANNIARACHCHI, P. C.; KUMARASINGHE, K. G. U.; JAYATHILAKE, C. Recent advances in chemosensors for food spoilage detection. *Food Chemistry*, v. 436, p. 137733, 2024. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.137733. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814623023518>. Accessed on: May 1, 2025. Xu, Z., Qian, X., Cui, J., & Zhang, R. (2006). Exploiting the deprotonation mechanism for the design of ratiometric and colorimetric Zn²⁺ fluorescent chemosensor with a large red-shift in emission. *Tetrahedron*, 62(43), 10117–10122. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.050> Yamaguchi, Y., Matsubara, Y., Ochi, T., Wakamiya, T., & Yoshida, Z. (2008). How the π Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13867–13869. <https://doi.org/10.1021/ja8040493> Yin, Y., Shi, R., Liu, Z., Li, Y., Jiang, T., Zhao, L., Li, J., Ji, D., Li, L., & Fei, Z. (2025). Design, synthesis, and optoelectronic properties of benzothiadiazole-fused sulfur and nitrogencontaining polycyclic heteroaromatics. *Journal of Materials Chemistry C*, 13(3), 1281–1291. <https://doi.org/10.1039/d4tc04250f> ZHAO, Y. Chen, K., Yu, B., Wan, Q., Wang, Y., Tang, F., & Li, X. Development of organic aggregation-induced emission fluorescent materials based on machine learning models and experimental validation. *Journal of Molecular Structure*, v. 1317, p. 139126, dez. 2024.

Anexos



Figura 1: Síntese do QXDO e DCQX

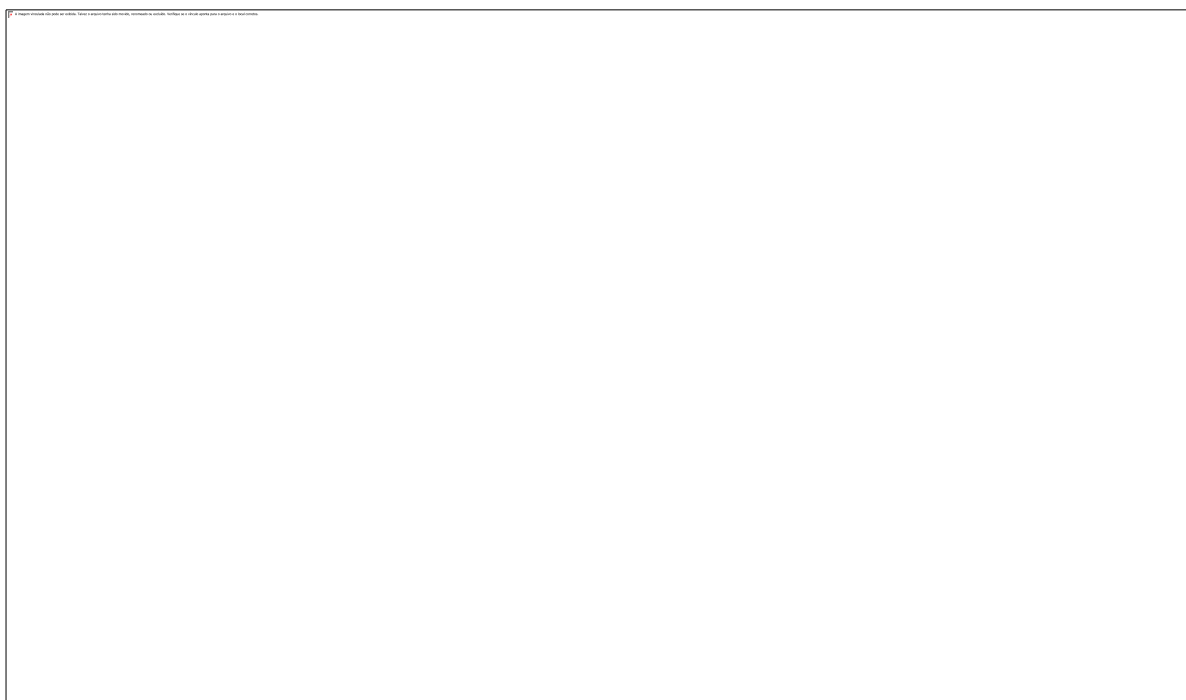


Figura 2: Síntese dos Derivados

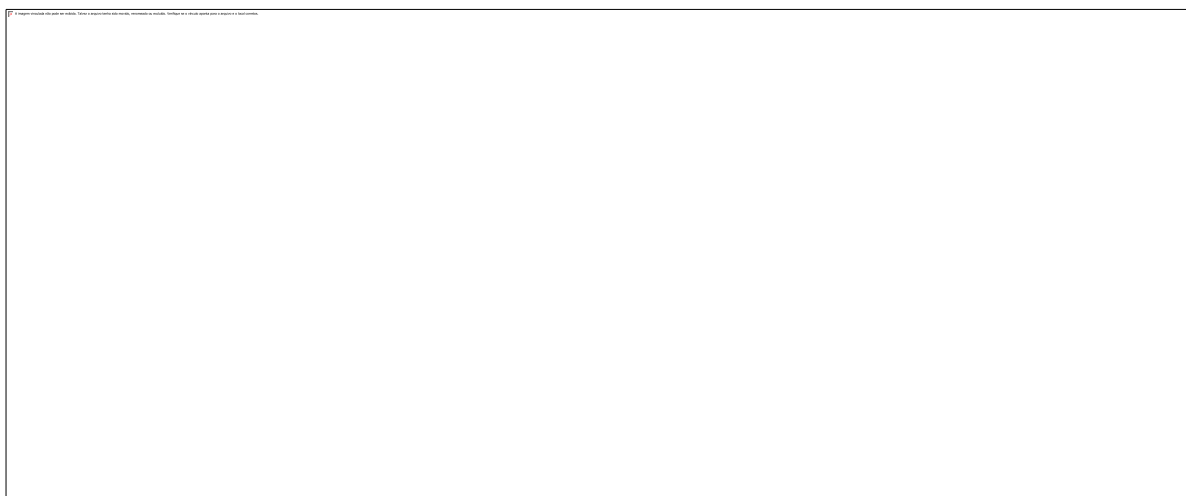


Figura 3: Espectro de Infravermelho do DHTQX e BTQX , respectivamente.

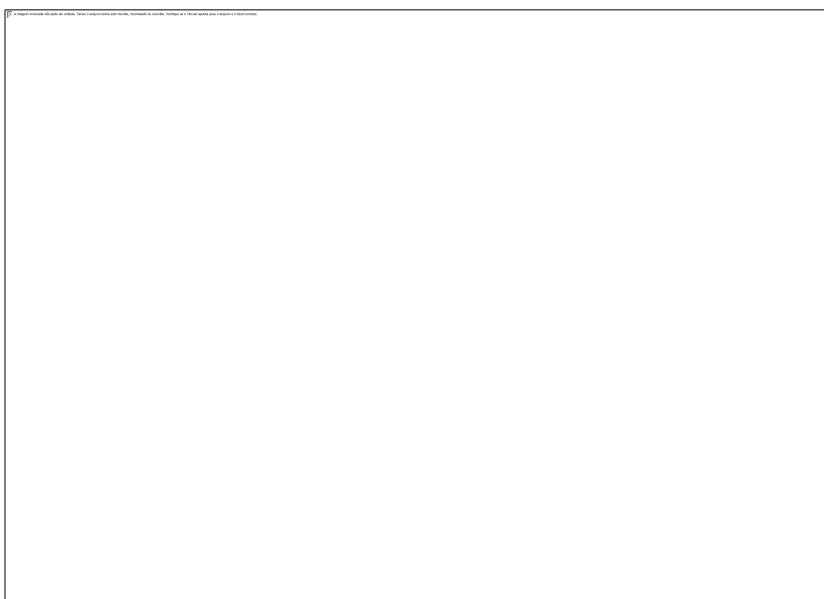


Figura 5: Espectro de RMN ^1H do BTQX

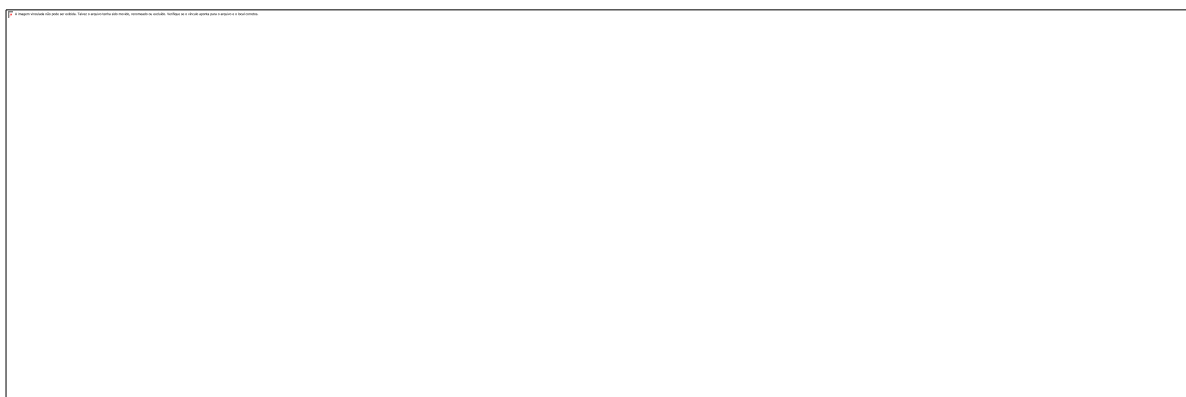


Figura 8: (a) Espectro da emissão de fluorescência – Efeito ACQ e (b) fotografia ilustrando o efeito da adição progressiva de H₂O (0% a 90%) à solução de BTQX em DMSO sob irradiação a 365 nm.

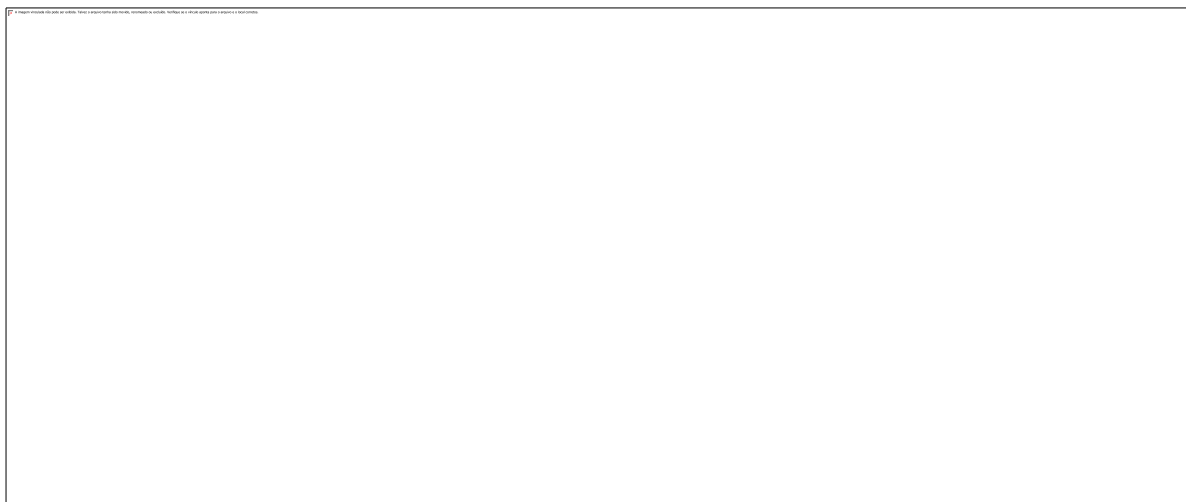


Figura 9: Espectro da emissão de fluorescência do DHTQX em 340nm e 360nm – Efeito ACQ

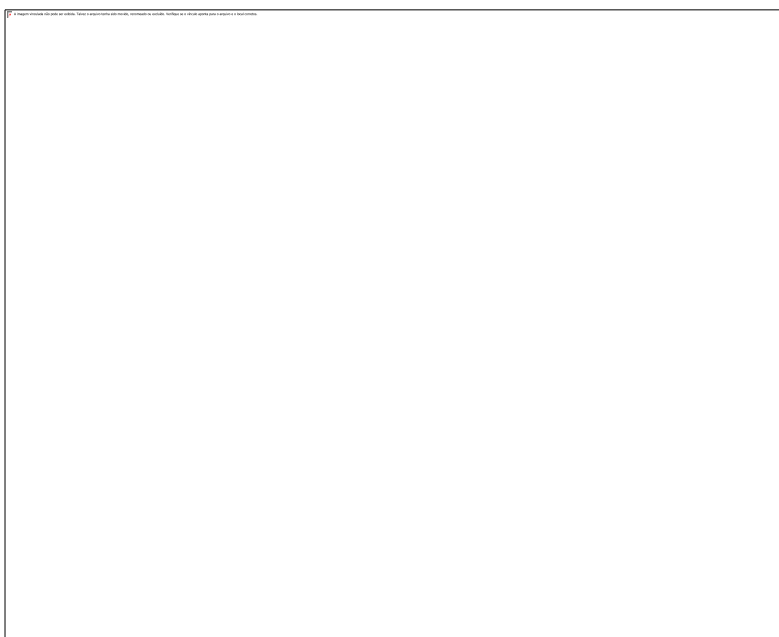


Figura 10 Análise de Acidocromismo – Espectro de emissão do composto BTQX medido em DMSO:H₂O (80:20 v/v) com diferentes quantidades de HCl.

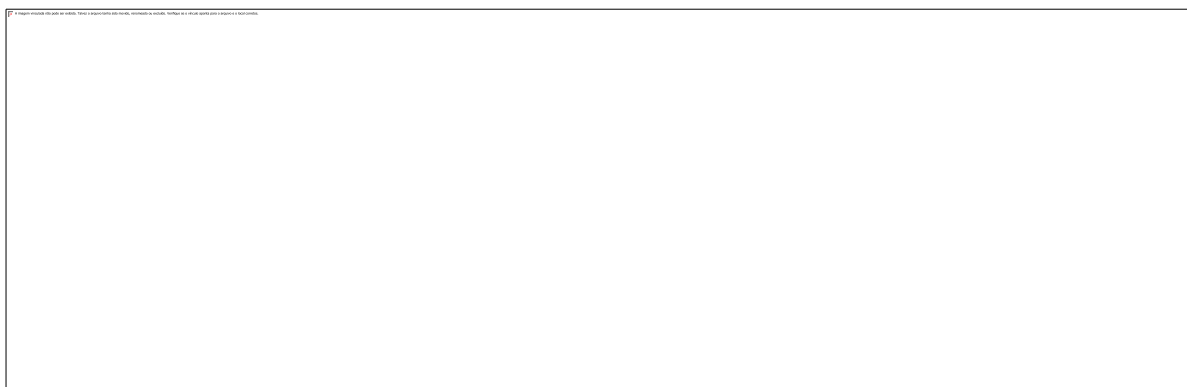


Figura 11: Estabilização por ressonância do BTQX em meio ácido. Inserto: híbrido de ressonância com carga positiva deslocalizada majoritariamente entre dois átomos de nitrogênio.

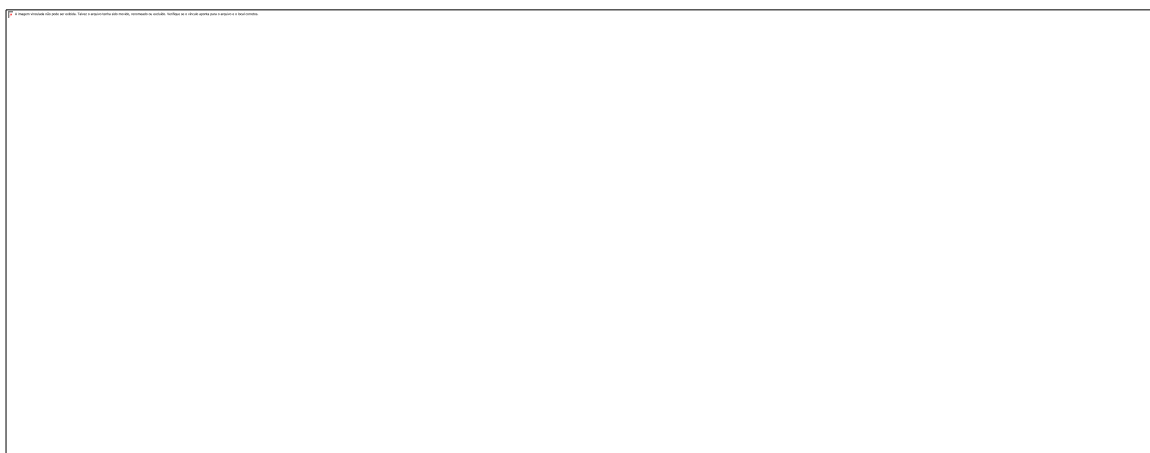


Figura 12: Análise de Acidocromismo Ácido – Espectro de emissão do composto DHTQX medido em DMSO:H₂O (80:20 v/v e 60:40 v/v) com diferentes quantidades de HCl



Figura 13: Esquema de ressonância do DHTQX após protonação.

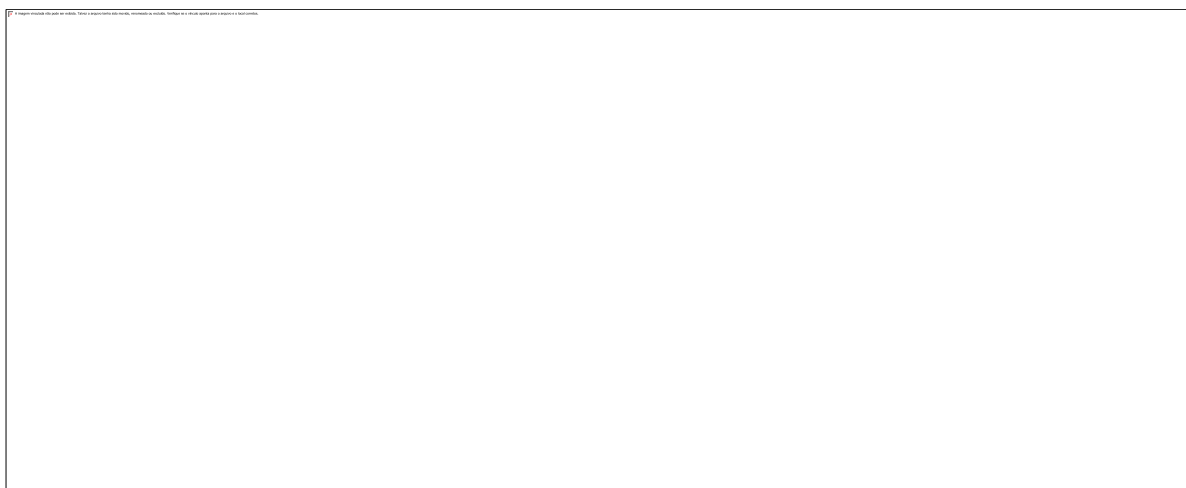


Figura 14: (b) Espectro de emissão do composto BTQX medido em DMSO:H₂O (80:20 v/v) com diferentes quantidades de NaOH 0,1mol (c) Soluções em diferentes pH sob a lâmpada de 395nm.

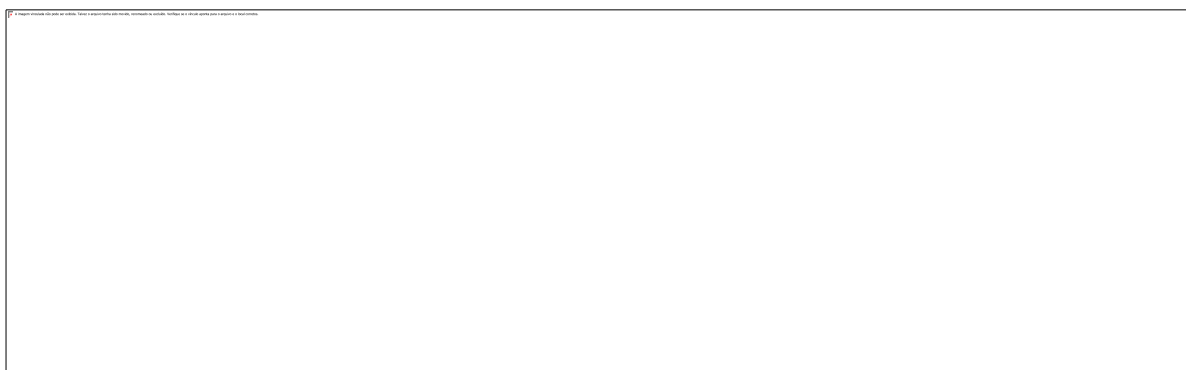


Figura 15: Estabilização por ressonância do BTQX em meio básico.

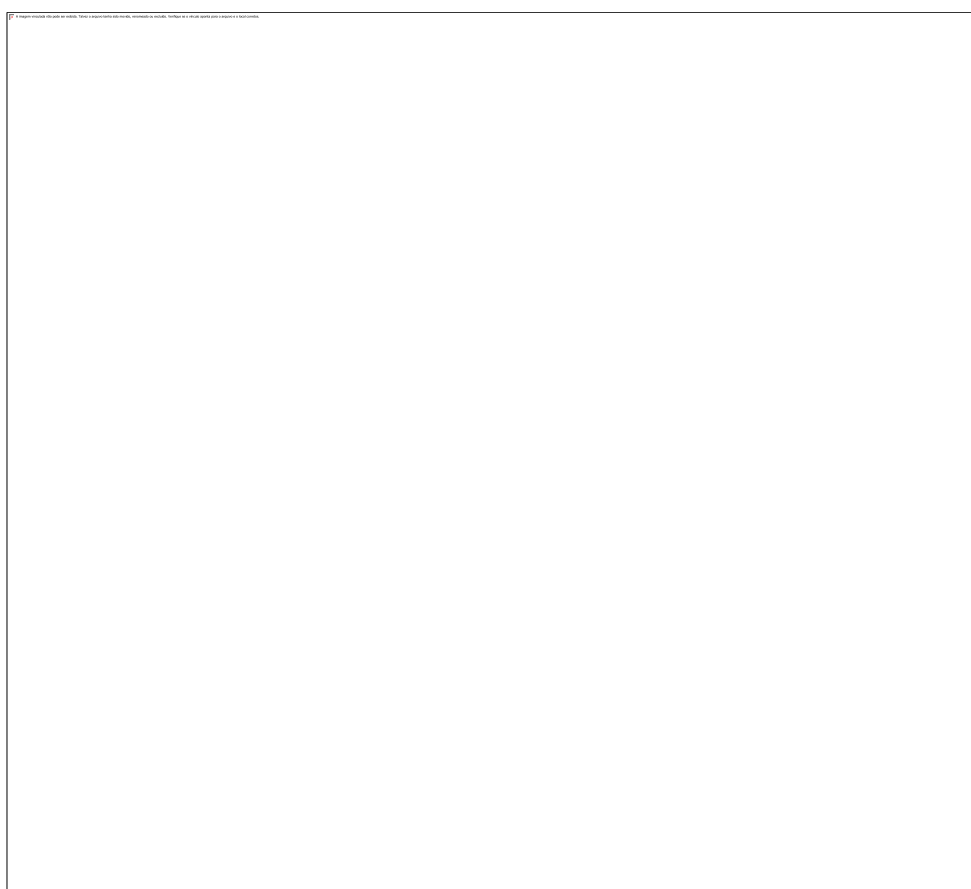


Figura 16: Análise de Acidocromismo Ácido – Espectro de emissão do composto DHTQX medido em DMSO:H₂O (80:20 v/v e 60:40 v/v) com diferentes quantidades de HCl.



Figura 17: Estabilização por ressonância do monoânion DHTQX.

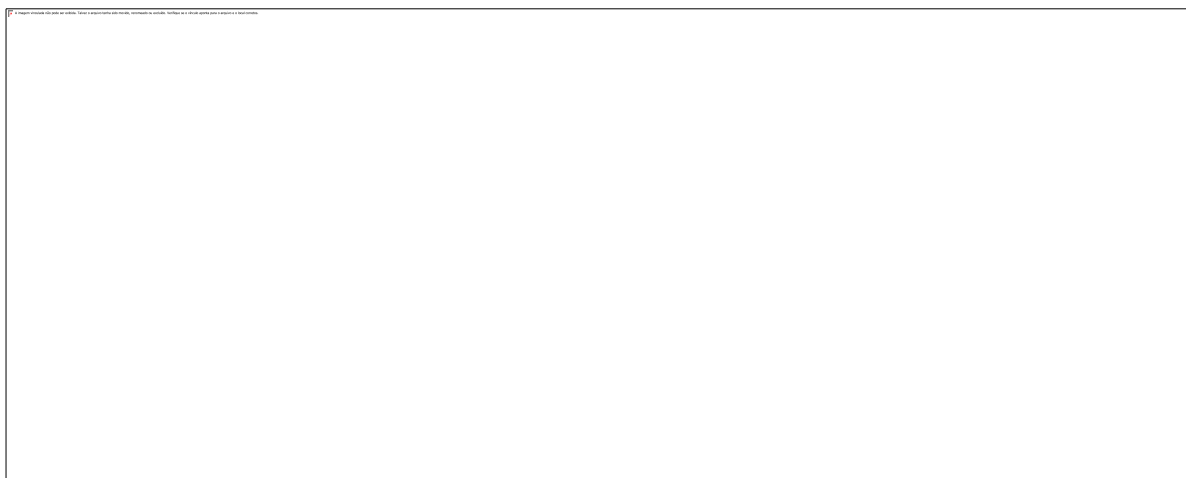


Figura 7: Estudo do Solvatocromismo 1,0 mmol L⁻¹ preparadas em soluções de: Dimetilsulfóxido (DMSO), Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Acetonitrila (ACN), Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (Hex). (A) Espectro de fluorescência (B) Solução

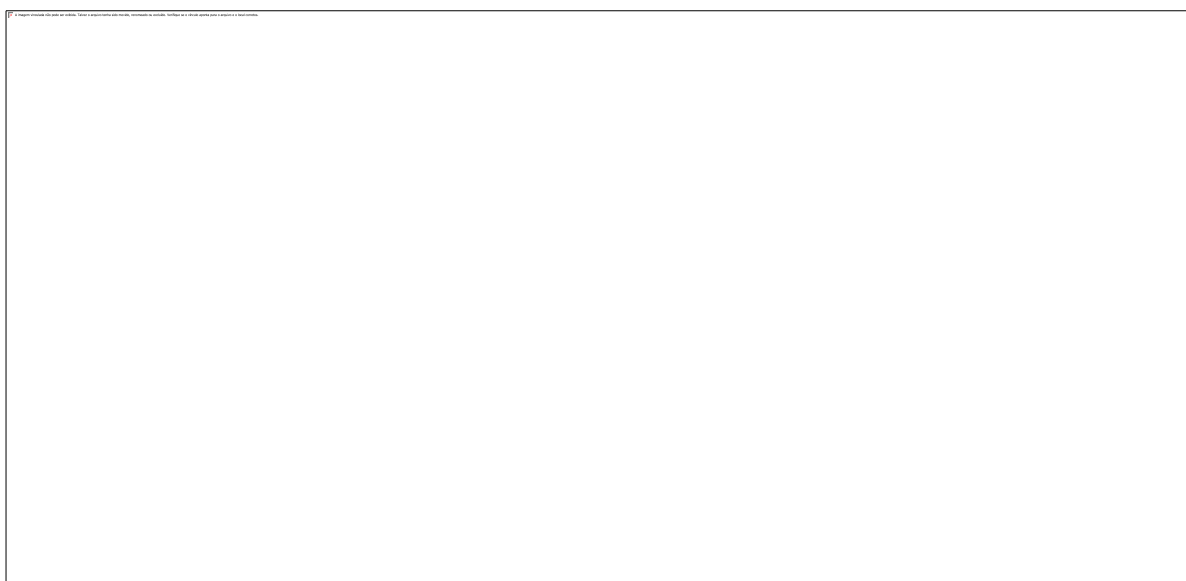


Figura 14: (a) Soluções do BTQX em DMSO (1,0 mmol L⁻¹) diferentes pH sob a lâmpada

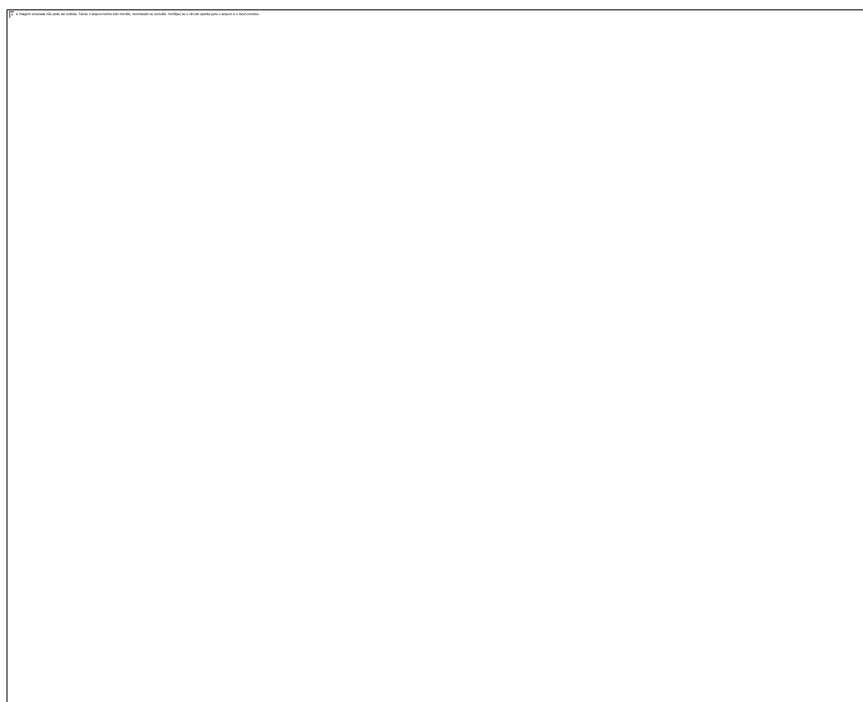


Figura 6: Espectro de UV-Vis do estudo de Solvatocromismo 1,0 mmol L⁻¹ preparadas em soluções de: Dimetilsulfóxido (DMSO), Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Acetonitrila (ACN), Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (Hex).

CÓDIGO: ET0544

AUTOR: ANA JÚLIA DE BRITO NASCIMENTO

ORIENTADOR: FRANCISCO PINHEIRO LIMA FILHO

TÍTULO: Uso do Método GPR para o Imageamento de Afloramentos de Rochas Carbonáticas Análogas (Análogo Depositional) a Reservatório Petrolífero e Aquífero na Bacia Potiguar

Resumo

A pesquisa, financiada pelo PIBIC, foi desenvolvida na região da Serra das Araras (MT), na Bacia do Pantanal. O estudo tem como foco os depósitos tufáceos, formados pela precipitação de carbonato de cálcio em águas supersaturadas e com temperaturas abaixo de 30°C. Esses depósitos apresentam alta porosidade, abundância de microrganismos, vegetação aquática e invertebrados, ocorrendo principalmente em ambientes fluviais, palustres e lacustres de áreas cársticas. Sua formação é controlada por fatores externos como tectônica, topografia, clima, dissolução e aporte de cálcio. Nos reservatórios carbonáticos, a complexidade estrutural, fraturas, carstificação e variação lateral resultam em heterogeneidade, influenciando a porosidade e permeabilidade, aspectos relevantes para estudos análogos ao pré-sal brasileiro. Assim, a pesquisa busca detalhar petrográfica e faciologicamente os depósitos de tufas da Serra das Araras, comparando-os a outros da Bacia do Pantanal (MS). A metodologia inclui revisão bibliográfica sobre sistemas deposicionais, análises petrográficas em lâminas delgadas (30 µm) e descrição faciológica com base nas classificações de Dunham (1962), Embry & Klovan (1971) e Ford & Pedley (1996).

Palavras-chave: Bacia do Pantanal, Carbonatos continentais, Tufas, Petrografia.

TITLE: GPR Method Applied to Imaging Carbonate Outcrops as Depositional Analogues of Petroleum Reservoirs and Aquifers in the Pantanal Basin.

Abstract

The research, funded by PIBIC, was carried out in the Serra das Araras region (MT), within the Pantanal Basin. The study focuses on tufa deposits, formed by the precipitation of calcium carbonate in supersaturated waters at temperatures below 30°C. These deposits are highly porous, rich in microorganisms, aquatic vegetation, and invertebrates, and are typically found in fluvial, palustrine, and lacustrine environments of karst areas. Their formation is influenced by external factors such as tectonics, topography, climate, dissolution rates, and calcium supply. In carbonate reservoirs,

structural complexity, fractures, karstification, and lateral variability generate heterogeneities that strongly affect porosity and permeability, making them relevant as analogs to Brazilian pre-salt carbonates. Therefore, this research aims to carry out a petrographic and facies analysis of tufa deposits from the Serra das Araras, comparing them with similar deposits from the Pantanal Basin in Mato Grosso do Sul. The methodology includes a bibliographic review on depositional systems, petrographic analysis of thin sections (30 μ m), and facies description based on the classifications of Dunham (1962), Embry & Klovan (1971), and Ford & Pedley (1996).

Keywords: Pantanal Basin, Continental carbonates, Tufas, Petrography.

Introdução

Os carbonatos continentais são formados a partir de uma combinação de processos físico-químicos e biológicos em águas saturadas em íons de carbonatos, principalmente o íon de cálcio, no qual, a liberação de dióxido de carbono, condiciona a precipitação de carbonato de cálcio (Oliveira, 2013). A tufa é o produto da precipitação desse carbonato a partir de águas supersaturadas em bicarbonato de cálcio, com temperaturas abaixo dos 30°C, caracterizando em depósitos com alta porosidade, abundância de micrófitas e macrófitas, invertebrados e bactérias, sendo comuns em sistemas fluviais, palustres e lacustres e típicos de áreas cársticas (Capezzuoli et al., 2014; Erthal, 2018). Nos carbonatos fluviais, fatores externos, como: tectônica regional condicionando a topografia, o clima, a taxa de dissolução, determinam as variedades desses depósitos, assim como a precipitação e o embasamento, influenciam no fornecimento de carbonato de cálcio (Oliveira, 2013). Os estudos de reservatórios carbonáticos apresentam grandes heterogeneidades devido a sua estruturação complexa com o desenvolvimento de fraturas, processos de carstificação e ampla variação lateral afetando significativamente a porosidade e permeabilidade dos reservatórios petrolíferos (Lucia, 2007; Bagni, 2021). Dessa forma, um estudo detalhado desses depósitos na Bacia do Pantanal, em uma área próxima a Serra das Araras (MT), através da descrição macroscópica e microscópica, observando as características texturais, composicionais e faciológica dessas rochas, é de suma importância, nos estudos dessas rochas como análogas as encontradas no pré-sal brasileiro.

Metodologia

O presente estudo teve como objetivo o detalhamento petrográfico e faciológico de um ambiente deposicional fluvial próximo a uma cachoeira na Serra das Araras, Mato Grosso, bem como a avaliação e comparação desse depósito com outros depósitos de tufas da Bacia do Pantanal, no Mato Grosso do Sul. A pesquisa foi conduzida inicialmente por meio de revisão bibliográfica para compreender os conceitos relacionados às tufas e aos sistemas deposicionais associados, incluindo a definição de tufas, os sistemas deposicionais correlatos, o estudo de fácies e os depósitos de tufas documentados na Bacia do Pantanal. A análise petrográfica foi realizada a partir de lâminas delgadas de 30 μ m, permitindo identificar os principais constituintes das litologias estudadas sob microscópio petrográfico e realizar a classificação petrográfica com base nos minerais predominantes, caracterizando os tipos de tufas presentes e suas

variações mineralógicas. A descrição das fácies associadas aos depósitos de tufas considerou as classificações de Dunham (1962) e Embry & Klovan (1971), complementadas pela abordagem de Ford e Pedley (1996), permitindo identificar as principais fácies sedimentares e sua distribuição espacial, contribuindo para a compreensão do ambiente deposicional fluvial estudado. O conjunto dessas análises possibilita caracterizar detalhadamente o depósito de tufas da Serra das Araras e realizar comparações com outros depósitos da Bacia do Pantanal, fornecendo subsídios importantes para estudos de sedimentologia e geologia ambiental na região.

Resultados e Discussões

Até o momento, o estudo encontra-se em andamento. A coleta de amostras dos depósitos tufáceos da Serra das Araras (MT) foi concluída, e a preparação das lâminas delgadas (30 μm) para análise petrográfica está em curso. Assim, ainda não é possível apresentar resultados quantitativos ou detalhamentos mineralógicos precisos. No entanto, a revisão bibliográfica e o mapeamento preliminar do local permitem inferir que os depósitos tufáceos da região apresentam alta porosidade e desenvolvimento de fácies típicas de ambientes fluviais, em consonância com estudos de tufas da Bacia do Pantanal (MS). Espera-se que a análise das lâminas forneça informações detalhadas sobre os principais constituintes minerais, textura, cimentação e características microbianas, permitindo classificar as fácies de acordo com Dunham (1962), Embry & Klovan (1971) e Ford & Pedley (1996). Tais dados serão fundamentais para comparar a heterogeneidade e a complexidade estrutural desses depósitos com outros análogos na região, fornecendo subsídios relevantes para estudos de reservatórios carbonáticos e modelagem de sistemas fluviais tufáceos.

Conclusão

O trabalho está em andamento, com as lâminas petrográficas ainda em preparação, o que limita a apresentação de resultados detalhados neste momento. No entanto, o estudo reafirma a relevância dos depósitos tufáceos da Serra das Araras como análogos aos depósitos carbonáticos da Bacia do Pantanal, destacando-se pela alta porosidade, diversidade de fácies e influência de fatores ambientais e tectônicos na deposição. Espera-se que a análise petrográfica e faciológica completa forneça informações essenciais para caracterizar a variabilidade estrutural e sedimentológica desses depósitos, contribuindo para pesquisas futuras sobre reservatórios carbonáticos e sedimentologia de tufas na região.

Referências

Bagni, F. L. 2021. O Carste Jandaíra, Bacia Potiguar, e suas implicações para a qualidade de reservatórios. 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. Lucia, F., 2007. Carbonate Reservoir Characterization. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540->

72742-2. Oliveira, E. C. (2013). Rochas carbonáticas continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e adjacências. Dunham, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Classification of Carbonate Rocks: American Association of Petroleum Geologists, Memoir, v.1, p.108–121, 1962. Embry AF, Klován JE (1971) A late devonian reef tract on Northeastern banks Island. Can Petrol Geol 19:730–781 Ford, T. D.; Pedley, H. M. A review of tufa and travertine deposits of the world. Earth-Science Reviews, v.41, n.3, p.117-175, 1996. Marques Erthal, M. (2018). Travertine shrub structures: origin, diagenetic modifications and petrophysical characteristics-Tivoli case (Central Italy).

CÓDIGO: ET0598

AUTOR: JAMILE FABRINE DA SILVA LEMOS

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Síntese e caracterização de carboximetilcelulose termorresponsivo (CMC-g-NIPAM) para aplicação em fluidos de perfuração pump and dump.

Resumo

A busca por fluidos de perfuração mais eficientes e sustentáveis representa um desafio para a indústria de petróleo e gás. Nesse contexto, polímeros inteligentes, como os termorresponsivos, têm se destacado como aditivos promissores. Neste trabalho, foi sintetizado o copolímero CMC-g-NIPAM, combinando a carboximetilcelulose (CMC), polímero hidrofílico de baixo custo, com a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), polímero termorresponsivo. O material foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis) e análises reológicas. Os espectros de FTIR confirmaram a presença de grupos característicos de ambos os polímeros, validando a síntese. No UV-Vis, observou-se transição de fase da PNIPAM próxima a 32 °C, enquanto o copolímero apresentou comportamento similar, mas com LCST em torno de 34 °C, evidenciando que a incorporação da PNIPAM na CMC conferiu novas propriedades termorresponsivas. A CMC isolada não apresentou alterações relevantes na faixa estudada. Nos ensaios reológicos, a PNIPAM mostrou comportamento dependente de temperatura, enquanto a CMC exibiu queda contínua de viscosidade com o aumento da temperatura. Já o copolímero apresentou tendência semelhante à CMC quanto à viscosidade nas condições estudadas.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose. Polímero termorresponsivo. Fluido de perfuração.

TITLE: Synthesis and characterization of thermoresponsive carboxymethyl cellulose (CMC-g-NIPAM) for application in pump and dump drilling fluids.

Abstract

The search for more efficient and sustainable drilling fluids represents a challenge for the oil and gas industry. In this context, smart polymers, such as thermoresponsive ones, have emerged as promising additives. In this work, the CMC-g-NIPAM copolymer was synthesized by combining carboxymethyl cellulose (CMC), a low-cost hydrophilic

polymer, with poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), a thermoresponsive polymer. The material was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and rheological analyses. FTIR spectra confirmed the presence of groups characteristic of both polymers, validating the synthesis. In UV-Vis, a phase transition of PNIPAM was observed near 32 °C, while the copolymer showed similar behavior, but with an LCST around 34 °C, demonstrating that the incorporation of PNIPAM into CMC conferred new thermoresponsive properties. CMC alone showed no relevant changes in the range studied. In rheological tests, PNIPAM showed temperature-dependent behavior, while CMC exhibited a continuous decrease in viscosity with increasing temperature. The copolymer, however, showed a similar viscosity trend to CMC under the conditions studied.

Keywords: Carboxymethyl cellulose. Thermoresponsive polymer. Drilling fluids.

Introdução

A indústria de petróleo e gás desempenha um papel central no cenário energético global, atendendo a grande parte da demanda por combustíveis e derivados petroquímicos. No entanto, a exploração desses recursos envolve operações complexas e de elevado impacto ambiental, especialmente o processo de perfuração de poços (Teramoto, E. H. et al., 2014). Para viabilizar essa atividade são utilizados os fluidos de perfuração, que são formulados para cumprir funções essenciais, como por exemplo a remoção de cascalhos, a estabilização das paredes do poço, o resfriamento da broca e a redução de atrito (Caenn, R.; Darley, H. C. H.; Gray, G. 2014). A escolha adequada da composição e das propriedades desses fluidos é, portanto, decisiva para a segurança, eficiência e viabilidade econômica das operações.

Nesse contexto, os polímeros têm se destacado como aditivos importantes na formulação de fluidos de perfuração. Sua diversidade estrutural, que varia de cadeias lineares, ramificadas e até redes reticuladas, confere-lhes características físico-químicas e mecânicas únicas (Canevarolo, S. V. 2002; Mano e Mendes, 1999). Eles atuam como agentes viscosificantes, redutores de filtrado e inibidores de reatividade de argilas, otimizando o desempenho do fluido de perfuração.

Um avanço notável é o desenvolvimento de polímeros responsivos a estímulos, ou polímeros inteligentes (Francis, R. et al., 2016). Diferente dos polímeros tradicionais, eles podem modificar suas propriedades de forma reversível em resposta a estímulos externos, como variações de temperatura, pH e força iônica. Essa adaptabilidade os torna ideais para aplicações que exigem um comportamento dinâmico e controlado (Dai, S.; Ravi, P.; Tam, K. C., 2008; Schmaljohann, D. 2006; Xiang, T et al., 2019; Kwak, G. et al., 2009; Vandamme, T. F. et al., 2002).

Entre os polímeros inteligentes, os termorresponsivos são amplamente estudados por sua sensibilidade a mudanças de temperatura. Esse comportamento é descrito pela temperatura consoluta inferior (LCST) (Zhang, Q. et al., 2017; Somcynsky, T. 1982). Abaixo da LCST, o polímero é solúvel, formando uma solução límpida, pois interações com o solvente são predominantes. Acima da LCST, interações entre as porções

hidrofóbicas das cadeias poliméricas se intensificam, causando agregação e até precipitação, tornando a solução turva (Aseyev, V.; Tenhu, H.; Winnik, F. M., 2011; Halperin, A.; Kröger, M.; Winnik, F. M., 2015.). Esse fenômeno pode provocar uma mudança abrupta na viscosidade e nas propriedades reológicas da solução. Um exemplo clássico é a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), cuja LCST em solução aquosa é próxima de 32 °C (Cheaburu, C. N. et al., 2013).

Considerando os desafios ambientais e operacionais, o comportamento termorresponsivo dos polímeros passou a ser aproveitado na formulação de fluidos inovadores, como na estratégia chamada pump and dump (bomba e descarta). Nessa estratégia, o fluido é injetado no poço com baixa viscosidade (abaixo da LCST), facilitando o bombeamento. Ao atingir as altas temperaturas do fundo do poço, superiores à LCST, sua viscosidade aumenta, melhorando a capacidade de transportar os cascalhos e garantindo a estabilidade em profundidade, onde a viscosidade é mais necessária.

Apesar dos avanços, o desenvolvimento de polímeros termorresponsivos economicamente viáveis para a indústria de petróleo ainda enfrenta desafios. O uso da carboximetilcelulose (CMC), um derivado de celulose abundante e de baixo custo que não possui comportamento termorresponsivo, em combinação com polímeros como a PNIPAM, surge como uma alternativa promissora. A copolimerização da CMC com esse polímero pode permitir o ajuste preciso da LCST e do comportamento de viscosidade, superando as limitações dos polímeros isolados.

Metodologia

Materiais

N-isopropilacrilamida (NIPAM), carboximetilcelulose (CMC) com massa molar de 90000 g/mol e grau de substituição (DS) igual a 1, N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina (TEMED) e persulfato de potássio (KPS) foram obtidos da Sigma Aldrich Brasil.

Síntese

Para síntese do copolímero inicialmente foi dissolvido 2,5 g de CMC em 60 ml de água destilada em um balão de três bocas, mantido sob agitação magnética contínua durante 24 horas, a fim de garantir a completa solubilização do polímero. Decorrido esse tempo, adicionou-se 2,5 g de NIPAM à solução juntamente com 20 ml de água destilada. Em seguida, o sistema foi submetido à borbulhamento com nitrogênio gasoso por 30 minutos, com o objetivo de remover o oxigênio. Logo após, foi adicionado o KPS, previamente dissolvido em 10 ml de água destilada e o TEMED, de acordo com a Tabela 1, também diluído em 10 ml de água destilada.

Depois de adicionar os iniciadores, a reação foi conduzida sob agitação constante e borbulhamento com nitrogênio por mais 1 hora e durante esse tempo, o balão foi mantido sob resfriamento com banho de gelo para evitar o aumento da temperatura acima de 25

°C. Ao término da reação, o material obtido foi submetido a um processo de purificação por diálise, com membrana com tamanho de corte de 12000 g.mol⁻¹ em água destilada, até que a condutividade da solução atingisse um valor próximo ao da água destilada. Após a purificação, o produto foi seco por liofilização.

Também foi realizada uma síntese para a PNIPAM, em que foram solubilizados 5 g de NIPAM em 80 ml de água destilada, sob agitação magnética contínua. Após a solubilização, foi realizado borbulhamento com nitrogênio por 30 minutos. Logo após, foi adicionado o KPS, previamente dissolvido em 10 ml de água destilada e o TEMED, também diluído em 10 ml de água destilada, o tempo de reação foi 1 hora sob agitação constante e banho de gelo. A purificação foi realizada por diálise e a secagem por liofilização. A Tabela 1 evidencia as proporções utilizadas na síntese.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados na faixa espectral compreendida entre 600 a 4000 cm⁻¹, a uma resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.

Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

A temperatura consoluta inferior (LCST) das soluções poliméricas foi avaliada para soluções aquosas de polímero a 5 g·L⁻¹, utilizando um espectrofotômetro Evolution One Plus (Thermo Scientific) acoplado a um sistema de controle térmico Peltier (PCCU1). As medidas foram monitoradas no comprimento de onda de 500 nm.

Medidas reológicas

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro Haake Mars (Thermo Scientific), equipado com sensor de cilindros coaxiais (modelo DG41Ti) e controlador de temperatura DC50. As soluções poliméricas, preparadas em concentração de 5 g·L⁻¹ em água destilada, foram avaliadas em diferentes condições experimentais: variação da taxa de cisalhamento entre 0,1 e 1000 s⁻¹ e temperaturas de 25 e 40 °C.

Resultados e Discussões

Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 1 mostra o espectro no infravermelho da PNIPAM, da CMC e da CMC-g-NIPAM. No espectro da PNIPAM, o pico a 3273 cm⁻¹ corresponde ao estiramento axial assimétrico da ligação N-H. Em 2965 cm⁻¹ encontram-se os estiramentos das ligações C-H de carbono do tipo sp³. A banda em torno de 1646 cm⁻¹ foi atribuída a deformação do grupo C=O proveniente da amida, banda de amida I. A absorção em 1533 cm⁻¹ está relacionada à deformação angular do grupo N-H, banda de amida II. Ainda, 1386 e 1368

cm-1 encontra-se a deformação angular do isopropil da PNIPAM (Do Nascimento Marques, N. et al., 2013).

Para a CMC, o espectro apresenta uma banda a 3314 cm⁻¹ pode ser associada à deformação axial de O-H. A banda por volta de 2909 cm⁻¹ refere-se à deformação axial de Csp³ -H. Enquanto o pico em 1585 cm⁻¹ é resultado da vibração de deformação axial assimétrica dos grupos carboxilato (COO-) da carboximetilcelulose sódica. Também, a banda absorção em 1409 cm⁻¹ correspondente tanto à deformação axial simétrica dos grupos carboxilato quanto à deformação angular -CH₂, adjacente à carbonila. Ainda, a absorção em 1028 cm⁻¹ é atribuída à vibração de deformação axial do grupo C-O-C (Oliveira, A. F. et al., 2011).

No espectro referente ao copolímero, aparecem tanto as bandas características da PNIPAM quanto da CMC. Os picos característicos da PNIPAM podem ser observados, como em torno de 1645 cm⁻¹, onde se encontra a deformação axial do grupo C=O proveniente da amida, em torno de 1532 cm⁻¹ encontra-se a absorção referente à deformação angular do grupo N-H. Ainda em torno de 1385 e 1367 cm⁻¹ encontra-se a deformação angular de dimetil geminal (isopropil) da PNIPAM (Do Nascimento Marques, N. et al., 2013). Também, podem ser observadas as bandas características da CMC, como uma larga banda em torno de 3583 cm⁻¹ referente ao estiramento axial dos grupos hidroxila e em torno de 1050 cm⁻¹ encontra-se a ligação C-O-C (éter) (Oliveira, A. F. et al., 2011).

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Na Figura 2 estão apresentados os perfis de transmitância em função da temperatura para as soluções dos três polímeros estudados (5 g/L). Observa-se que a PNIPAM apresenta uma mudança acentuada de comportamento próximo a 32 °C, evidenciado por uma queda na transmitância, fenômeno causado devido a sua agregação resultando em uma solução turva ao atingir a LCST (Cheaburu, C. N. et al., 2013). Por outro lado, a CMC não apresentou variações significativas ao longo da faixa de temperaturas investigada, mantendo valores praticamente constantes de transmitância, já que a CMC não apresenta comportamento termorresponsivo. Já o copolímero CMC-g-NIPAM mostrou um comportamento semelhante ao da PNIPAM, porém com a transição ocorrendo em uma temperatura superior, em torno de 34 °C. Esse comportamento semelhante indica que a adição da PNIPAM a CMC, confere ao copolímero propriedades termorresponsivas, uma vez que a CMC isolada não apresenta esse tipo de comportamento.

Medidas reológicas

Os resultados dos estudos reológicos da PNIPAM, da CMC e do copolímero CMC-g-NIPAM são apresentados nas Figuras 3. Para todos os polímeros estudados, é possível notar o comportamento pseudoplástico das soluções. Ou seja, há uma diminuição da viscosidade conforme a taxa de cisalhamento vai aumentando. A PNIPAM apresentou comportamento dependente tanto da taxa de cisalhamento quanto da temperatura. Em baixas taxas de cisalhamento, observou-se que o aumento da temperatura resultou em maior viscosidade, fenômeno atribuído ao maior número de interações hidrofóbicas entre as cadeias poliméricas (Lima, B. L. B., 2015). Esse efeito promove o aumento do volume

hidrodinâmico das moléculas, refletindo diretamente em maior resistência ao escoamento resultando em uma maior viscosidade. Porém, em elevadas taxas de cisalhamento, foi observado o efeito oposto, a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode estar associado à ruptura das interações hidrofóbicas devido ao cisalhamento.

Para a CMC, independentemente da taxa de cisalhamento, a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura. Esse efeito pode ser explicado pelo acréscimo da energia cinética das moléculas, que promove maior mobilidade e separação das cadeias, reduzindo assim a resistência ao escoamento (Giap, S. G. E., 2010). Além disso, através dos resultados de UV-Vis, a CMC não apresentou comportamento associativo com a mudança de temperatura, ou seja, ela não é termorreponsiva.

O copolímero CMC-g-NIPAM (50/50) apresentou comportamento semelhante ao da CMC, isto é, uma tendência de redução da viscosidade com o aumento da temperatura. Esse resultado pode estar relacionado à baixa concentração utilizada na análise (5 g/L), a qual não favorece interações suficientes para manifestar um efeito termorresponsivo marcante.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstram que a síntese do copolímero CMC-g-NIPAM foi bem-sucedida, conforme confirmado pelas análises de FTIR. Do ponto de vista ótico, observou-se que a incorporação da PNIPAM conferiu ao copolímero propriedades termorresponsivas, ausentes na CMC isolada, com uma LCST ligeiramente superior à da PNIPAM pura. Esse ajuste na temperatura de transição pode ser vantajoso em aplicações específicas, como fluidos de perfuração em altas temperaturas. Nas análises reológicas, a PNIPAM exibiu comportamento característico de polímero termorresponsivo, com variações dependentes da taxa de cisalhamento e da temperatura. A CMC apresentou diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, enquanto o copolímero mostrou comportamento similar.

Assim, conclui-se que o copolímero CMC-g-NIPAM reúne características de ambos os constituintes, unindo o baixo custo e disponibilidade da CMC ao comportamento termossensível da PNIPAM. Dessa forma, os próximos passos do trabalho envolvem a síntese de novas proporções do copolímero, bem como a realização de estudos que forneçam informações relevantes sobre sua aplicação como aditivo em fluidos de perfuração. Os ensaios laboratoriais futuros poderão indicar se os copolímeros sintetizados apresentam a capacidade de viscosificar o fluido diluído em função da temperatura e da salinidade. Esses resultados reforçam o potencial desse material como aditivo inovador para fluidos de perfuração ambientalmente mais amigáveis e com desempenho ajustável às condições operacionais.

Referências

TERAMOTO, E. H. et al. Simulação numérica multifásica de fluido de perfuração e de transporte benzeno em poço de petróleo na Bahia, Brasil. *Águas Subterrâneas*, vol. 28, n. 1, p. 47-61, 2014.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H; GRAY, G. Fluidos de perfuração e completção: composição e propriedades 1ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. 2ª edição revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999a.

FRANCIS, R.; GOPALAN, G. P.; SIVADAS, A.; JOY, N. Properties of Stimuli-Responsive Polymers. In *Biomedical Applications of Polymeric Materials and Composites*; Francis, R.;

Kumar, D. S., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2016; pp 187–231.

DAI, S.; RAVI, P.; TAM, K. C. Thermoresponsive polymers: solution behavior and biomedical applications. *Soft Matter*, v. 4, p. 435–449, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1039/b714741d>.

SCHMALJOHANN, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 58, p. 1655–1670, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.020>.

XIANG, T. et al. Thermoresponsive polymers for smart applications. *Langmuir*, v. 35, p. 1146–1155, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01719>.

KWAK, G. et al. Synthesis and properties of novel PNIPAM-based copolymers. *Macromolecules*, v. 42, p. 20–24, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma802506x>.

VANDAMME, T. F. et al. Controlled release of drugs from carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, v. 48, p. 219–231, 2002.

ZHANG, Q. et al. Thermoresponsive polymers with tunable properties. *Materials Horizons*, v. 4, p. 109–116, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7mh00016b>.

SOMCYNSKY, T. Thermodynamics of polymer solutions. *Polymer Engineering and Science*, v. 22, p. 58–63, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760220203>.

HALPERIN, A.; KRÖGER, M.; WINNIK, F. M. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) phase diagrams: fifty years of research. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 15342–15367, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201506663>.

ASEYEV, V.; TENHU, H.; WINNIK, F. M. Non-ionic thermoresponsive polymers in water. In:

MÜLLER, A.; BORISOV, O. (ed.). Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II. Berlin: Springer, 2011. v. 242, p. 29–89. DOI: https://doi.org/10.1007/12_2010_57.

CHEABURU, C. N. et al. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III: solution properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 5, p. 3340 – 3348, 2013. ISSN 0021-8995.

DO NASCIMENTO MARQUES, N. et al. Temperature and pH effects on the stability and rheological behavior of the aqueous suspensions of smart polymers based on N-isopropylacrylamide, chitosan, and acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 1, p. 334-345, 2013.

OLIVEIRA, A. F. et al. Potassium ions release from polysaccharide films. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 2, p. 211-216, 2011.

LIMA, B. L. B. Síntese, caracterização e estudos em solução aquosa de copolímeros termoassociativos de poli(N-isopropilacrilamida) enxertada em carboximetilclulose (CMC-g-PNIPAM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

GIAP, S. G. E. The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature. *Journal of Physical Science*. 21: 29-39 p. 2010.

Anexos



Tabela 1: Proporções utilizadas nas sínteses

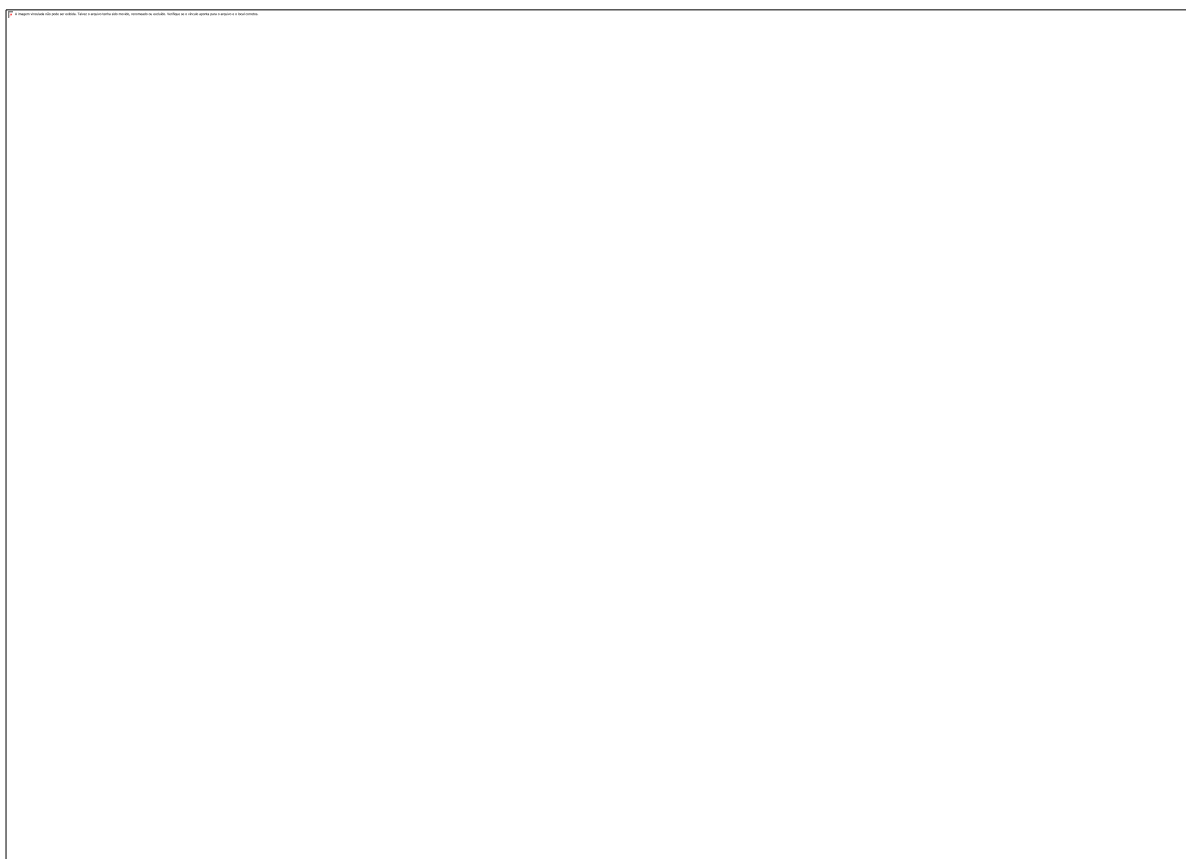


Figura 1: Espectroscopia na região do infravermelho para CMC, PNIPAM, CMC-g-NIPAM

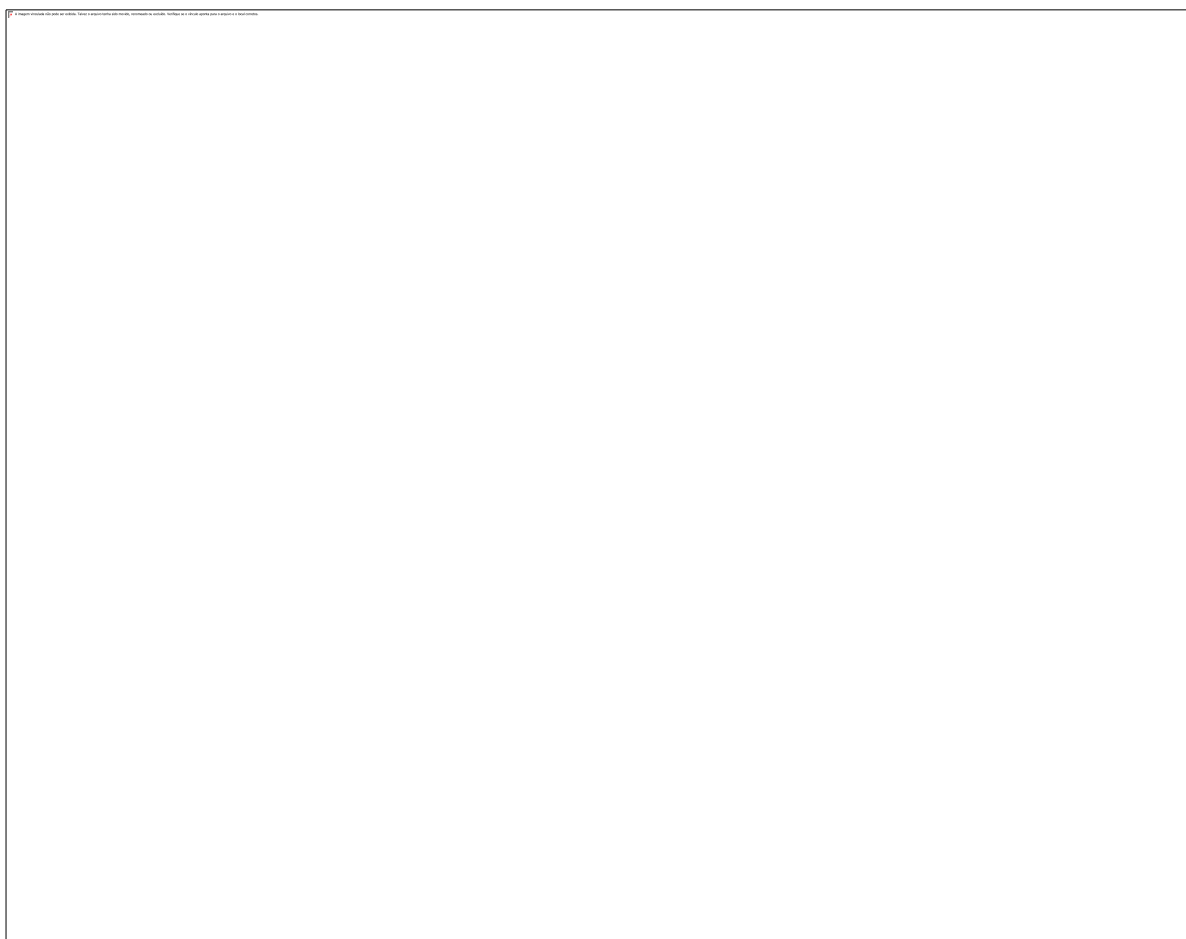


Figura 2: Transmitância (%) em função da temperatura (°C) para CMC, PNIPAM e CMC-g-NIPAM em uma concentração polimérica de 5 g/L em água destilada

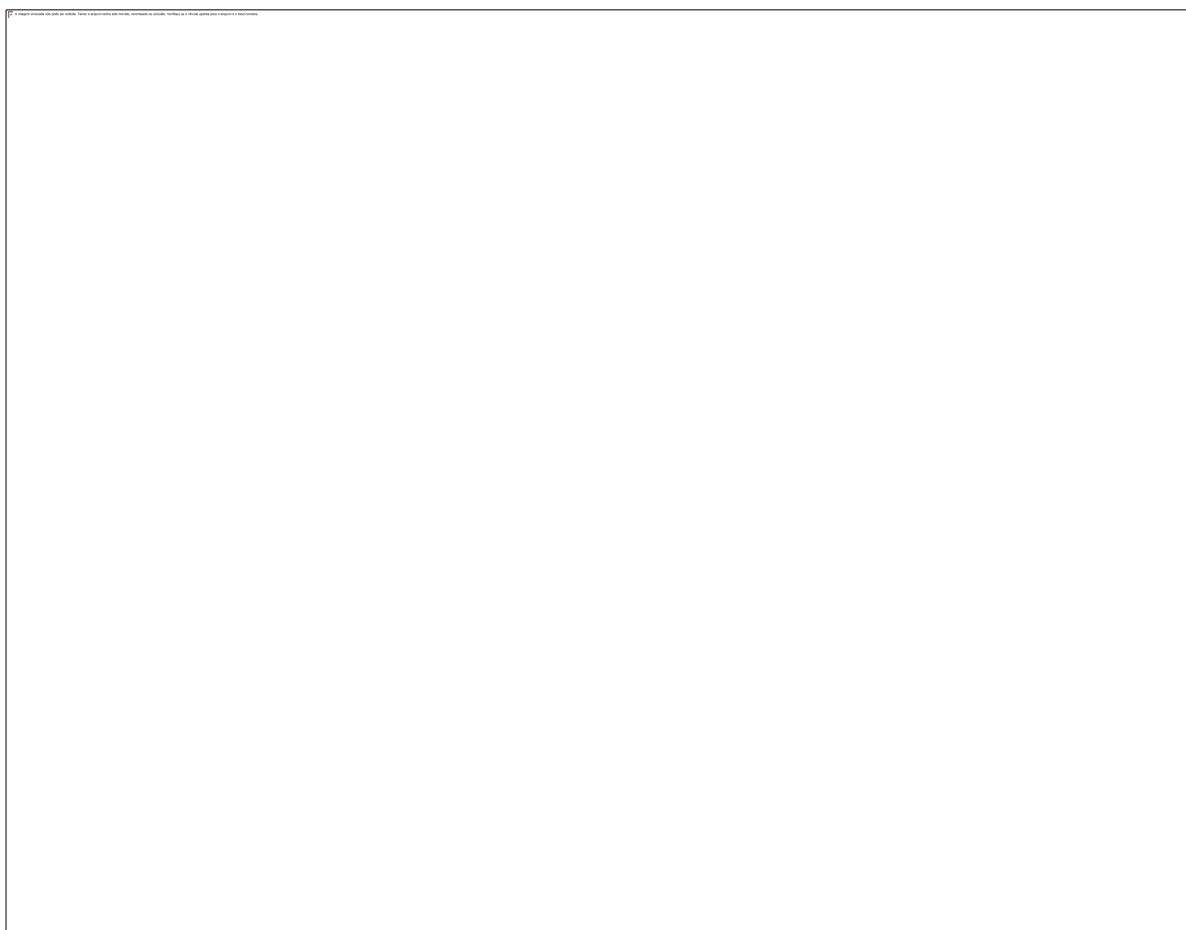


Figura 3: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da CMC, PNIPAM e CMC-g-NIPAM a uma concentração de 5 g/L, em água destilada e temperaturas 25 e 40 °C.

CÓDIGO: ET0605

AUTOR: MORGANA MENDES GOMES

ORIENTADOR: JOSE DIAS DO NASCIMENTO JUNIOR

TÍTULO: Busca continuada por exoplanetas através de Microlentes Gravitacionais

Resumo

Este trabalho investiga o fenômeno de microlentes gravitacionais através de duas abordagens complementares: a análise de um evento real e a simulação numérica de um sistema binário. Na primeira parte, analisou-se o evento OGLE-2016-BLG-1195, que resultou na descoberta do exoplaneta OGLE-2016-BLG-1195Lb, com massa comparável à da Terra. Os dados fotométricos do survey OGLE foram processados e analisados, reconstruindo-se a curva de luz característica e identificando-se com precisão os parâmetros do evento. Na segunda parte, implementou-se uma simulação numérica do método Inverse Ray Shooting para um sistema binário com massas iguais, gerando-se mapas de amplificação e curvas de luz artificiais que reproduzem os padrões teóricos esperados. Os resultados demonstram a eficácia das microlentes gravitacionais na detecção de exoplanetas e validam as técnicas computacionais para modelagem destes fenômenos. O trabalho foi integralmente desenvolvido em Python, utilizando bibliotecas científicas para cálculo numérico e análise de dados.

Palavras-chave: Palavras-chave: Microlentes Gravitacionais, Exoplanetas, IRS.

TITLE: Continuous search for exoplanets through Gravitational Microlensing

Abstract

This work investigates the phenomenon of gravitational microlensing through two complementary approaches: the analysis of a real event and the numerical simulation of a binary system. In the first part, we analyzed the OGLE-2016-BLG-1195 event, which led to the discovery of the exoplanet OGLE-2016-BLG-1195Lb with mass comparable to Earth. Photometric data from the OGLE survey were processed and analyzed, reconstructing the characteristic light curve and accurately identifying the event parameters. In the second part, we implemented a numerical simulation using the Inverse Ray Shooting method for a binary system with equal masses, generating amplification maps and artificial light curves that reproduce the expected theoretical patterns. The results demonstrate the effectiveness of gravitational microlensing in exoplanet detection and validate computational techniques for modeling these

phenomena. The work was entirely developed in Python using scientific libraries for numerical computation and data analysis.

Keywords: Keywords: Gravitational Microlensing, Exoplanets, IRS.

Introdução

O estudo das microlentes gravitacionais tornou-se uma ferramenta prática na década de 1990, impulsionado por surveys astronômicos dedicados, como o OGLE (The Optical Gravitational Lensing Experiment) [2], MOA (Microlensing Observations in Astrophysics) e outros. Estes projetos monitoram continuamente milhões de estrelas em direção a regiões densas da Galáxia, como o bojo galáctico, com o objetivo de capturar esses eventos raros e transitórios. A aplicação mais notável deste método é a detecção de objetos compactos e de baixa luminosidade que, de outra forma, permaneceriam invisíveis, incluindo anãs marrons, estrelas de nêutrons, buracos negros de massa estelar e, de especial interesse, exoplanetas [3, 8, 9].

O fenômeno de microlentes gravitacionais ocorre quando um objeto massivo (lente) passa em frente a uma estrela distante (fonte), curvando sua luz e produzindo um aumento de brilho observado na forma de curvas de luz, como ilustrado na Figura 1 com o evento OGLE-2016-BLG-1195 observado pelo KMTNet e Spitzer. A geometria desse processo, mostrada na Figura 2, envolve a fonte, a lente e o observador, sendo descrita por ângulos fundamentais: α , o desvio da luz causado pela gravidade da lente; θ_S , a posição angular real da fonte em relação ao observador; e θ_L , a posição aparente da imagem da fonte após a deflexão. Esses ângulos são a base da equação da lente gravitacional que conecta a teoria à observação.

Diferentemente dos métodos de trânsito e velocidade radial, amplamente bem-sucedidos, mas que dependem diretamente da detecção da luz ou do movimento da estrela hospedeira, o método das microlentes é único por ser sensível apenas à massa do objeto que causa a distorção do espaço-tempo [4, 6]. Esta característica o torna singularmente poderoso para detectar planetas que orbitam a grandes distâncias de sua estrela, planetas de massa muito baixa (como Super-Terras) e até planetas interestelares que vagam livremente pela galáxia, sem uma estrela hospedeira [8, 9]. Adicionalmente, é o único método atualmente capaz de potencialmente detectar planetas em outras galáxias.

Contudo, a técnica não é isenta de desafios intrínsecos. Os eventos de microlente são únicos, não repetitivos e imprevisíveis, exigindo campanhas de monitoramento contínuo e coordenação global para garantir uma cobertura fotométrica densa e de precisão. A principal barreira para a detecção de planetas análogos à Terra reside na baixa razão Sinal-Ruído (SNR) resultante da fraca amplificação que esses corpos provocam, que pode mascarar suas assinaturas sutis nos dados [4, 6, 8]. Apesar dessas dificuldades, a grande vantagem do método é sua independência em relação à luminosidade da estrela hospedeira, permitindo obter uma amostra estatística da população planetária galáctica com menos vieses observacionais, ou seja, sem favorecer apenas os sistemas planetários mais brilhantes ou mais próximos [9].

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo analisar um evento real de microlente gravitacional, utilizando dados públicos do survey OGLE [2]. Através de técnicas de modelagem e simulação implementadas em Python, buscaremos reproduzir uma curva de luz, o gráfico da magnificação em função do tempo e simular a presença de assinaturas indicativas de um exoplaneta, seguindo a fundamentação teórica estabelecida por autores como [4], [5] e [6]. Este exercício prático serve como uma introdução aos fundamentos da técnica e uma demonstração de seu potencial na busca por novos mundos.

Metodologia

Este trabalho foi dividido em duas etapas principais: a análise de um evento real de microlente gravitacional que resultou na descoberta de um exoplaneta, e o uso de simulação numérica para gerar uma curva de luz artificial de um sistema binário de lentes, utilizando-se do artigo [6] como guia. Todo o processo foi implementado na linguagem de programação Python, aproveitando ecossistemas de bibliotecas científicas como NumPy para cálculos, Matplotlib para visualização, e Astropy para manipulação de unidades e constantes astronômicas.

Para contextualizar e validar o estudo, selecionou-se o evento OGLE-2016-BLG-1195, detectado pelo survey The Optical Gravitational Lensing Experiment (OGLE) [2], que resultou na descoberta do exoplaneta OGLE-2016-BLG-1195Lb, mostrado na figura 1 anteriormente. Este objeto é de particular interesse por ser um dos exoplanetas conhecidos com massa comparável à da Terra[10].

Os dados brutos, consistindo em medições de magnitude no filtro I (I_{mag}) e suas respectivas incertezas (I_{err}) em função do Tempo Juliano Heliocêntrico (HJD), foram inicialmente processados e convertidos para um formato adequado para análise. O tempo foi convertido de HJD para dias a partir de uma referência fixa ($\text{HJD} = 2.450.000$) para simplificar a visualização e a análise temporal.

O pico do evento, correspondente ao momento de máxima magnificação (e, portanto, de magnitude instrumental mínima), foi identificado automaticamente. Os parâmetros físicos fundamentais do evento, como o Tempo de Einstein (t_E) e o tempo de pico (t_0), foram extraídos da literatura científica correspondente ao evento [10] para guiar a análise e as simulações subsequentes.

Agora, para simular o efeito de microlente gravitacional binária, utilizei o método computacional conhecido como Inverse Ray Shooting (IRS), que consiste em disparar raios de luz do observador em direção ao plano da lente e calcular suas origens no plano da fonte, considerando a deflexão causada pelo campo gravitacional. Foi utilizado o artigo [6] como guia. A implementação foi realizada em Python com as bibliotecas NumPy e Matplotlib, com um sistema de duas lentes de massas iguais (50% cada), posicionadas simetricamente em $(-0,8, 0)$ e $(0,8, 0)$ em unidades do raio de Einstein.

Para garantir uma cobertura eficiente da região de interesse, gerei 500.000 pontos distribuídos uniformemente no plano da lente usando o método de Vogel [7]. Para cada raio, calculei a posição correspondente no plano da fonte utilizando a equação de lente para um sistema binário, que combina as contribuições individuais de cada massa. Construí então um mapa de amplificação através de um histograma 2D com 700 bins em cada eixo, onde a intensidade de cada pixel corresponde à densidade de raios que atingiram essa região. Para simular a curva de luz resultante, tracei uma trajetória retilínea no plano da fonte com inclinação de 0,8 radianos e intercepto zero, calculando a densidade de raios ao longo dessa trajetória. Finalmente, apliquei um filtro de média móvel com janela de tamanho 4 para suavizar a curva e reduzir ruídos estatísticos, obtendo assim a variação de amplificação ao longo do tempo.

Resultados e Discussões

- Análise de um evento real.

A análise dos dados fotométricos do evento OGLE-2016-BLG-1195Lb permitiu a reconstrução da curva de luz característica de microlentes gravitacionais, conforme ilustrado nos gráficos obtidos. A Figura 3 (vista ampliada) mostra a série temporal completa do evento, abrangendo aproximadamente 2000 dias de observação, onde é possível identificar claramente o pico de magnificação isolado em meio a um regime de luminosidade constante da estrela fonte. As linhas tracejadas em verde representam o início e fim da formação do anel de Einstein.

O zoom realizado na Figura 4 revela com precisão a estrutura do evento de microlente, mostrando o característico formato simétrico de pico único. O momento de máxima magnificação foi identificado em $t_0 = 7568,797$ dias (em relação à referência HJD = 2450000), valor que apresenta notável concordância com o parâmetro oficial reportado pelo survey OGLE (7568,787 dias), com uma diferença de apenas 0,010 dias, equivalente a aproximadamente 14 minutos. Esta pequena discrepância está dentro das incertezas experimentais típicas de observações fotométricas e valida a confiabilidade do método de análise empregado.

A amplitude do evento, calculada pela diferença entre a magnitude basal e a magnitude no pico de magnificação, foi de aproximadamente 3,32 magnitudes, correspondendo a um fator de amplificação de 21,4 vezes o fluxo luminoso original. Estes valores são consistentes com os parâmetros fornecidos pelo OGLE e sugerem a presença de um objeto lensante de massa estelar localizado no bojo galáctico.

A forma simétrica da curva de luz, particularmente evidente na região do zoom (7520-7600 dias), segue o padrão teórico esperado para eventos de microlente por lente única, descrito pelo modelo de Paczyński [3]. A ascensão e declínio suaves do fluxo luminoso indicam um alinhamento quase perfeito entre observador, lente e fonte, com um

parâmetro de impacto reduzido ($u_0 = 0,047$), conforme determinado pelas observações originais.

Para a detecção clara da assinatura do exoplaneta, será necessário usar futuramente um modelo mais sofisticado que consiga ajustar os dados, remover ruídos e abranger bem o evento de lente binária. Outros eventos de microlentes que contenham exoplanetas maiores, apresentam assinaturas mais claras(a título de curiosidade, um exoplaneta chamado OGLE-2005-BLG-390Lb é amplamente conhecido por ser um dos primeiros exoplanetas detectado através de microlentes gravitacionais que possui baixa massa).

Estes resultados demonstram a viabilidade da detecção e caracterização de eventos de microlentes gravitacionais através da análise sistemática de dados fotométricos de surveys como o OGLE, constituindo uma ferramenta valiosa para a identificação de objetos compactos e exoplanetas na nossa Galáxia.

- Simulação de lente binária

Os resultados da simulação, apresentados nas Figuras 4 e 5, reproduziram com sucesso os padrões clássicos de microlentes binárias. A Figura 4 mostra o mapa de amplificação no plano da fonte, onde é possível observar regiões de alta amplificação organizadas em estruturas complexas e simétricas. Estas estruturas refletem a configuração simétrica das lentes com massas iguais e incluem as curvas causticas características dos sistemas binários, onde a amplificação torna-se teoricamente infinita para fontes pontuais. A linha roxa sobreposta ao mapa representa a trajetória retilínea simulada da fonte de fundo.

A Figura 5 apresenta a curva de luz resultante deste cruzamento, mostrando dois picos principais de amplificação correspondentes aos cruzamentos das causticas, e um pico central mais amplo, que constitui a assinatura típica de sistemas binários com massas similares. A suavização aplicada eliminou eficientemente os ruídos estatísticos sem comprometer a estrutura geral da curva, permitindo identificar claramente as características físicas relevantes. Estes resultados visualizados nas figuras estão alinhados com a literatura especializada, particularmente com o trabalho de Almeida [6], e validam o método Inverse Ray Shooting como uma ferramenta eficaz para modelar microlentes binárias. A simulação bem-sucedida deste sistema básico, conforme demonstrado pelas imagens geradas, demonstra a importância da topologia das causticas na interpretação de eventos de microlente gravitacional.

Conclusão

Este trabalho apresentou uma investigação abrangente sobre microlentes gravitacionais, abordando tanto a análise de um evento real quanto a simulação numérica de um sistema binário. Através da combinação de dados observacionais do evento OGLE-2016-BLG-1195 e da implementação computacional do método Inverse Ray Shooting,

foi possível demonstrar os princípios fundamentais e as aplicações desta importante técnica astronômica.

A análise do evento real permitiu reconstruir com precisão a curva de luz característica de microlentes, identificando o momento de máxima amplificação com notável concordância com os valores reportados na literatura. A detecção bem-sucedida deste evento, que resultou na descoberta de um exoplaneta com massa comparável à da Terra, destacou o potencial das microlentes gravitacionais na busca por mundos extrassolares, especialmente aqueles localizados na zona habitável de suas estrelas.

Paralelamente, a simulação numérica do sistema binário utilizando o método Inverse Ray Shooting reproduziu com fidelidade as estruturas complexas esperadas teoricamente, incluindo as causticas características e os padrões de amplificação típicos destes sistemas. Os resultados obtidos validaram a metodologia implementada e proporcionaram uma visualização clara dos fenômenos físicos envolvidos, servindo como ferramenta educativa e base para investigações mais complexas.

As limitações identificadas na análise do evento real, particularmente a necessidade de modelos mais sofisticados para detectar assinaturas planetárias sutis, apontam para direções futuras de pesquisa. O desenvolvimento de técnicas de análise mais refinadas e a aplicação de algoritmos de machine learning podem potencializar a detecção de exoplanetas de menor massa em dados de microlentes.

Referências

- [1] Einstein, A. “LENS-like ACTION of a STAR by the DEVIATION of LIGHT in the GRAVITATIONAL FIELD.” *Science*, vol. 84, no. 2188, 4 Dec. 1936, pp. 506–507, <https://doi.org/10.1126/science.84.2188.506>.
- [2] “OGLE.” ogle.astrouw.edu.pl, ogle.astrouw.edu.pl/.
- [3] Paczyński, B. (1986). Gravitational microlensing by the galactic halo. *The Astrophysical Journal*, 304, 1-5.
- [4] ALMEIDA, Leandro de. Aplicação da técnica de microlentes gravitacionais na busca de exoplanetas de baixa massa. 2021. 113f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. DOI: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/33222>
- [5] Witt, H J. “Investigation of High Amplification Events in Light Curves of Gravitationally Lensed Quasars.” *Astronomy and Astrophysics*, vol. 236, no. 2, 1 Sept. 1990, pp. 311–322.
- [6] Almeida, L., 2017. Estudo da topologia de microlentes gravitacionais e a descoberta de exoplanetas do tipo Terra na zona habitável.

- [7] Vogel, H., 1978. A better way to construct the sunflower head. *Mathematical Biosciences*, 44(3):179 - 189.
- [8] Mancini, L., Bozza, V., Sozzetti, A., 2016. *Methods of Detecting Exoplanets: 1st Advanced School on Exoplanetary Science*.
- [9] Perryman, M, 2018. *The Exoplanet Handbook*.
- [10] Y. Shvartzvald et al. 2017. An Earth-mass Planet in a 1 AU Orbit around an Ultracool Dwarf. *ApJL* 840, L3; doi: 10.3847/2041-8213/aa6d09

Anexos

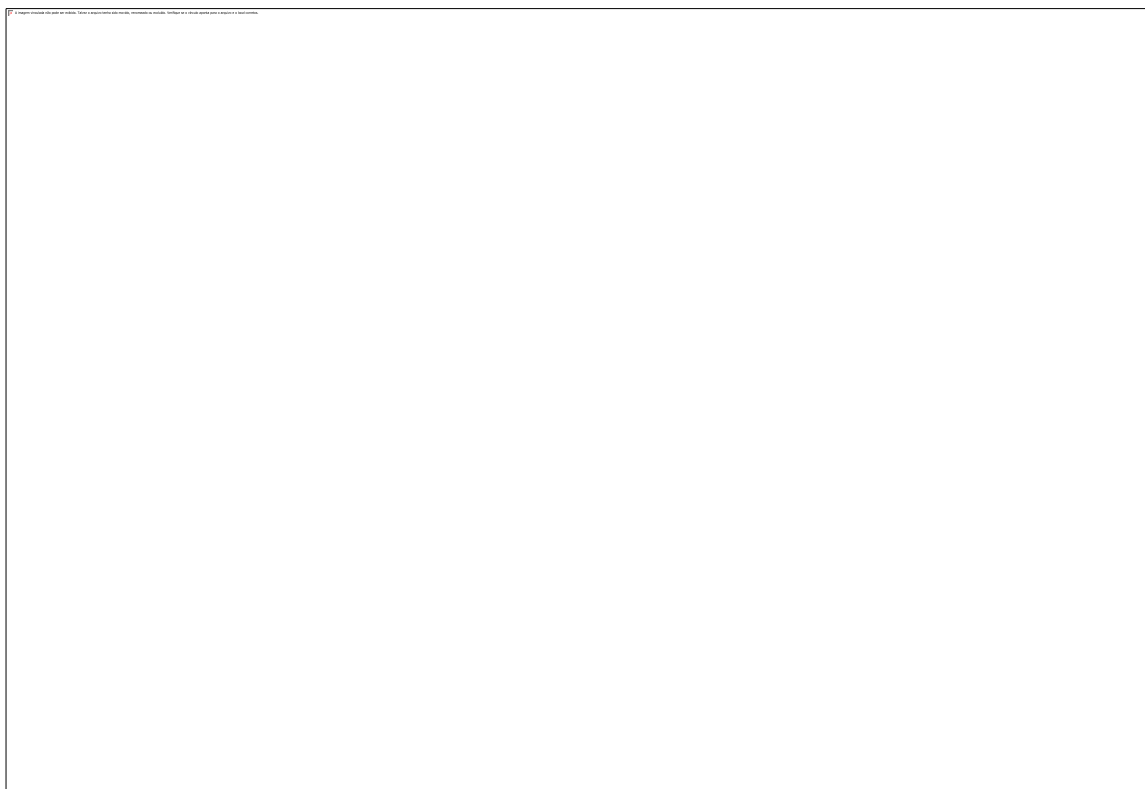


Figura 1: Observações conjuntas do evento de microlente planetária OGLE-2016-BLG-1195Lb.

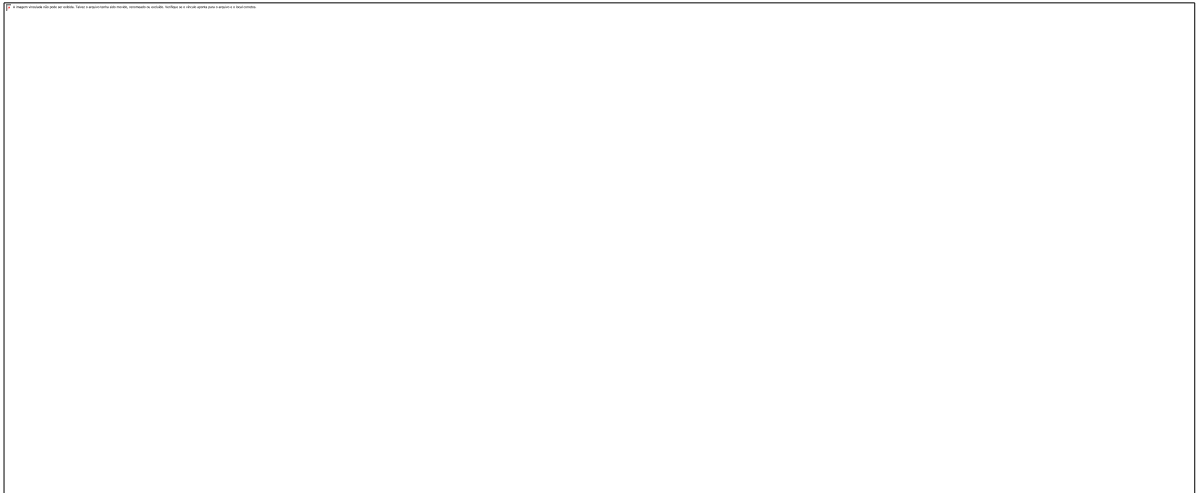


Figura 2: Geometria de um caso geral de Microlente Gravitacional [8].

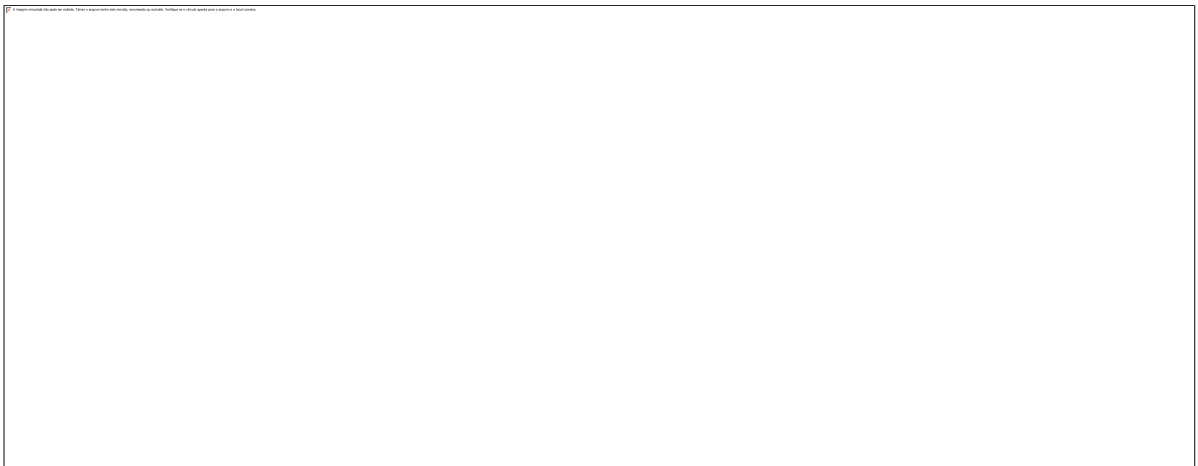


Figura 3: Curva de luz do evento OGLE-2016-BLG-1195Lb.

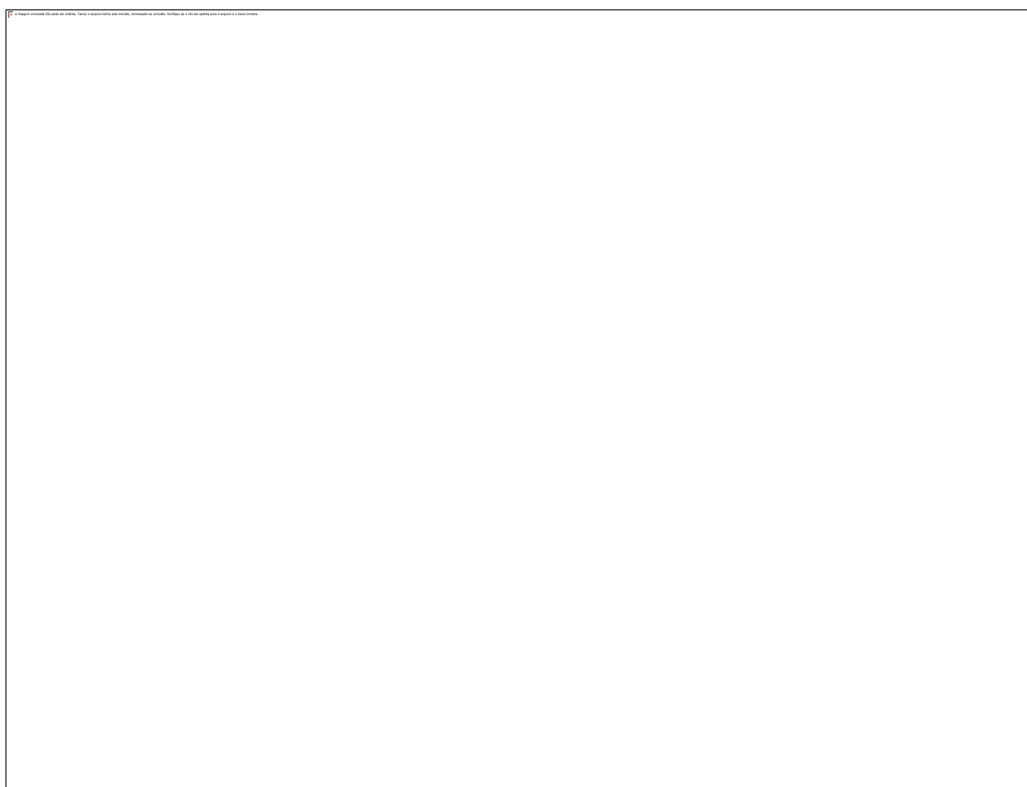


Figura 4: Mapa de Magnificação do plano fonte. A linha roxa representa a trajetória simulada da fonte.



Figura 5: Simulação da curva de luz suavizada, mostrando a amplificação ao longo da trajetória.

CÓDIGO: ET0608

AUTOR: NATAN MEZAQUE DA SILVA

ORIENTADOR: BRUNO LEONARDO CANTO MARTINS

TÍTULO: AutoTurbo: Análise Espectroscópica Automática de Parâmetros Atmosféricos e Abundâncias Químicas

Resumo

Este trabalho analisa estrelas do aglomerado aberto NGC3680 com o objetivo de determinar parâmetros físicos como temperatura efetiva, gravidade superficial, velocidade de microturbulência e metalicidade. Para isso, foram utilizadas técnicas de espectroscopia de alta resolução e síntese espectral, com ferramentas computacionais como ARES (C++), AutoTurbo (Python) e Turbospectrum (Fortran). Os dados obtidos contribuem para entender melhor a composição química e a evolução estelar em aglomerados da Via Láctea.

Palavras-chave: Abundância química, parâmetros físicos, síntese espectral.

TITLE: Spectroscopic Analysis of Evolved Stars in the Open Cluster NGC3680

Abstract

This study analyzes stars from the open cluster NGC3680 with the goal of determining key physical parameters such as effective temperature, surface gravity, microturbulence velocity, and metallicity. High-resolution spectroscopy and spectral synthesis techniques were used, along with computational tools including ARES (C++), Autoturbo (Python), and Turbospectrum (Fortran). The results contribute to a better understanding of the chemical composition and stellar evolution within open clusters in the Milky Way.

Keywords: Chemical abundance, physical parameters, spectral synthesis.

Introdução

Estudar a composição química no interior de uma estrela significa analisar sua jornada ao longo do processo de nucleossíntese, revelando dados essenciais para compreender a evolução das estrelas, dos planetas e das galáxias. A nucleossíntese busca explicar como reações nucleares entre elementos leves, como o hidrogênio e o hélio, dão origem a átomos mais pesados conhecidos como metais no núcleo estelar.

Esse tipo de estudo é fundamental para entender a origem e o estágio evolutivo das estrelas, além de como elas influenciam a composição química dos planetas em formação.

Fora o núcleo, a atmosfera estelar também é muito importante, pois carrega várias informações sobre a estrela. Ela se divide em três partes básicas: fotosfera, cromosfera e coroa. Nosso foco principal é a fotosfera, já que é dela que vem a maior parte da luz visível da estrela. Para analisar essa luz com precisão, o método mais eficaz atualmente é a espectroscopia.

A espectroscopia nos permite identificar os elementos químicos de uma estrela e medir suas abundâncias por meio da análise das linhas espectrais. A intensidade e o formato dessas linhas trazem informações importantes, já que o perfil da linha mostra como a densidade de fluxo varia com o comprimento de onda. A intensidade da linha pode ser quantificada pela largura equivalente (LE), que representa a largura de um retângulo com a mesma área da linha no gráfico de intensidade versus comprimento de onda. Ao calcular a LE de linhas de (Fe I) e (Fe II), é possível determinar os parâmetros estelares necessários para a análise.

Para obter e garantir uma maior precisão nos resultados a serem obtidos via espectroscopia, torna-se necessário utilizar ferramentas adicionais. Nesse contexto, adotaremos a metodologia aplicada por Canto Martins (2007), que utiliza a técnica de síntese espectral. Essa técnica envolve uma análise comparativa entre espectros sintéticos, produzidos em laboratório, e espectros observacionais. Para a análise dos dados utilizados neste trabalho, a ferramenta de síntese espectral escolhida foi o Turbospectrum (Alvarez & Plez, 1998). Em seu funcionamento o Turbospectrum requer parâmetros de entrada para funcionar de forma precisa, incluindo: temperatura efetiva, gravidade superficial, abundâncias químicas, velocidade de microturbulência e metalicidade.

Metodologia

Para a realização dos estudos de abundância química estelar, foi necessário, inicialmente, construir um modelo sintético de atmosfera, capaz de descrever a variação de parâmetros físicos — como temperatura, pressão e densidade — com a profundidade nas camadas externas da estrela. Neste trabalho, foram utilizados os modelos de nova geração MARCS, conforme descrito por Gustafsson et al. (2008), amplamente reconhecidos por sua precisão na modelagem de atmosferas de estrelas de tipos tardios.

As larguras equivalentes das linhas espectrais de Fe I e Fe II foram determinadas por meio do ajuste de perfis gaussianos às linhas observadas, utilizando a ferramenta automatizada ARES (Sousa et al. 2007), que permite medições rápidas e consistentes em espectros de alta resolução.

Após a obtenção das larguras equivalentes das linhas espectrais e a especificação dos modelos atmosféricos MARCS, os parâmetros atmosféricos — temperatura efetiva, velocidade de microturbulência, gravidade superficial e metalicidade — foram determinados por meio da transferência dos dados para o software principal, AutoTurbo.

O funcionamento do programa baseia-se no cálculo de modelos de atmosfera estelar e na determinação das abundâncias químicas das linhas de Fe I e Fe II. Seu objetivo principal é gerar um modelo atmosférico compatível com os parâmetros de entrada e executar uma rotina automatizada para derivar as abundâncias de ferro, com base nas larguras equivalentes previamente medidas.

Entre os parâmetros atmosféricos, a temperatura efetiva desempenha um papel fundamental na astrofísica estelar, pois permite definir a posição das estrelas no diagrama de Hertzsprung-Russell(HR), independentemente de sua fase evolutiva.

O cálculo da temperatura efetiva é realizado por meio da análise de 92 linhas espectrais de Fe I, com o objetivo de estabelecer o equilíbrio de excitação entre essas linhas. Esse método é especialmente eficaz devido ao grande número de linhas de Fe I presentes nos espectros observados, o que proporciona maior robustez estatística na determinação do parâmetro.

A velocidade de microturbulência é responsável por explicar um alargamento adicional nas linhas espectrais, o qual retarda a saturação das linhas moderadamente intensas e, consequentemente, influencia nas medidas de suas larguras equivalentes. Para a determinação desse parâmetro, é essencial que a abundância de Fe I seja consistente entre linhas fracas, moderadas e intensas. Pois essa condição garante que o modelo atmosférico esteja corretamente ajustado quanto ao efeito da microturbulência, evitando desvios sistemáticos na análise das abundâncias.

A metalicidade é um parâmetro quantitativo que representa a proporção de elementos químicos presentes em uma estrela, com exceção do hidrogênio e do hélio. Em estudos espectroscópicos, ela é frequentemente expressa como $[Fe/H]$, sendo determinada a partir das abundâncias químicas de Fe I. Essa estimativa pode ser obtida por meio de uma regressão linear entre as abundâncias derivadas de diferentes linhas de ferro neutro, considerando suas larguras equivalentes e parâmetros atômicos.

O último parâmetro a ser determinado é a gravidade superficial ($\log g$), obtida por meio do equilíbrio de ionização entre as linhas de Fe I e Fe II. Esse equilíbrio é alcançado quando as abundâncias derivadas de ambos os estados de ionização do ferro são compatíveis, refletindo uma condição física coerente com a estrutura atmosférica da estrela.

Resultados e Discussões

Após a determinação das larguras equivalentes das linhas espectrais e a definição dos modelos atmosféricos MARCS, os parâmetros atmosféricos das estrelas pertencentes ao aglomerado aberto NGC 3680 foram calculados utilizando o software AutoTurbo. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para seis estrelas evoluídas, com destaque para os valores de temperatura efetiva (T_{eff}), gravidade superficial ($\log g$), velocidade de microturbulência (v_{mic}) e metalicidade ($[\text{Fe}/\text{H}]$).

Os valores de T_{eff} variam entre 4500 K e 4809 K, enquanto os de $\log g$ estão entre 2,0 e 2,9 dex, compatíveis com o estágio evolutivo das estrelas e suas posições esperadas no diagrama de Hertzsprung-Russell. O estágio evolutivo dessas estrelas é de gigantes vermelhas. Sabemos disso pelos valores de temperatura (4500–4809 K) e gravidade superficial ($\log g$ entre 2,0 e 2,9), típicos desse estágio. As estrelas são seis membros evoluídos do aglomerado aberto NGC3680, identificadas na Tabela 1 do estudo citado.

A velocidade de microturbulência apresenta valores entre 0,8 e 1,32 km/s, sendo ajustada de modo a garantir consistência nas abundâncias de Fe I entre linhas fracas, moderadas e intensas.

A metalicidade média obtida para o conjunto de estrelas é de aproximadamente $-0,111$ dex, com variações individuais que vão de $-0,225$ a $-0,058$ dex. Esses valores estão em concordância com estudos anteriores sobre o aglomerado NGC 3680, reforçando a confiabilidade dos métodos empregados.

ID | T_{eff} (K) | $\log g$ (dex) | v_{mic} (km/s) | $[\text{Fe}/\text{H}]$ (dex) // 13 | 4698 | 2,78 | 1,30 | $-0,071$ // 34 | 4809 | 2,60 | 0,80 | $-0,225$ // 41 | 4700 | 2,40 | 1,30 | $-0,165$ // 44 | 4500 | 2,00 | 1,20 | $-0,075$ // 53 | 4661 | 2,60 | 1,25 | $-0,075$ // 26 | 4710 | 2,90 | 1,32 | $-0,058$

tabela 01 - Resultados obtidos por meio da síntese espectral e ajuste de modelos atmosféricos MARCS. Inclui os valores individuais de T_{eff} , $\log g$, ξ e $[\text{Fe}/\text{H}]$, permitindo a comparação entre os membros do aglomerado e a avaliação da dispersão interna dos parâmetros físicos.

Parâmetro | Média // T_{eff} (K) | 4680 K // $\log g$ (dex) | 2.55 dex // v_{mic} (km/s) | 1.20 km/s // $[\text{Fe}/\text{H}]$ (dex) | -0.112 dex

tabela 02 - Valores médios de temperatura efetiva (T_{eff}), gravidade superficial ($\log g$), velocidade de microturbulência (ξ) e metalicidade ($[\text{Fe}/\text{H}]$) obtidos a partir da análise espectroscópica das seis estrelas selecionadas. Os dados refletem a homogeneidade química e o estágio evolutivo comum das estrelas dentro do aglomerado.

Conclusão

A análise espectroscópica das estrelas do aglomerado aberto NGC3680 permitiu a determinação aproximada de parâmetros atmosféricos fundamentais, como temperatura efetiva, gravidade superficial, velocidade de microturbulência e metalicidade. A aplicação integrada de ferramentas computacionais — ARES (C++), AutoTurbo (Python) e Turbospectrum (Fortran) — em conjunto com os modelos atmosféricos MARCS, demonstrou a eficácia de métodos automatizados e de alta resolução na caracterização estelar.

Os resultados obtidos reforçam a importância da espectroscopia como instrumento para compreender a evolução química e estrutural de aglomerados abertos, que funcionam como laboratórios naturais da formação estelar na Via Láctea. Além disso, o trabalho contribui para o aprimoramento das técnicas de análise espectral, oferecendo caminhos mais eficientes e confiáveis para futuras investigações em astrofísica estelar. Destaca-se, nesse contexto, a contribuição de Luiz Gabriel Fraga Salvador, colaborador do nosso grupo de pesquisa, cujo trabalho complementa essa abordagem ao integrar ao código AutoTurbo um método automatizado para estimativa das incertezas dos parâmetros físicos estelares.

Referências

Referências:

- 1 Alvarez, R., & Plez, B. 1998, A&A, 330, 1109;
- 2 Canto Martins, B. L. 2007, Tese de Doutorado;
- 3 Gustafsson, B., Edvardsson, B., Eriksson, K., et al. 2008, A&A, 486, 951;
- 4 Sousa, S. G., Santos, N. C., Israelian, G., Mayor, M., & Monteiro, M. J. P. F. G. 2007, A&A, 469, 783.

CÓDIGO: ET0622

AUTOR: JONAS MARTINS DE OLIVEIRA

COAUTOR: RONIELLE PINHEIRO DE QUEIROZ

ORIENTADOR: FRANCISCO PINHEIRO LIMA FILHO

TÍTULO: LIDAR e aerofotogrametria com VANT aplicados ao imageamento de afloramentos carbonáticos análogos a reservatórios na Bacia Potiguar, Quixeré-CE.

Resumo

O relatório apresenta os resultados de um ano de pesquisa que combinou tecnologias LIDAR e aerofotogrametria com drones para gerar modelos digitais de alta precisão. O afloramento de tufas estudado está em Quixeré (CE), na Bacia Potiguar. O objetivo foi produzir modelos virtuais como análogos de reservatórios petrolíferos e aquíferos em rochas carbonáticas do tipo tufa. A metodologia integrou revisão bibliográfica, coletas de campo com Laser Scanner Riegl VZ-1000, drone DJI e posicionamento via GNSS, garantindo precisão milimétrica. Os dados (nuvens de pontos e ortomosaicos) foram processados nos softwares MOVE e Petrel para gerar Modelos Digitais de Afloramentos. O afloramento é composto por tufas micríticas com moldes de fósseis vegetais, estalactites, além de solos carbonáticos e arenitos da Formação Açu. A integração de LIDAR e fotogrametria mostrou-se eficaz, permitindo modelos de alta resolução de todo o afloramento. No modelo, foram identificados padrões de deformação: nas rochas da Formação Açu, falhas compressivas geraram horsts; nas tufas, ocorreram falhas e fraturas associadas a esforços gravitacionais. Conclui-se que a combinação dos modelos obtidos por LIDAR e drones permite representações fidedignas da geometria externa das tufas e de suas estruturas frágeis internas.

Palavras-chave: LIDAR, aerofotogrametria de alta resolução, imageamento 3D

TITLE: LIDAR and UAV-based photogrammetry applied to the imaging of carbonate outcrops analogous to reservoirs in the Potiguar Basin, Quixeré-CE.

Abstract

The report presents the results of one year of research that combined LIDAR technology and aerial photogrammetry with drones to generate high-precision digital models. The studied tufa outcrop is located in Quixeré (CE), within the Potiguar Basin. The objective

was to produce virtual models as analogues of petroleum reservoirs and aquifers in carbonate rocks of the tufa type. The methodology integrated a literature review, field surveys using a Riegl VZ-1000 Laser Scanner, DJI drone, and GNSS positioning, ensuring millimetric accuracy. The data (point clouds and orthomosaics) were processed in MOVE and Petrel software to generate Digital Outcrop Models. The outcrop is composed of micritic tufa with molds of plant fossils, stalactites, as well as carbonate soils and sandstones from the Açu Formation. The integration of LIDAR and photogrammetry proved effective, enabling high-resolution models of the entire outcrop. In the model, deformation patterns were identified: in the rocks of the Açu Formation, compressive faults generated horsts; in the tufas, faults and fractures associated with gravitational stresses occurred. It is concluded that the combination of models obtained through LIDAR and drones allows faithful representations of the external geometry of the tufas and their internal fragile structures.

Keywords: LIDAR, high-resolution aerial photogrammetry, 3D imaging

Introdução

A caracterização de reservatórios petrolíferos e aquíferos por meio do estudo de análogos em afloramentos tem se consolidado como uma abordagem essencial para a indústria de energia e recursos hídricos. O avanço das tecnologias digitais de imageamento 3D, como o LIDAR (Light Detection and Ranging) e a aerofotogrametria de alta resolução realizada com veículos aéreos não tripulados (VANTes), oferece novas perspectivas para a análise de geometrias externas de afloramentos, permitindo modelos mais realistas e precisos. Essas técnicas, associadas a ferramentas topográficas de alta acurácia, possibilitam a criação de Modelos Virtuais de Afloramentos (MVA), que se configuram como bases sólidas para a simulação e interpretação geológica aplicada. No presente estudo, desenvolvido em afloramentos de tufas calcárias localizados no município de Quixeré-CE, inserido na Bacia Potiguar, foram aplicadas essas metodologias com o objetivo de produzir representações digitais detalhadas das feições geológicas observadas. A escolha dessa área se justifica não apenas pela relevância científica dos depósitos carbonáticos como análogos a reservatórios, mas também pela contribuição que sua caracterização virtual pode trazer para o entendimento da heterogeneidade e da geometria de sistemas porosos e permeáveis. Assim, a integração de LIDAR e aerofotogrametria demonstra-se estratégica para o avanço de pesquisas aplicadas em geociências, alinhando-se às demandas tecnológicas da indústria e aos objetivos de inovação e sustentabilidade previstos nas agendas nacionais e internacionais de desenvolvimento científico.

Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida a partir de uma abordagem integrada que combinou levantamento bibliográfico, trabalhos de campo e processamento digital de dados. Inicialmente, foi realizada uma revisão da literatura científica sobre o uso das tecnologias LiDAR e aerofotogrametria de alta resolução aplicadas ao estudo de afloramentos análogos a reservatórios. Esse levantamento bibliográfico fundamentou a definição dos parâmetros técnicos e operacionais a serem adotados no trabalho.

Na etapa de campo, os levantamentos foram conduzidos em afloramentos de tufas calcárias localizados no município de Quixerê-CE, na Bacia Potiguar. Para o imageamento foram utilizados o Laser Scanner Riegl VZ 1000 e um veículo aéreo não tripulado (drone DJI), ambos capazes de gerar nuvens de pontos de alta densidade e ortomosaicos de alta resolução. A coleta dos dados contou com a implantação de pontos de controle topográfico obtidos por meio de receptores de GNSS, assegurando o georreferenciamento e a acurácia métrica dos modelos produzidos.

As nuvens de pontos adquiridas foram posteriormente submetidas a processos de registro e filtragem, integrando os dados obtidos pelas diferentes técnicas. O processamento foi realizado em softwares especializados, como MOVE e Petrel, que permitiram a reconstrução tridimensional detalhada das geometrias externas dos afloramentos. Com base nesses modelos, foram gerados Modelos Digitais de Afloramentos (MDA) que possibilitam a análise quantitativa das feições deposicionais e deformacionais.

Por fim, os resultados digitais foram avaliados quanto à consistência geométrica e aplicabilidade como análogos a sistemas de reservatórios.

Resultados e Discussões

Os dados obtidos permitiram a construção de Modelos Digitais e Virtuais de Afloramentos (MDA e MVA) com alto grau de fidelidade, nos quais foi possível identificar e diferenciar variedades litológicas, estruturas e padrões deposicionais. As principais litologias observadas foram tufas calcárias com folhas e fragmentos de estalactites, tufas com matriz micrítica, além de um nível inferior composto por arenito pertencente à Formação Açu. O emprego de fotomosaicos digitais mostrou-se particularmente eficaz para a determinação dos contatos entre essas litologias, permitindo delimitações mais precisas e de fácil visualização em ambiente virtual. Outro aspecto de relevância é a presença abundante de moldes fósseis de vegetais, ainda em estudo quanto à sua idade. Esses fósseis ocorrem de forma dispersa ou em aglomerados, frequentemente associados a fragmentos de estalactites. A interpretação paleoambiental sugere que folhas foram transportadas por água pluvial para pequenos sumidouros, representando zonas superiores de cavernas, onde se acumularam até o colapso dessas estruturas, conforme discutido por Reyes-Pérez (2003). Essa associação entre fósseis vegetais, fragmentos de espeleotemas e feições cársticas reforça a interpretação de que os depósitos refletem um sistema cárstico bem preservado, sobreposto discordantemente as rochas da Formação Açu.

Do ponto de vista metodológico, a combinação de LIDAR e fotogrametria mostrou-se altamente eficiente para registrar tanto os aspectos geométricos externos quanto as variações litológicas internas dos afloramentos. Enquanto o LIDAR garantiu precisão métrica mesmo em setores com vegetação ou sombra, a fotogrametria complementou a caracterização com riqueza de textura e contraste, permitindo análises litofaciológicas mais detalhadas.

Conclusão

Os resultados alcançados evidenciam a aplicabilidade dos modelos digitais como análogos deformacionais de reservatórios petrolíferos e aquíferos, destacando a heterogeneidade estrutural e a complexidade litológica que caracterizam depósitos carbonáticos. Apesar de limitações pontuais ligadas à cobertura vegetal e à iluminação, a integração dos métodos compensou tais restrições, consolidando a confiabilidade dos produtos obtidos. Em síntese, os dados de Quixeré não apenas reforçam a potencialidade do uso de afloramentos carbonáticos de tufas como análogos de reservatórios, mas também contribuem para ampliar a compreensão de sistemas cársticos em contexto estratigráfico da Bacia Potiguar.

Referências

- ANGELOPOULOU, Elli; WRIGHT JR; JOHN R. Laser Scanner Technology. Technical Reports (CIS), Department of Computer & Information Science University of Pennsylvania, 1999. Disponível em: <http://repository.upenn.edu/cis-reportsw/74> Acesso em: 20 jul 2024.
- BRYANT, Ian; CARR, David; CIRILLI, Peter; DRINKWATER, Nicholas; McCORMICK, David; TILKE, Peter; THURMOND, John. Use of 3D digital analogues as templates in reservoir modelling. *Petroleum Geoscience*, vol 6, pp 195-201, 2000.
- JACOBS, Geoff. Registration and Geo-referencing. *Professional Surveyor Magazine*. Estados Unidos, julho, p 30-37, 2005.
- PRINGLE, J. K.; HOWELL, J. A.; HODGETTS, D.; WESTERMAN, A. R.; HODGSON, D. M. Virtual Outcrop models of petroleum reservoir analogues: a review of the current state-of-the-art. *EAGE, First break volume 24*, march 2006.
- SENSORS & SOFTWARE INC. Ground Penetrating Radar Survey Design. Canadá: 1999.
- SCHUHMACHER, Sara; BÖHM, Jan. Georeferencing of terrestrial laser scanner data for applications in architectural modeling, 2002.
- TOMMASELLI, Antonio Maria Garcia; Um Estudo sobre as Técnicas de Varredura a Laser e Fotogrametria para Levantamentos 3D a curta Distância. *Geodésia Online (UFSC)*. 2004.
- WUTKE, Juliana Dias; CENTENO, Jorge Antonio Silva. Métodos para avaliação da resolução de sistemas de varredura a laser terrestre. *Boletim de Ciências Geodésicas*, v. 13, nO 1, p 151-164, jan-jun, 2007.

CÓDIGO: ET0631

AUTOR: MARYANNA PACHECO SANTOS

ORIENTADOR: ANA CRISTINA FACUNDO DE BRITO PONTES

TÍTULO: BASES DE SCHIFF PARA ELÉTRODOS MODIFICADOS COM O
OBJETIVO DE IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Resumo

As Bases de Schiff constituem uma classe de compostos amplamente estudados devido à sua versatilidade na química de coordenação, sendo caracterizadas pela presença da ligação imina ($C=N$). Neste trabalho, foi sintetizada uma Base de Schiff a partir da reação entre salicilaldeído e quitosana, esta última obtida por desacetilação da quitina. O objetivo foi explorar a capacidade do biopolímero modificado em formar complexos estáveis. O processo de síntese foi conduzido na presença do metal zinco, originando o respectivo complexo metálico. A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia UV-Visível e espectroscopia vibracional no infravermelho, permitindo identificar as bandas associadas à formação da base de Schiff e os deslocamentos atribuídos à coordenação com o metal. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura, confirmando a efetividade da síntese possibilitando a possível aplicação em sistemas eletroquímicos.

Palavras-chave: Bases de Schiff, química de coordenação, sistemas eletroquímicos

TITLE: Bases de Schiff for electrodes with the objective of identifying ascorbic acid

Abstract

The bases of Schiff constitute a class of compounds widely studied due to their versatility in coordination chemistry, being characterized by the presence of an imine bond ($C=N$). In this work, a Schiff base was synthesized from a reaction between a chitin salicylaldehyde. The objective was to explore the capacity of the modified biopolymer to form stable complexes. The synthesis process was concluded in the presence of metallic zinc, originating a respective metallic complex. The characterization of the metals was realized by UV-visible spectroscopy and vibrational infrared spectroscopy, allowing the identification of the bands associated with the

formation of the Schiff base and the displacements attributed to the coordination of the metal. The results were compared to literature data, confirming the effectiveness of the syntheses, enabling a possible application in electrochemical systems.

Keywords: Bases of Schiff, coordination chemistry, electrochemical systems.

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-glicopirranose unidas por ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ 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.; YU, S.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. (2018).

A quitosana é um polímero bastante versátil e capaz de sofrer vários tipos de reações de modificações devido a presença de grupamentos amino e hidroxila na sua estrutura (ZHAO, D.; YU, S.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. (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 (2013); GOMES (2000); GUINESI; CAVALHEIRO (2006); HASSAN (2013); SHI (2013); WANG (2012).

As BS 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 (BARBOSA (2019); FERREIRA; MOERSCHBACHER; CARVALHEIRO (2019); DE ARAUJO (2017); e propriedades eletroquímicas (SISOLÁKOVÁ (2011); SAGHAFAROUSH; HASANZADEH; SHADJOU (2020); PONTES (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 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 (BARBOSA, CAVALHEIRO (2019) / ARAÚJO (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 et al 2023).

A vitamina C, ácido ascórbico (AA), é essencial para seres humanos, uma vez que age como antioxidante, auxiliando na eliminação dos radicais livres e protegendo-as de danos causados pelos oxidantes (FENSKE NA (1986). Mas se engana quem acha que esta é a única função deste composto no nosso organismo, uma vez que atua na prevenção e tratamento de diversas patologias, uma vez que está relacionado ao aumento da concentração de glóbulos brancos e imunoglobulinas no sangue, a regulação da síntese do colesterol, manutenção de ferro no estado ferroso e proteção do organismo contra o desenvolvimento de câncer(MANELA-AZULAY, M.; et al 2003)./ BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P (2006). Geralmente as concentrações de AA no organismo são determinadas por métodos enzimáticos, métodos cromatográficos com detecção fluorimétrica, titulação e métodos espectrofotométricos, por exemplo. Entretanto estes métodos possuem vantagens e desvantagens que precisam ser avaliadas, uma vez que a baixa concentração do AA e a diversas formas químicas em diferentes condições dificultam ainda mais sua análise, aliado ao elevado custo.

Assim, diante desta problemática existente, o presente trabalho objetiva desenvolver um novo material, base de Schiff obtida através da quitosana com metais como manganês, zinco e níquel, visando a obtenção de um sensor eletroquímico possível de identificar e quantificar o AA em baixas concentrações.

Metodologia

Os reagentes utilizados na síntese e na reação de coordenação da base com o metal estão listados na tabela abaixo.

Figura 1 - tabela 1 de reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

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 (2011) 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, 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 salicilaldeído 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.(JAGADISH, R. S et al 2012) Seu rendimento foi de 68%.

2.3-Procedimento de Síntese do Complexo base de schiff e seus metais(BS-M)

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 (Zn, Ni e Mn). 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-Mn foi de 69%, para a BS-Ni de 68%.

2.4 - Equipamentos

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 de absorção no infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro da Agilent technologies modelo cry 630 FTIR. os espectros foram registrados em transmitância, utilizando uma faixa espectral de 400 a 4.000cm⁻¹.

Resultados e Discussões

3.1- Caracterização da base de Schiff (BS) e do complexo da base de Schiff (BS-Zn/ BS-Ni/ BS-Mn) por espectroscopia na região do Uv-Visível.

A solubilidade da base de Schiff (BS) dos compostos de coordenação (BS-Ni), (BS-Zn) e (BS-Mn) formado foram testados em diferentes solventes e os resultados apresentados na Tabela 1. 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.

A caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis foi realizada em tampão pH 5,5 e em dimetilsulfóxido (DMSO). A Figura 3 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 $\pi\text{-}\pi^*$ da ligação imínica (KIANFAR, et al 2010).

A Figura 4 traz um comparativo dos espectros de UV-Visível em DMSO para BS-Zn. A mudança do perfil do espectro indica que ocorreu a modificação da quitosana, com um deslocamento da banda relacionada a formação da ligação C=N para menor comprimento de onda (371 nm). Neste solvente não foi possível identificar as bandas de transição d-d para os metais.

Figura 4 - Sobreposição de espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO para a base de schiff (preto) e complexo BS-Zn (azul).

Devido à baixa solubilidade dos outros complexos formados não foi possível a realização do espectro em DMSO, sendo realizado em outro solvente. A Figura 5 mostra do espectro eletrônico das amostras em tampão fosfato pH 5,5, 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. Também não foi possível identificar a banda de transição d-d para todos os compostos de coordenação.

Figura 5 - Espectroscopia na região do UV-Visível em solução tampão fosfato pH 5,5 para os metais BS-Ni (preto), BS-Zn (Azul) e Mn BS-(Lilás).

3.2- Caracterização da base de Schiff (BS) e do complexo da base de Schiff (BS-Zn/BS-Ni/ BS-Mn) por 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 (líquido puro, em pastilha de KBr) 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} .

Figura 6 - Espectro vibracional do salicilaldeído na região de 4000 a 400 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 al 2017), 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($\text{C}=\text{N}$) em 1.635 cm^{-1} característica da formação da sua formação e o do anel do aldeído em 1.591 cm^{-1} (PARAJÓN-COSTA, B.S, et al 2010). 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 ($\text{C}=\text{O}$) e ($\text{C}-\text{C}$) , respectivamente (Pavia, et al 2013) .

Figura 7-Sobreposição da quitosana (Vermelho) e base de Schiff (preto).

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.

Figura 8- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa).

Com o objetivo de melhor caracterizar as bandas, o espectro da base Schiff com os metais foi analisado na região de 2.000 a 500 cm^{-1} (Figura 9).

Figura 9- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa) numa região de 2000 a 500 cm^{-1} .

É possível observar a presença de bandas do salicilaldeído e da quitosana tanto na base de Schiff quanto nos compostos formados, Tabela 3, 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($\text{C}=\text{N}$), apresenta diferentes valores a depender do metal coordenado, tendo o efeito mais pronunciado quando coordenado ao zinco. Isso ocorre porque, ao coordenar-se ao zinco, o par de elétrons do nitrogênio é parcialmente compartilhado com o metal, o que reduz a densidade eletrônica da ligação $\text{C}=\text{N}$ e enfraquece essa ligação. Como consequência, a energia necessária para a vibração dessa ligação diminui, resultando em uma menor frequência no espectro de infravermelho.

Figura 9- tabela 3 modos vibracionais fundamentais dos espectros vibracionais dos compostos de QP, BS e BS-Mn, Bs-Zn e BS-Ni

Conclusão

Os resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia na Região do UV-Vis e Infravermelho indicam que ocorreu a formação de novos compostos, originados através da síntese da Base de Schiff derivada de quitosana e salicilaldeído, bem como a complexação com os metais Zn, Mn e Ni. São necessários a realização de algumas outras técnicas de caracterização para confirmação como Análise Térmica, Microscopia Eletrônica e Difratomia de Raios X (DRX), além dos testes eletroquímicos para sua possível utilização para detector de ácido ascórbico. Essas etapas da pesquisa estão em andamento.

Referências

- 1-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.
- 2-ARAÚJO, ELIENE LEANDRO. Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan. *71 International Journal of Biological Macromolecules*, v. 95, p. 168-176, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016316476>. Acesso em: 26 nov. 2019
- 3-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
- 4-BARBOSA, H. F. G.; ATJIOUI, M.; LEÃO, A.; MOERSCHBACHER, B. M.; CARVALHEIRO, E. T. G. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. *int. J. Biol. Macromol.*, V. 145, p. 417-427, 2020.
- 5-BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação com a prática de atividade física e antioxidantes. *Química Nova*, São Paulo, V. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.
- 6-CLARKE, R. M.; HERASYMCHUK, K.; STORR, T. Electronic structure elucidation in oxidized metal-salen complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 352, p. 67-82, 2017.
- 7-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.
- 8-DAVID, J. P. *Química Nova*, São Paulo, V. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.

- 9-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.
- 10-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.
- 11-FENSKE NA, and CW Lober, Structural and functional changes of normal aging skin. *J Am Acad Dermatol*, 1986;15(4 Pt1):571-85.
- 12-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.
- 13-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.
- 14-GONZÁLE-BARÓ, A.C.; FRANCA, C.A.; TORRE, M.H.; PARAJÓN-COSTA, B.S.;*Polyhedron* 2010, 29, 959.
- 15-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.
- 16-JAGADISH, R. S.; DIVYASHREE, K. N.; VISWANATH, P.; RAJ, B.; *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 110.
- 17-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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142510002994>. Acesso em: 20 de agosto de 2025.
- 18-LIMA,D; ANDRADE PESSÔA,C; WOHLRATH, K; MARCOLINO-JUNIOR, L.H; BERGAMINI, M.F. feasible and efficient voltammetric sensor based on electropolymerized L-arginine for the detection of L-tryptophan. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1 out. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142510002994>. Acesso em: 20 de agosto de 2025.
- 19-MANDARIM-DE- LACERDA, C.; PEREZ, M. de A.; CUZZI, J. T.; MANELA-AZULAY, M. BARREIRAS. *An. Bras. Dermatol*, Rio de Janeiro, V. 78, n. 3, p. 265-274, 2003.
- 20-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.
- 21-RANI, V. Sheela Violet et al. Synthesis, Characterization of Cu (II) Schiff base complexes: Optical and Magnetic Studies. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, p. 8784-

8788, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317332972>. Acesso em: 21 out. 2019.

22-SISOLÁKOVÁ, L.; HOVANCOVÁ, J.; OMINÁKOVÁ, R.; OMINÁK, A.; TINKOVÁ, L.; TRISÍKOVÁ, I.; FARKA, Z.; PASTRUCHA, M.; RADONÁK, J. Electrochemical properties of Schiff base complexes. *J. Electroanal. Chem.*, V. 860, p. 202. 2011.

23-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.

24- SAGHAFAROUSH, L.; HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; KHALILZADEH, B. Schiff base modified electrodes for electrochemical sensing. *Electrochim. Acta*, V. 56, p. 1051-1057, 2011.

25-SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P.; *Polimeros* 1998, 8, 63.

26-TOMITA, I. N.; A. MANZOLI, F. L.; YAMANAKA F.; YAMANAKA H. Amperometric biosensor for ascorbic acid. *Eclética Química* 2005, 30, 37.

27-THANDAPANI, G.; PRASAD, P. S.; SUDHA, P, N.; SUKUMARAN, A.; *Int. J. Biol.*

Macromol. 2017, 104, 1794.

28-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.

29-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

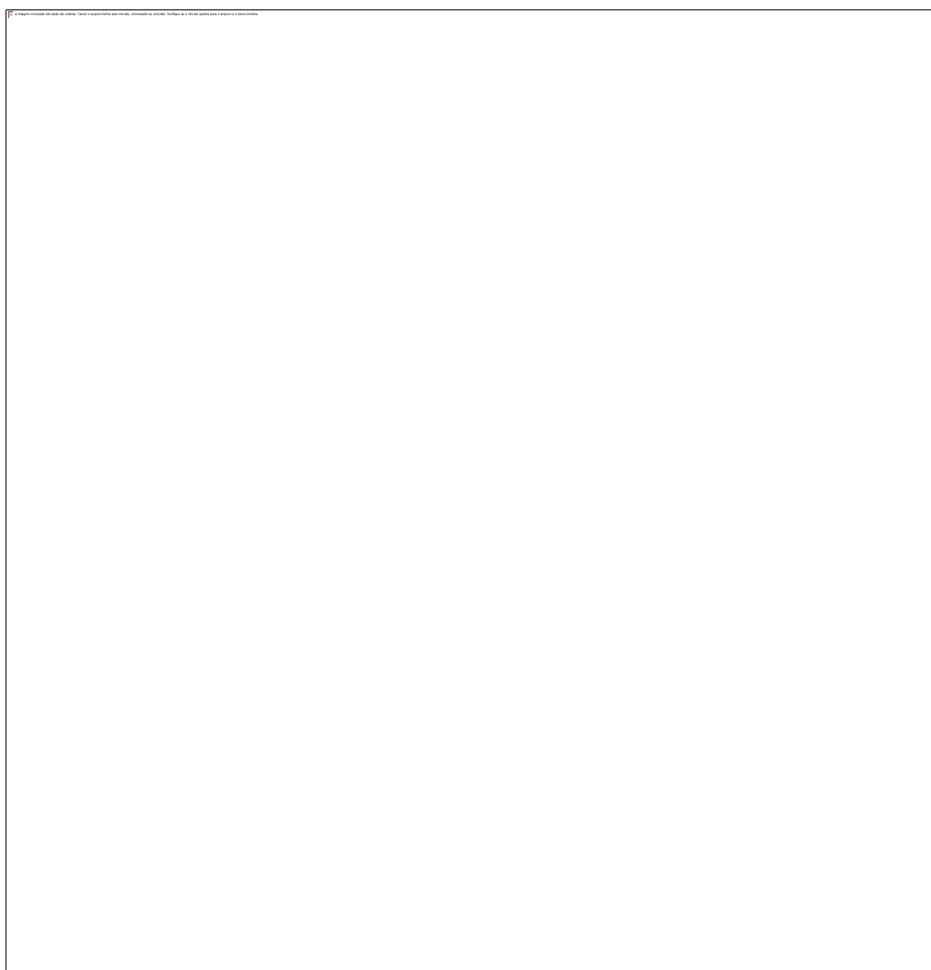


Figura 1 - tabela 1 de reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

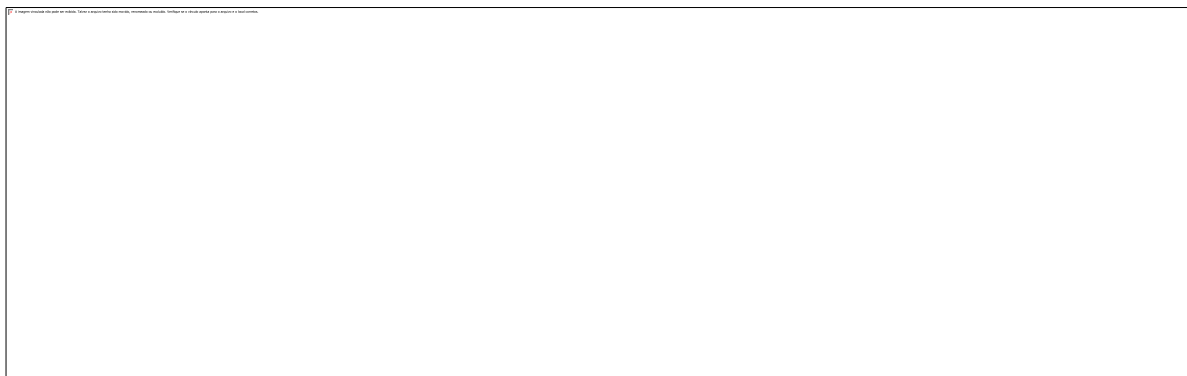


Figura 2 - tabela 2 de solubilidade dos compostos em diferentes solventes

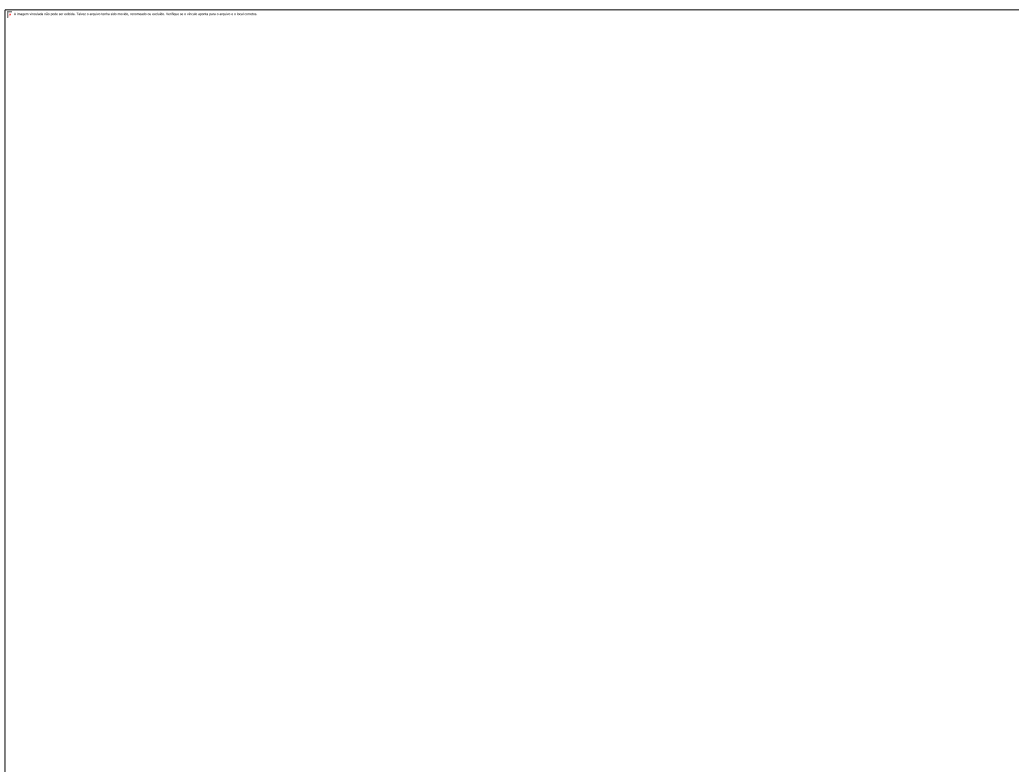


Figura 3-Espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO do ligante salicilaldeído (vermelho) e da base de Schiff (preto)

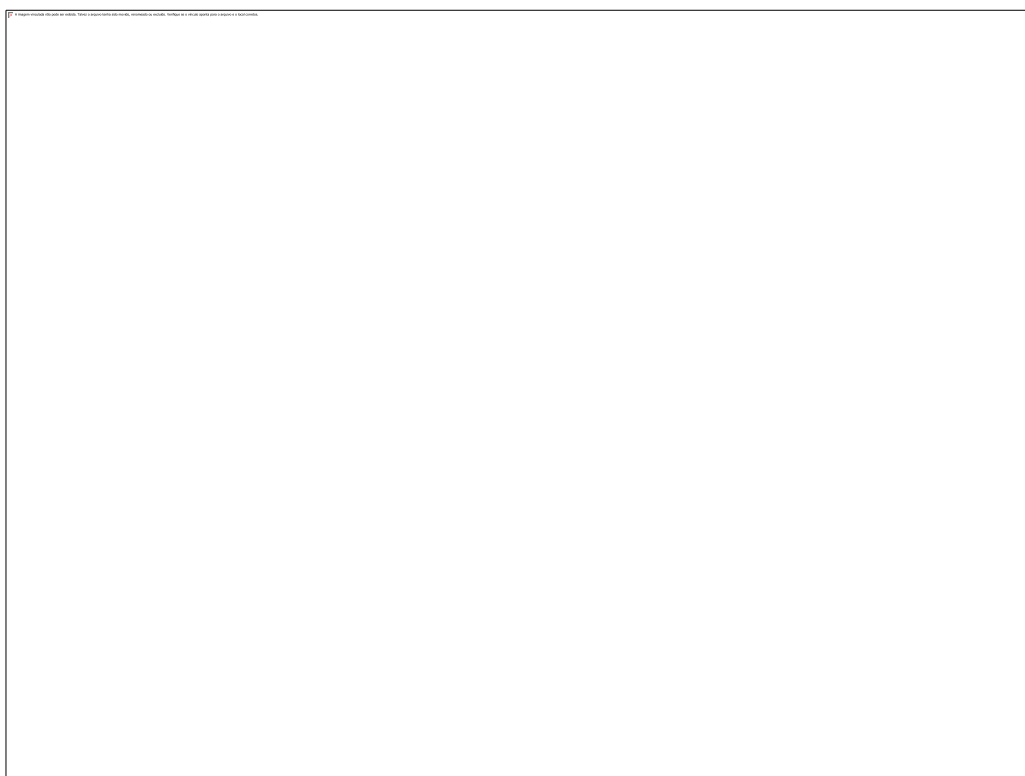


Figura 4 - Sobreposição de espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO para a base de schiff (preto) e complexo BS-Zn (azul).

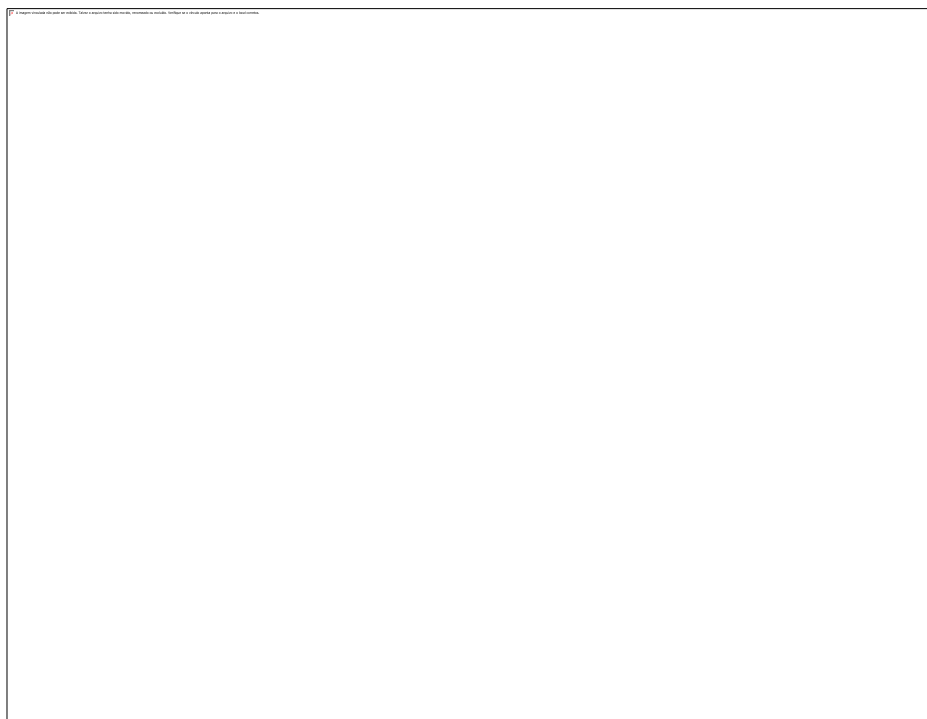


Figura 5 - Espectroscopia na região do UV-Visível em solução tampão fosfato pH 5,5 para os metais BS-Ni (preto), BS-Zn (Azul) e Mn BS-(Lilás).

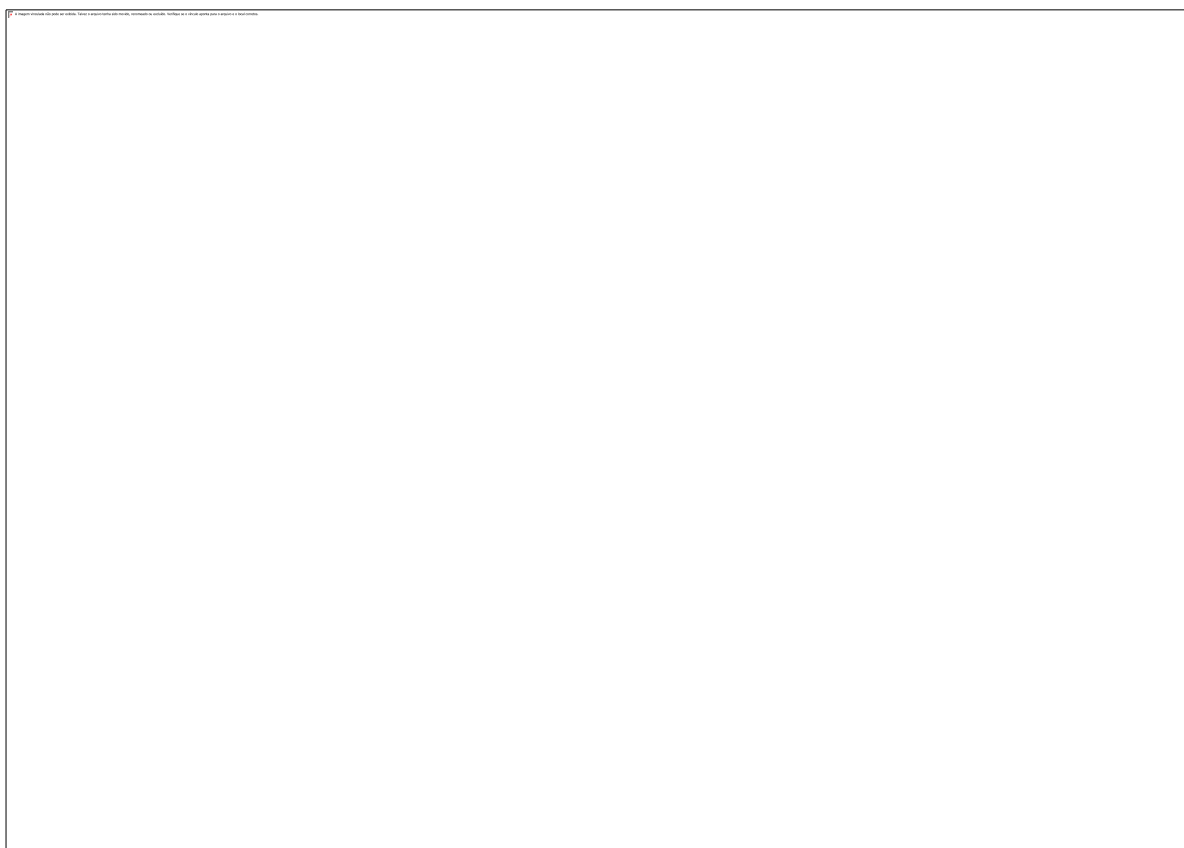


Figura 6 - Espectro vibracional do salicilaldeído na região de 4000 a 400 cm⁻¹

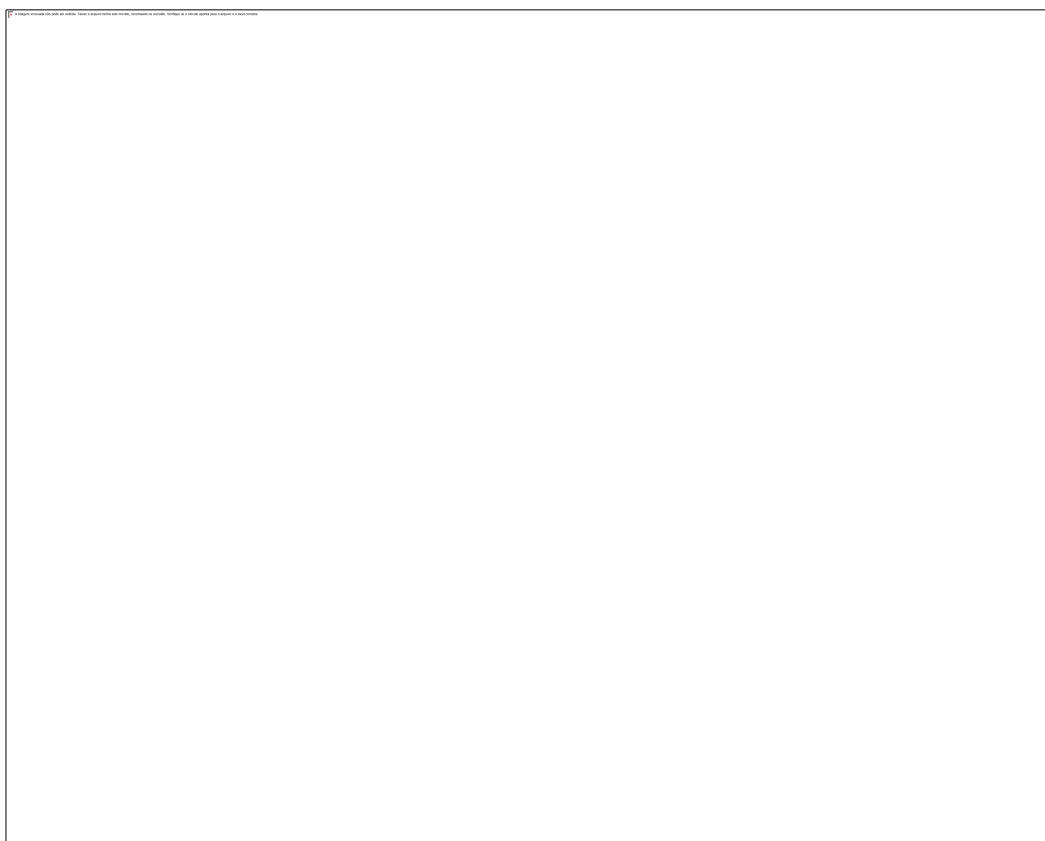


Figura 7-Sobreposição da quitosana (Vermelho) e base de Schiff (preto).

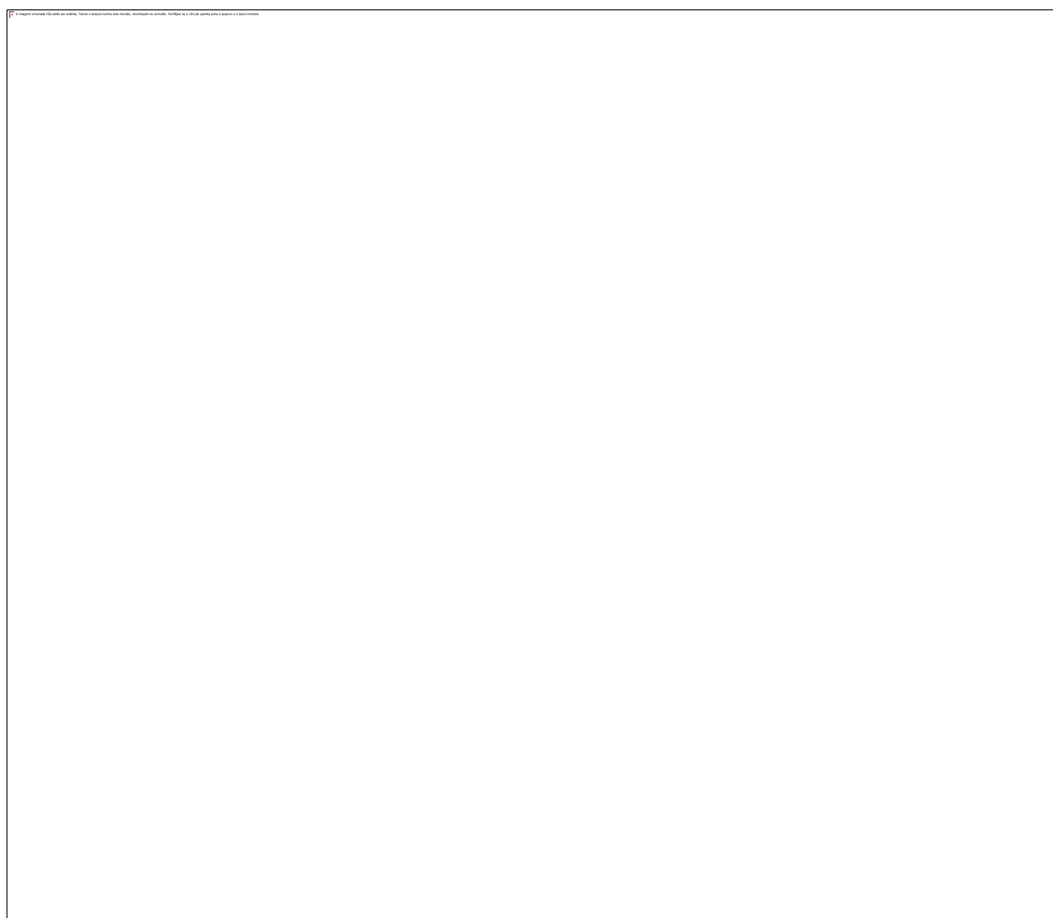


Figura 8- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa).

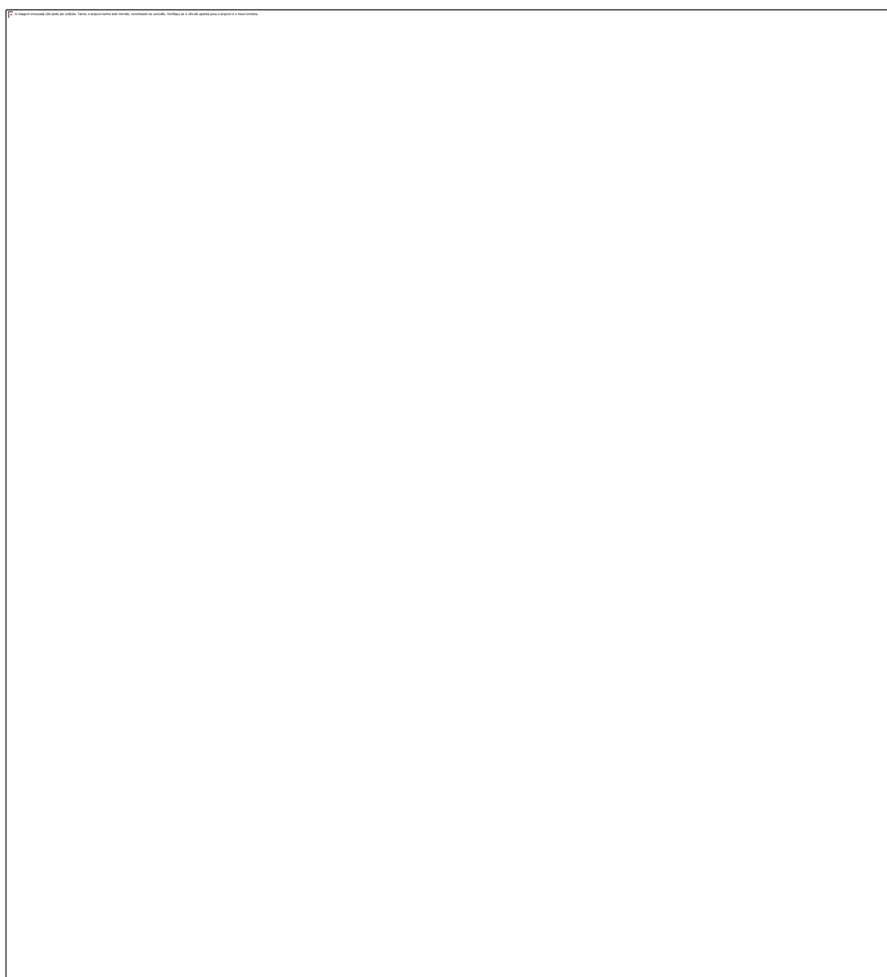


Figura 9- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa) numa região de 2000 a 500 cm^{-1} .

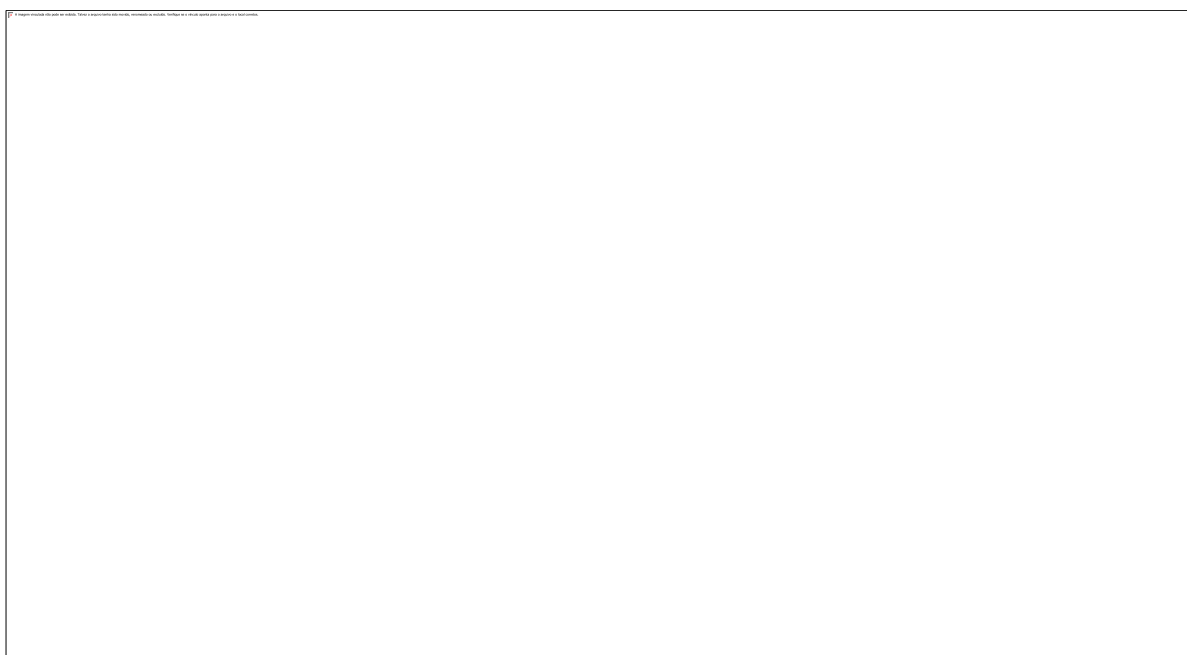


Figura 10- tabela 3 modos vibracionais fundamentais dos espectros vibracionais dos compostos de QP, BS e BS-Mn, Bs-Zn e BS-Ni

CÓDIGO: ET0678

AUTOR: LORENA BEATRIZ FERREIRA CRUZ DA COSTA

ORIENTADOR: EDIMILSON FÉLIX DA SILVA

TÍTULO: Efeitos Termoelétricos em nanoestruturas magnéticas híbridas

Resumo

A caloritrônica de spin investiga os processos de conversão entre energia térmica e correntes de spin em materiais magnéticos nanoestruturados. Dentre os fenômenos mais relevantes nesta área, o efeito Seebeck de spin longitudinal (LSSE) se destaca como um mecanismo eficiente para a geração e o controle de correntes de spin, atraindo significativo interesse científico. Este efeito é observado em heteroestruturas do tipo ferromagneto (FM)/metal não magnético (NM), nas quais um gradiente de temperatura aplicado ao longo da interface gera uma corrente de spin. Esta corrente é então convertida em uma tensão elétrica detectável no metal NM através do efeito Hall de spin inverso (ISHE). O presente estudo tem como objetivo analisar a eficiência de conversão de spin em carga via LSSE em nanoestruturas híbridas compostas por ferromagnetos isolantes, como a granada de ferro e ítrio ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - YIG), e metais magnéticos, a exemplo das ligas NiFe e CoFeB. A partir da análise de resultados experimentais, foi possível determinar os coeficientes Seebeck de spin associados a essas bicamadas, cujos valores foram então confrontados com aqueles previamente reportados na literatura especializada. Em síntese, a pesquisa contribui para o avanço do conhecimento fundamental no campo, além de abrir perspectivas para o aprimoramento de dispositivos termoelétricos de última geração.

Palavras-chave: Spintrônica, Efeito Seebeck de Spin, corrente de spin, YIG.

TITLE: Thermoelectric Effects in Hybrid Magnetic Nanostructures

Abstract

Spin caloritronics is a field dedicated to investigating the interconversion processes between heat, charge, and spin currents in magnetic nanostructures. Among the most prominent phenomena in this area, the longitudinal spin Seebeck effect (LSSE) stands out as a highly efficient mechanism for generating and manipulating spin currents, and has consequently been the subject of intense theoretical and experimental research. The LSSE manifests in ferromagnet (FM)/non-magnetic metal (NM) bilayer structures, where an applied temperature gradient generates a spin current at the interface. This

spin current is injected into the NM layer and is then converted into a measurable electric voltage via the inverse spin Hall effect (ISHE). This work focuses on analyzing the conversion efficiency of spin currents into charge currents through the LSSE in hybrid nanostructures that integrate insulating ferromagnetic materials, such as $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), and ferromagnetic metals, including NiFe and CoFeB. From experimental data, we estimated the spin Seebeck coefficients for the bilayers and compared them with values reported in the scientific literature. In summary, this research on the spin Seebeck effect in hybrid magnetic nanostructures is highly relevant as it not only provides a novel scheme for spin current generation but also paves the way for developing strategies to enhance existing thermoelectric devices.

Keywords: Spintronics, Spin Seebeck Effect, spin current, YIG.

Introdução

O interesse por fenômenos que integram propriedades térmicas e spintrônicas tem crescido significativamente no campo do magnetismo, impulsionado por avanços recentes. Este interesse é particularmente direcionado à geração de correntes de spin em materiais magnéticos. A spintrônica, que utiliza o grau de liberdade de spin do elétron além de sua carga, investiga justamente esses mecanismos de geração, com o objetivo de aprimorar o desempenho de dispositivos termoeletrônicos. Dentre os fenômenos mais representativos nesta interface, encontra-se o efeito Seebeck de spin (SSE). O SSE se manifesta em heteroestruturas do tipo ferromagneto (FM)/metal não magnético (NM), conforme ilustrado na Figura 1. Neste fenômeno, um gradiente de temperatura promove a geração e injeção de uma corrente de spin a partir do FM para o NM. Subsequentemente, esta corrente de spin é transformada em uma tensão elétrica detectável no metal NM através do efeito Hall de spin inverso (ISHE). Reconhecido como uma das abordagens mais eficientes para gerar e controlar correntes de spin desde sua descoberta, o SSE continua a ser alvo de intensa investigação tanto teórica quanto experimental. Uma vantagem crucial do SSE sobre os efeitos termoeletrônicos convencionais reside no controle independente das condutividades elétrica e térmica.

Isto é possível porque a tensão elétrica é induzida no plano da bicamada FM/NM, enquanto o gradiente de temperatura é aplicado na direção perpendicular a este plano. Dentre as configurações do SSE, o efeito Seebeck de spin longitudinal (LSSE, Figura 2) se destaca. Neste arranjo, uma corrente de spin é gerada paralelamente à direção do gradiente de temperatura aplicado em uma bicamada constituída por um isolante ferromagnético (FMI) – como a granada de ítrio e ferro (YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) – e uma camada de metal não magnético (NM) que apresenta forte acoplamento spin-órbita (ex.: Pt, Ta, W) ou mesmo um metal ferromagnético. É comum que o material magnético nas estruturas de LSSE seja um isolante. Contudo, quando um ferromagneto condutor (FM) é utilizado na bicamada, um outro efeito passa a contribuir para o sinal elétrico medido: o efeito Nernst anômalo (ANE). O ANE gera uma tensão elétrica no próprio FM na presença de um gradiente de temperatura perpendicular ao plano. Como as assinaturas experimentais do LSSE e do ANE podem ser semelhantes sob certas configurações de medida, a resposta termoeletrônica final em estruturas FM/NM é frequentemente

resultante da interação desses dois mecanismos. Esta interação entre efeitos não apenas possibilita explorar uma diversidade maior de materiais magnéticos com anisotropias variadas, mas também evidencia o papel crucial das interfaces e da camada NM na conversão de energia. O presente trabalho tem como foco examinar a eficiência dessa conversão em nanoestruturas híbridas que integram materiais ferromagnéticos isolantes e metais ferromagnéticos, buscando contribuir para o desenvolvimento contínuo da caloritrônica de spin.

Metodologia

Metodologia:

Preparação das nanoestruturas:

Todas as amostras foram produzidas na forma de filmes finos integralmente no Laboratório de Preparação de Nanoestruturas do Departamento de Física da UFRN. Primeiramente, os filmes finos de YIG (Yttrium Iron Garnet), com fórmula química $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, foram crescidos com espessura de 50 nm por RF magnetron sputtering sobre substrato de $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (GGG) monocristalino com orientação ao longo do plano (111). Após a deposição do filme fino de YIG, um tratamento térmico sob um fluxo constante de O_2 e em pressão ambiente foi realizado. Após essa etapa o filme é resfriado a uma taxa lenta de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Após esse processo, os filmes de YIG são levados novamente para a câmara de sputtering para depositar as próximas camadas dos materiais escolhidos.

Caracterização magnética:

A caracterização magnética das amostras foi obtida através de curvas de magnetização usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). O equipamento utilizado é um VSM LakeShore, modelo 7404, com campo máximo de 17,0 kOe. As curvas de magnetização possibilitam inferir a fase magnética dos materiais depositados além de algumas propriedades intrínsecas destes como por exemplo a anisotropia magnética das amostras.

Neste caso, o sistema é previamente calibrado usando uma amostra de Ni pura e, após a aferição da massa de cada amostra, é possível medir a magnetização em emu/g.

O funcionamento do VSM é baseado na lei de indução de Faraday. Quando um fluxo magnético varia com o tempo, uma corrente elétrica, em uma bobina próxima, é induzida devido a força eletromotriz que o fluxo variável produz. Inicialmente, a amostra é posicionada na extremidade de uma haste e conectada a um sistema vibrante. À medida que a amostra oscila, o momento de dipolo magnético cria um campo magnético que muda em função do tempo. O campo magnético alternado induz um campo elétrico nas bobinas de captação do VSM. Estas bobinas permitem a

maximização do sinal induzido e a redução do ruído para obter um campo magnético mais uniforme.

Caracterização Termoelétrica:

As medidas do efeito Seebeck de spin foram realizadas na configuração longitudinal. Para essas medidas foi utilizado um sistema home-made composto por:

Fonte de calor (Peltier), com dimensões $4 \times 4 \text{ mm}^2$, que é menor que a superfície da amostra, para esquentar ou resfriar a camada metálica. Aplica-se uma corrente em um sistema de dois semicondutores, e ao aplicar a corrente elétrica, é gerado um calor que faz com que as cargas elétricas se movimentam. Ou seja, um lado recebe mais calor, e outro perde (Aquece e resfria). O Peltier fica em contato direto com a superfície da camada não metálica, enquanto o substrato está em contato térmico com o dissipador de calor que é um bloco de cobre. nesse processo de caracterização, teremos o chamado “Efeito Peltier” que produz um gradiente de temperatura nos materiais analisados, quando são submetidos a uma tensão elétrica num circuito fechado.

Eletroímã para geração do campo magnético, aplicado ao plano da amostra que é medido por um gaussímetro. O campo magnético é aplicado no plano da amostra e sua orientação pode ser variada angularmente de 0° e 360° .

A diferença de temperatura através da amostra é verificada por termopares em contato térmico com a superfície superior e inferior da amostra. Finalmente a detecção das voltagens são obtidas usando um nanovoltímetro e contatos elétricos (que utilizamos pasta térmica e tinta prata para melhoria da condutividade) de Ag posicionadas sobre a amostra com a separação de 5 mm.

Vale destacar que todos os equipamentos utilizados neste trabalho estão disponíveis no Laboratório de Materiais Magnéticos e Semicondutores do Departamento de Física - UFRN.

Resultados e Discussões

O presente trabalho teve como objetivo central investigar a eficiência de conversão entre correntes de carga e de spin em nanoestruturas híbridas. Para tal, uma série de medições termoelétricas foram realizadas com o intuito de identificar e caracterizar as contribuições do efeito Seebeck de spin longitudinal (LSSE) e do efeito Nernst anômalo (ANE). O protocolo experimental consistiu na aplicação de três valores distintos de corrente elétrica (400 mA, 500 mA e 600 mA) a uma voltagem fixa de 4 V. Para cada corrente, as medições foram efetuadas variando-se o ângulo em incrementos de 45° , partindo de 0° . Após a conclusão desta etapa sob aquecimento, a polaridade foi invertida para estabelecer um gradiente de temperatura de resfriamento, e todo o procedimento com as mesmas correntes, ângulos e voltagem foi repetido. O sistema em estudo foi uma nanoestrutura multicamada do tipo YIG (50 nm)/Cu(t)/Py(25 nm)/Pt(5

nm), na qual a espessura t da camada de cobre foi variada entre 0, 3, 5, 7 e 10 nm. Nesta configuração, o YIG (granada de ítrio e ferro), um isolante ferromagnético, atua como fonte injetora de corrente de spin. A camada de cobre (Cu), um metal não magnético, serve como uma barreira de desacoplamento, cuja função primária é suprimir o acoplamento magnético direto entre o YIG e o Permalloy (Py). Por fim, a camada de platina (Pt), também um metal não magnético, é essencial para a detecção da corrente de spin devido ao seu forte acoplamento spin-órbita, que permite a conversão em tensão elétrica via efeito Hall de spin inverso (ISHE). Em contraste com relatos da literatura, onde a distinção entre LSSE e ANE é frequentemente clara especialmente na ausência de uma camada de desacoplamento, os resultados aqui obtidos apresentaram particularidades. Para as amostras com espessuras de Cu de 7 nm e 10 nm, nenhum sinal termoeletrônico significativo foi observado. De modo notável, o sinal característico do ANE também não foi detectado na ausência total da camada de Cu ($t = 0$ nm). Em contrapartida, sinais termoeletrônicos robustos foram mensurados para as respostas com camadas de Cu de 3 nm e 5 nm, tanto sob condições de aquecimento quanto de resfriamento.

No entanto, para essas amostras, não foi possível distinguir de forma clara as contribuições individuais do LSSE e do ANE, resultando em um sinal termoeletrônico combinado predominantemente de natureza Seebeck. Os dados obtidos foram processados e analisados utilizando o software Origin 8.5. Os gráficos resultantes apresentam uma análise comparativa das amostras com Cu(3 nm) e Cu(5 nm), incluindo:

Medidas de magnetização realizadas em um VSM (Vibrating Sample Magnetometer) com o campo magnético aplicado no plano da amostra, nos ângulos de 0° e 90° .

Medidas termoeletrônicas realizadas a 0° para três diferentes gradientes de temperatura em regime de aquecimento (16 K e 12 K e -4 K).

Caracterização Magnética (VSM):

A Figura 4 exibe a curva de magnetização para a amostra de YIG (50 nm)/Cu(t)/Py(25 nm)/Pt(5 nm), onde t denota a espessura variável da camada de cobre. O comportamento magnético dessa estrutura multicamada é influenciado por fatores como a espessura individual das camadas, as propriedades magnéticas intrínsecas de cada material e a natureza do acoplamento magnético na interface entre elas. As medidas realizadas por VSM permitem identificar a direção de fácil magnetização (eixo fácil) e a direção de difícil magnetização (eixo duro) do filme. O eixo fácil é caracterizado por uma saturação magnética mais rápida e que ocorre sob a aplicação de campos magnéticos mais baixos, indicando uma menor energia necessária para alinhar os momentos magnéticos. Por outro lado, o eixo duro requer a aplicação de campos significativamente mais intensos para atingir a saturação, refletindo uma maior energia de anisotropia. A análise dessa anisotropia magnética a dependência direcional das propriedades magnéticas é fundamental para a compreensão do material. O YIG é um ferromagneto isolante cujo eixo fácil de magnetização está preferencialmente alinhado ao longo da direção cristalográfica [111] em sua estrutura cúbica.

Em filmes finos de 50 nm, a manifestação deste eixo fácil pode ser afetada pela morfologia e orientação do cristal. Já o Permalloy (Py) é um material magnético mole, exibindo baixa coercividade e alta permeabilidade magnética. Em filmes ultrafinos (25 nm), a direção do eixo fácil do Py é sensível a contribuições anisotrópicas induzidas durante o processo de fabricação. A caracterização magnética serve como etapa crucial para verificar a qualidade cristalográfica e estrutural das amostras, sendo um pré-requisito para a interpretação de demais análises. Os resultados apresentados nas Figuras 4 e 5 indicam uma resposta magnética isotrópica dentro do plano do filme, um forte indício da alta qualidade cristalográfica e homogeneidade do sistema depositado.

Caracterização Termoelétrica:

As Figuras 6 e 7 apresentam a variação da tensão Seebeck em função do campo magnético aplicado para as amostras YIG/Cu(3 nm)/Py/Pt e YIG/Cu(5 nm)/Py/Pt, sob diferentes gradientes de temperatura e campo magnético aplicado, enquanto a figura 8 apresenta a inversão da direção do gráfico quando mudamos polaridade, que no caso é o resfriamento.

A aplicação de um gradiente de temperatura ao isolante magnético YIG induz a difusão de magnons térmicos um fluxo de quasipartículas que carregam energia e momento angular de spin. Este processo gera uma corrente de spin no interior do YIG, a qual é subsequentemente injetada através da interface para as camadas metálicas adjacentes. Conforme descrito na literatura, a densidade dessa corrente de spin (Eq. 1) é função de parâmetros como a espessura do filme magnético, a temperatura, a intensidade do campo magnético externo, um parâmetro dependente da espessura do YIG e, crucialmente, da condutância de mistura de spin (Eq. 2). Esta última grandeza quantifica a eficiência com que a corrente de spin é transmitida através da interface entre os materiais. A expressão fundamental para o efeito Seebeck de spin (SSE, Eq. 3) revela que a tensão termoelétrica resultante (V_{SSE} , Eq. 4) é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura aplicado (ΔT). Esta relação linear é corroborada pelos dados experimentais, que mostram uma clara atenuação de V_{SSE} conforme ΔT é reduzido.

As Figuras 6 e 7 permitem uma comparação direta do sinal termoelétrico para as duas amostras (Cu(3 nm) e Cu(5 nm)) sob condições idênticas de temperatura, campo magnético e orientação angular. Por sua vez, a Figura 8 demonstra a inversão do sinal de V_{SSE} quando a polaridade do gradiente térmico é invertida (ou seja, na transição do regime de aquecimento para o de resfriamento), um comportamento esperado para efeitos puramente termoelétricos. A análise dos gráficos evidencia duas tendências principais:

A magnitude do sinal termoelétrico é proporcional à magnitude do gradiente de temperatura aplicado.

O aumento da espessura da camada de cobre (Cu) está associado a uma redução na amplitude do sinal de tensão detectado.

Além disso, a morfologia das curvas caracterizada por sinais de baixa amplitude e histerese magnética pouco pronunciada sugere que a resposta termoelétrica medida é predominantemente governada pelo efeito Seebeck. Por fim, a Figura 9 corrobora

quantitativamente a influência da espessura do Cu na tensão termoelétrica. O gráfico de V_{SSE} em função de ΔT , obtido sob um campo magnético fixo de +0,7 kOe e para os ângulos 0° e 180° , confirma que a tensão diminui consistentemente com o aumento da espessura da camada de cobre, validando a tendência observada qualitativamente nas figuras anteriores.

Conclusão

Este trabalho teve como objetivo principal investigar a eficiência de conversão entre correntes de carga e de spin em nanoestruturas híbridas, com base no estudo combinado do efeito Seebeck de spin (SSE) e do efeito Nernst anômalo (ANE). Os resultados demonstram que a magnitude do sinal termoelétrico está diretamente relacionada à espessura da camada de cobre, com os maiores valores de tensão sendo observados para as espessuras mais finas.

Um aspecto relevante observado nas análises foi a baixa contribuição gráfica do ANE, evidenciada pela histerese magnética pouco pronunciada e pela ausência de assimetrias características no sinal. Apesar da presença do Permalloy (Py) material que tipicamente exibe uma forte assinatura do ANE, as tensões medidas foram de baixa amplitude. Este comportamento indica a predominância do efeito Seebeck de spin (SSE) sobre o ANE na resposta termoelétrica global do sistema.

Em síntese, embora os coeficientes termoelétricos obtidos não tenham atingido valores elevados, os resultados revelam um potencial promissor para a conversão de spin em carga e destacam claramente a influência da espessura da camada de Cu na modulação da tensão detectada. Esta investigação sobre o efeito Seebeck de spin em nanoestruturas magnéticas híbridas é de significativa relevância, uma vez que não apenas contribui para o entendimento fundamental dos mecanismos de geração de correntes de spin, mas também oferece insights valiosos para o projeto e a otimização de dispositivos termoelétricos de nova geração.

Referências

Referências:

- [1] Gerrit EW Bauer, Eiji Saitoh, and Bart J Van Wees. Spin caloritronics. *Nature materials*, 11(5):391–399, 2012.
- [2] K-I Uchida, S Takahashi, K Harii, J Ieda, W Koshihara, Kazuya Ando, S Maekawa,

and E Saitoh. Observation of the spin seebeck effect. *Nature*, 455(7214):778–781, 2008.

[3] Ken-ichi Uchida, J Xiao, Hiroto Adachi, Jun-ichiro Ohe, S Takahashi, J Ieda, T Ota, Y Kajiwara, H Umezawa, H Kawai, et al. Spin seebeck insulator. *Nature materials*, 9(11):894–897, 2010.

[4] L Ma, Y Zhang, H Zhao, HR Fu, M Tang, HL Yang, Z Shi, N Tian, and CY You. Anomalous nernst effect in epitaxial fe and fexni1-x alloy thin films. *AIP Advances*, 9(3), 2019.

[5] E Saitoh, M Ueda, H Miyajima, and G Tatara. Conversion of spin current into charge

current at room temperature: Inverse spin-hall effect. *Applied physics letters*, 88(18), 2006.

[6] Dai Tian, Yufan Li, D Qu, Xiaofeng Jin, and CL Chien. Separation of spin seebeck effect and anomalous nernst effect in co/cu/yig. *Applied Physics Letters*, 106(21), 2015.

[7] M Gamino, JGS Santos, ALR Souza, AS Melo, RD Della Pace, EF Silva, AB Oliveira,

RL Rodr'iguez-Su'arez, F Bohn, and MA Correa. Longitudinal spin seebeck effect and anomalous nernst effect in cofeb/non-magnetic metal bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 527:167778, 2021.

[8] E. Padrón-Hernández, A. Azevedo, and S. M. Rezende, *J. Appl. Phys.* 111, 07D504 (2012).

Anexos

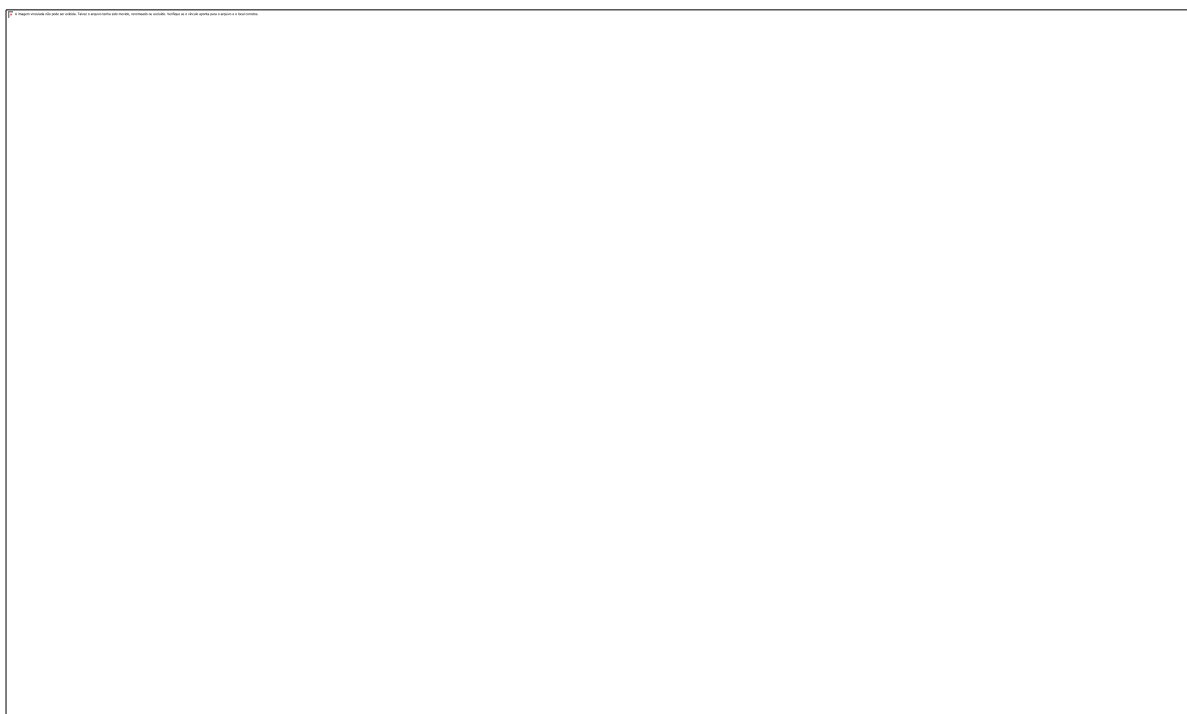


FIGURA 01

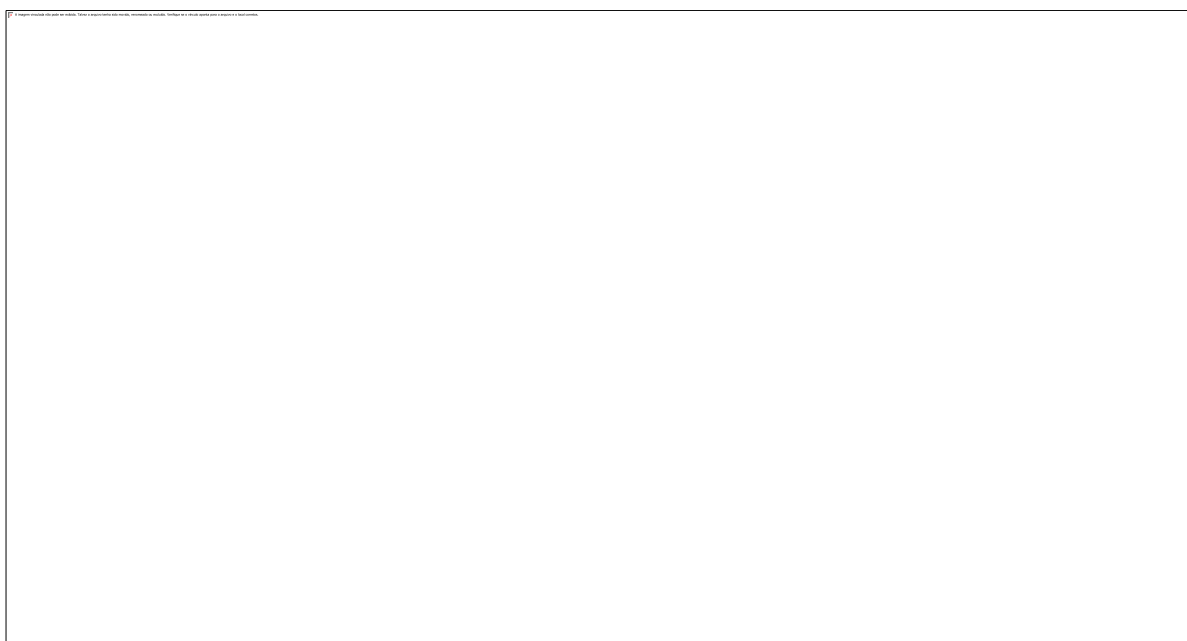


FIGURA 2



FIGURA 03



FIGURA 04



FIGURA 05



FIGURA 06



FIGURA 07



FIGURA 08



FIGURA 09



EQUAÇÕES

CÓDIGO: ET0680

AUTOR: EMANUELE VICENTE SILVA

ORIENTADOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

TÍTULO: Novo método para a síntese de nanopartículas fcc CoO e sua aplicação na reação de evolução de oxigênio (OER)

Resumo

O óxido CoO do tipo sal-gema é um material importante em diversas aplicações tecnológicas. A síntese de nanocristais de CoO sem segundas fases é um desafio, sendo a principal dificuldade a formação de impurezas do tipo CoO hcp, Co₃O₄ e Co metálico. Neste trabalho, apresentamos um novo método para sintetizar nanopartículas de CoO de 3 nm e discutimos sua cristalinidade, morfologia, propriedades magnéticas e sua aplicação no processo de reação de evolução de oxigênio (OER).

As medidas de magnetização em função da temperatura (M-T), sob resfriamento em ausência de campo (ZFC) e em presença de campo (FC), aplicando-se campos de 200 e 10 kOe, mostraram um pico a 141 K, relacionado à transição antiferromagnética do CoO fcc. A medida de magnetização em função do campo (M-H) sob ZFC a 10 K mostrou uma histerese muito fraca e com um comportamento linear dominante, típico de uma fase antiferromagnética. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram nanopartículas de 3 nm de diâmetro.

Nos experimentos de OER, o eletrocatalisador de CoO apresentou sobrepotencial de 278 mV a 10 mA cm⁻², entretanto o óxido RuO₂ e a espuma metálica de Ni mostraram sobrepotenciais de 235 mV e 515 mV, respectivamente, também a 10 mA cm⁻². Isso significa que as nanopartículas de CoO possuem uma resposta eletrocatalítica semelhante à do material RuO₂.

Palavras-chave: CoO, Síntese, Nanopartículas, Eletrocatalisador.

TITLE: New method for the synthesis of fcc CoO nanoparticles and their application in the oxygen evolution reaction (OER).

Abstract

The rock-salt CoO is an important material in various technological applications. The synthesis of CoO nanocrystals without secondary phases is a challenge, with the main difficulty being the formation of impurities such as hcp CoO, Co₃O₄, and metallic Co. In this work, we present a new method to synthesize 3 nm CoO nanoparticles and discuss their crystallinity, morphology, magnetic properties, and their application in the oxygen evolution reaction (OER).

Magnetization measurements as a function of temperature (M-T), under zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC), using fields of 200 and 10 kOe, showed a peak at 141 K, related to the antiferromagnetic transition of fcc CoO. Magnetization as a function of field (M-H) under ZFC at 10 K exhibited very weak hysteresis and a dominant linear behavior, typical of an antiferromagnetic phase. Transmission electron microscopy (TEM) images showed nanoparticles with a diameter of 3 nm.

In the OER experiments, the CoO electrocatalyst exhibited an overpotential of 278 mV at 10 mA cm⁻², whereas RuO₂ and metallic Ni foam showed overpotentials of 235 mV and 515 mV, respectively, also at 10 mA cm⁻². This indicates that CoO nanoparticles have an electrocatalytic response similar to that of RuO₂.

Keywords: CoO, Synthesis, Nanoparticles, Electrocatalyst.

Introdução

Para que os avanços tecnológicos não afetem o meio ambiente são necessárias fontes de energia limpas, eficientes e sustentáveis. Um dos grandes desafios nessa área é desenvolver materiais capazes de armazenar e converter energia de forma rápida e segura. Dentro desse cenário, os chamados materiais nanoestruturados — que são formados por partículas extremamente pequenas, com tamanho da ordem de bilionésimos de metro — têm despertado grande interesse, especialmente por apresentarem propriedades únicas que não existem nos mesmos materiais em tamanho macroscópico.

Entre esses materiais, os óxidos de metais de transição, como os óxidos de cobalto (Co₃O₄, CoO), têm sido amplamente estudados [1]. Isso porque eles podem participar de reações químicas importantes para a produção de hidrogênio, como a reação de evolução de oxigênio e hidrogênio (OER, HER), que ocorrem, por exemplo, na eletrólise da água — processo que separa o oxigênio e o hidrogênio da água usando eletricidade [1]. Além disso, essas nanopartículas podem futuramente ser combinadas com outros materiais em forma de camadas muito finas (as chamadas nanofolhas) para

formar componentes mais eficientes em dispositivos como os supercapacitores, que são usados para armazenar energia elétrica.

O plano inicial deste projeto previa a produção de nanofolhas de óxidos de metal de transição e sulfetos decoradas com nanopartículas magnéticas. No entanto, essa etapa ainda não foi alcançada, pois foi necessário dedicar um tempo maior à síntese e à análise detalhada das nanopartículas. Esse trabalho focou, então, na obtenção, caracterização e aplicação de nanopartículas de CoO com estrutura cúbica de face centrada (FCC), avaliando suas propriedades magnéticas e sua eficiência como catalisador na reação de evolução de oxigênio. Os resultados obtidos foram muito promissores e serviram como base para etapas futuras do projeto, incluindo a funcionalização das nanofolhas.

Metodologia

Para produzir as nanopartículas de CoO foi utilizado um método químico conhecido como método do poliol que permite a síntese em meio líquido, elevada temperatura (200 -300 C), em atmosfera controlada, e assim controlar o crescimento das nanopartículas. A substância de partida foi o nitrato de cobalto, que foi dissolvido em dietilenoglicol. Essa mistura foi aquecida em um balão de vidro, sob uma atmosfera de gás argônio, para evitar que o material oxidasse de forma indesejada. Após o aquecimento, o material foi lavado, seco e passou por um tratamento térmico em vácuo, o que garantiu a formação das nanopartículas com estrutura FCC.

Em seguida, foram realizadas diversas análises para estudar as propriedades do material, as técnicas utilizadas foram Difração de raios X (DRX): técnica usada para identificar a estrutura dos cristais formados, verificar a pureza do material, determinar o tamanho dos cristalitos; Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): permitiu visualizar a morfologia e o tamanho das nanopartículas, além de verificar a sua cristalinidade; Medições magnéticas (M-T e M-H): foram realizadas para estudar o comportamento magnético do material, já que o CoO é conhecido por ser antiferromagnético em temperaturas baixas; Ensaio eletroquímico (LSV, CV, EIS, cronopotenciometria): testaram o desempenho das nanopartículas como catalisadores na reação de evolução do oxigênio (OER), que é importante para tecnologias como eletrólise da água e supercapacitores.

Todos esses procedimentos foram fundamentais para garantir que o material fosse bem caracterizado antes de seguir para etapas da aplicação.

Resultados e Discussões

A primeira etapa consistiu em verificar se a síntese das nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) havia sido bem-sucedida. Para isso, utilizou-se a difração de raios X (DRX), uma técnica capaz de identificar a estrutura cristalina do material. O refinamento Rietveld do difratograma confirmou a formação exclusiva da fase cúbica de face centrada (fcc), sem indícios de impurezas ou fases secundárias, como Co₃O₄ ou cobalto metálico (Figura 1b). O tamanho médio dos cristais foi estimado em aproximadamente 3 nanômetros, evidenciando partículas de dimensões muito reduzidas e adequadas para aplicações eletroquímicas.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) corroboraram os resultados da DRX, revelando nanopartículas bem definidas e com distribuição de tamanho estreita (Figura 1c). Em imagens de maior ampliação (Figura 1d), foi possível visualizar franjas associadas aos planos cristalinos da estrutura fcc, demonstrando que as partículas obtidas eram altamente cristalinas em escala atômica.

Na sequência, foram analisadas as propriedades magnéticas do material (Figura 2), visto que o CoO é conhecido por apresentar comportamento antiferromagnético, especialmente em baixas temperaturas. As curvas de magnetização (ZFC/FC) revelaram uma transição em torno de 141 K, valor associado à transição de Néel característica do CoO. Esse valor é menor ao da fase bulk de 293 K, o que é esperado em nanopartículas devido ao reduzido valor do comprimento de correlação magnética [1]. As curvas M–H registradas a 10 K evidenciaram um comportamento quase linear, típico de materiais antiferromagnéticos, com uma pequena histerese atribuída a momentos magnéticos não compensados na superfície das partículas.

Por fim, avaliou-se o desempenho das nanopartículas na aplicação eletroquímica (Figura 3), mais especificamente como catalisador na reação de evolução do oxigênio (OER), processo crucial para a produção de oxigênio e hidrogênio via eletrólise da água. Os resultados mostraram que o CoO apresentou excelente atividade catalítica, com um sobrepotencial de apenas 278 mV (numa densidade de corrente de 10 mA/cm²), o valor de sobrepotencial é próximo ao obtido para o catalisador comercial e de elevado custo RuO₂ (235 mV em 10 mA/cm²) e consideravelmente melhor do que o da espuma de níquel (515 mV) [1]. Além disso, o material apresentou alta estabilidade, mantendo sua eficiência durante 15 horas de operação contínua.

Adicionalmente, foram realizados estudos sobre a capacitância da dupla camada elétrica e a área eletroquimicamente ativa, que permitem estimar a quantidade de sítios catalíticos disponíveis na superfície do material. Os resultados indicaram uma alta área ativa (250 cm²) e boa condutividade, reforçando o potencial das nanopartículas de CoO como eletrocatalisadores para sistemas de conversão de energia (Figura 3).

Embora o plano inicial previsse a funcionalização de nanofolhas com nanopartículas, essa etapa não pôde ser realizada devido à complexidade experimental. Ainda assim, os resultados obtidos representam um avanço significativo, consolidando as nanopartículas de CoO como candidatos promissores para futuras aplicações na produção de hidrogênio.

Conclusão

Neste trabalho, foi possível realizar com sucesso a síntese e a caracterização de nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) com estrutura cúbica de face centrada e tamanho médio de 3 nanômetros. As análises estruturais, morfológicas, magnéticas e eletroquímicas confirmaram a qualidade e a pureza do material obtido, além de revelarem um desempenho altamente promissor como catalisador para a reação de evolução do oxigênio (OER).

O CoO sintetizado apresentou sobrepotencial baixo, boa estabilidade e elevada área eletroquimicamente ativa, o que mostra seu potencial para aplicação na produção de oxigênio e hidrogênio.

Embora não tenha sido possível, dentro do tempo disponível, realizar a funcionalização de nanofolhas com as nanopartículas produzidas, os resultados obtidos fornecem uma base sólida para que essa etapa seja realizada futuramente com maior eficiência e embasamento técnico. O avanço na compreensão do comportamento das nanopartículas de CoO foi fundamental e representa uma etapa importante no cumprimento dos objetivos gerais do projeto.

Assim, mesmo com adaptações ao planejamento inicial, o trabalho contribui de forma significativa para o desenvolvimento de materiais funcionais aplicados a sistemas energéticos sustentáveis.

Referências

[1] VICENTE, Emanuele et al. Synthesis and characterization of fcc CoO nanocrystals and their application as OER catalyst. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 208, p. 113061, 2026.

Anexos



Figura 1: (a) Modelo da estrutura fcc do CoO, (b) Difratoograma de raios X confirmando a pureza da fase, (c) Imagem de TEM e histograma de tamanho das nanopartículas, (d) Imagem TEM mostrando planos cristalinos fcc. Fonte: Vicente et al. (2026).



Figura 2: (a) e (b) Curvas ZFC/FC em campos de 200 Oe e 10 kOe, destacando a transição de Néel a 141 K; (c) e (d) Curvas M–H a 10 K, mostrando comportamento antiferromagnético com pequena histerese. Fonte: Vicente et al. (2026).



Figura 3: (a) Curvas LSV, (b) sobrepotencial em diferentes correntes, (c) Gráfico de Tafel, (d) Voltametria cíclica, (e) Capacitância de dupla camada, (f) ECSA e atividade específica das nanopartículas de CoO. Fonte: Vicente et al. (2026).



Figura 4: (a) Frequência de rotatividade (TOF), (b) Estabilidade eletroquímica por cronopotenciometria a 10 mA/cm² por 15 h, (c) Diagrama de Nyquist com circuito equivalente, (d) Diagrama de Bode do catalisador de CoO. Fonte: Vicente et al. (2026).

CÓDIGO: ET0684

AUTOR: GABRIEL HENRIQUE DINIZ MANICOBA

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE NA GERAÇÃO DE GÁS H₂

Resumo

O trabalho investigou a síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO₂ derivadas de estruturas metal-orgânicas (MOFs) para aplicação em fotoeletrocatalise. As amostras foram obtidas por síntese solvotermal com diferentes ligantes e analisadas por TG, DRX, BET, FTIR e microscopia eletrônica. Os resultados mostraram elevada estabilidade térmica, presença de mesoporos e redução do band gap, o que favorece a absorção na região do visível.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; Metal-Organic Frameworks; Fotoeletrocatalise

TITLE: DEVELOPMENT OF METAL-ORGANIC NANOSTRUCTURES (MOF) FOR APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS IN THE GENERATION OF H₂ GAS

Abstract

This study investigated the synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures derived from metal-organic frameworks (MOFs) for application in photoelectrocatalysis. The samples were obtained by solvothermal synthesis with different ligands and analyzed by TG, XRD, BET, FTIR, and electron microscopy. The results showed high thermal stability, the presence of mesopores, and a reduced band gap, which favors absorption in the visible region.

Keywords: Titanium dioxide; Metal-Organic Frameworks; Photoelectrocatalysis

Introdução

As Redes Metalorgânicas (Metal-Organic Frameworks – MOFs) são materiais cristalinos altamente porosos formados pela coordenação de íons metálicos a ligantes orgânicos multidentados, resultando em arquiteturas tridimensionais organizadas. Essa estrutura confere elevada porosidade, cristalinidade e forte interação metal–ligante, tornando as

MOFs promissoras para aplicações em armazenamento e separação de gases, fotocatalise e fotoeletrocatalise (DE OLIVEIRA et al., 2019; FÁVARO et al., 2016).

Entre as subclasses, destacam-se as MOFs à base de titânio (Ti-MOFs), de interesse em fotocatalise. A MIL-125, primeira Ti-MOF estável sintetizada em 2009, apresenta íons Ti^{4+} coordenados a ligantes carboxilatos e cavidades tetraédricas e octaédricas em rede cúbica compacta (PALHARES et al., 2023). O TiO_2 é frequentemente utilizado por sua alta estabilidade química e térmica (FAUSTINO et al., 2025). A síntese de Ti-MOFs como precursores de TiO_2 permite explorar ligantes específicos, como o ácido 2,5-piridinodicarboxílico, e obter estruturas com propriedades físico-químicas otimizadas, voltadas à fotocatalise heterogênea para produção sustentável de hidrogênio.

O biodiesel, obtido principalmente por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, é a rota mais eficiente e economicamente viável, sendo influenciado por parâmetros como razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação e tipo de catalisador. O metanol é o álcool mais utilizado, e catalisadores básicos homogêneos predominam por oferecerem maior rapidez reacional. O glicerol, subproduto dessa reação, representa cerca de 10% do volume total (DUARTE et al., 2022).

A produção de glicerol no Brasil, estimada em 0,5 milhão de toneladas em 2019, gera a necessidade de alternativas de aproveitamento. Como composto de baixo custo e renovável, o glicerol pode ser utilizado na reforma a vapor ou em processos fotocatalíticos para geração de hidrogênio, empregando fotocatalisadores de TiO_2 derivados de MOFs. Isso agrega valor a um resíduo pouco explorado, reduz desperdícios e contribui para tecnologias energéticas limpas e sustentáveis (DUARTE et al., 2022; FAUSTINO et al., 2025).

Diante desse cenário, este trabalho visa sintetizar e caracterizar MOFs para aplicação em fotocatalise heterogênea voltada à produção de hidrogênio. Serão realizadas a síntese dos materiais, avaliação da estabilidade térmica (TGA), estudo da morfologia (MEV), determinação da área superficial (BET), caracterização estrutural e composicional (FTIR e DRX) e investigação da eficiência fotocatalítica dos compósitos obtidos.

Metodologia

A síntese dos fotocatalisadores MOF/ TiO_2 e 2,5-PDC-MOF/ TiO_2 seguiu o método de Dan-Hardi et al. (2009), usando uma proporção molar de 1,5:1 entre ligante e precursor de titânio. Para ambos, os reagentes (ácido tereftálico ou ácido 2,5-piridinodicarboxílico, DMF, metanol e isopropóxido de titânio) foram misturados em um béquer de 25 mL e agitados por 10 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi transferida para um reator solvotermal, aquecida a 150 °C por 15 horas e resfriada naturalmente. O sólido obtido foi filtrado, lavado com metanol e seco.

Os materiais foram preparados com e sem calcinação. Na MOF calcinada, o aquecimento ocorreu a 10 °C/min até 450 °C, mantendo-se essa temperatura por 4 horas, resultando

em TiO₂ cristalino (fase anatase). Durante a calcinação, a estrutura original da MOF se deteriora devido à degradação do ligante acima de 300 °C (Fávaro, 2016), gerando apenas dióxido de titânio.

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica e os mecanismos de decomposição dos compostos orgânicos. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com fluxo constante, em uma faixa de aquecimento pré-definida e com taxa controlada. Durante o processo, a variação de massa das amostras em função da temperatura permitiu identificar etapas características, como perda de voláteis, desidratação, degradação da matriz orgânica e formação de resíduos carbonáceos. Esses resultados são fundamentais para compreender os mecanismos de degradação térmica, possibilitando a avaliação da resistência ao calor e fornecendo informações adicionais sobre a composição química e a integridade estrutural dos materiais. O valor obtido na TGA pode ser calculado a partir da seguinte equação 1:

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização química das amostras foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), técnica empregada para identificar grupos funcionais e ligações químicas presentes nos materiais. As amostras foram preparadas na forma de pastilha em KBr ou por deposição direta de filmes finos, garantindo homogeneidade. As análises foram conduzidas na faixa espectral de 500 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 500 cm⁻¹, assegurando boa relação sinal-ruído e repetibilidade dos resultados. O espectro obtido permite identificar absorções características de vibrações moleculares (alongamento, deformação, dobramento e torção de ligações químicas), possibilitando a análise qualitativa de grupos funcionais, interações intermoleculares, alterações estruturais e presença de impurezas. Além disso, a FTIR possibilita correlacionar variações nas bandas de absorção com modificações na estrutura química decorrentes de tratamento térmico, funcionalização ou incorporação de aditivos.

Análise de difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais, possibilitando identificar fases presentes, avaliar o grau de cristalização e detectar possíveis regiões amorfas. As análises foram realizadas em pó, distribuído uniformemente sobre a pastilha, utilizando um difratômetro equipado com tubo de radiação Cu K α , operando em condições controladas de tensão e corrente. Os padrões de difração foram obtidos na faixa de 2 θ entre 20° e 80°, com passo de 5°. A partir dos picos de difração foi possível determinar parâmetros de rede, comparar com padrões da literatura para identificação de fases cristalinas e verificar a degradação dos ligantes orgânicos durante os processos de síntese e tratamento térmico. A técnica forneceu informações complementares às análises de TGA e BET, permitindo correlacionar a estrutura cristalina com propriedades térmicas e texturais dos materiais.

Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia, a topografia e a microestrutura das amostras, permitindo a obtenção de imagens em alta resolução da superfície dos materiais. Para a análise, as amostras foram fixadas em suportes condutivos e, quando necessário, recobertas com uma fina camada metálica, como ouro ou carbono, a fim de evitar o acúmulo de cargas elétricas e melhorar a qualidade das imagens. A interação do feixe de elétrons com a superfície gerou sinais secundários e retroespalhados, que foram detectados e convertidos em imagens, possibilitando a observação detalhada da textura superficial, da distribuição e do tamanho das partículas, além da porosidade e da presença de defeitos ou aglomerações.

Análise área superficial específica (BET)

A área superficial específica dos materiais foi determinada pelo modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938), que estende a teoria de Langmuir para considerar a formação de multicamadas de moléculas sobre a superfície do sólido. No modelo, a primeira camada adsorve conforme Langmuir, enquanto as camadas subsequentes apresentam energia de adsorção equivalente à energia de liquefação do adsorvato. A partir dos dados de adsorção de gases e da equação BET, é possível calcular a área superficial específica dos materiais.

Resultados e Discussões

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar o comportamento térmico dos materiais, evidenciando elevada estabilidade até 800 °C, com pequenas diferenças entre as amostras (Figura 2). O MOF/TiO₂ apresentou uma redução de massa relativamente maior, enquanto o 2,5-PDC-MOF/TiO₂ apresentou perda menor, sugerindo que a incorporação do ligante 2,5-PDC conferiu ligeiramente maior resistência à decomposição térmica. Esses resultados são consistentes com o fato de que ambas as amostras foram previamente calcinadas a 450 °C, transformando a MOF original em TiO₂. Conforme relatado por Fávaro (2016), a exposição de uma MOF a temperaturas superiores a 300 °C provoca a degradação do ligante orgânico e a formação de TiO₂, comportamento corroborado pela estabilidade de massa observada na TGA. A comparação entre as amostras indica que a modificação com 2,5-PDC não compromete a estabilidade térmica, podendo até conferir maior resistência à perda de massa.

Figura 1 – Curva TG do fotocatalisador MOF/TiO₂ e do 2,5-PDC-MOF/TiO₂.

Fonte: Autoria própria.

A morfologia dos fotocatalisadores foi avaliada por MEV (SEM), cujas micrografias são apresentadas na Figura 2. As Figuras 2A e 2B mostram os nanomateriais MOF/TiO₂ e 2,5-PDC-MOF/TiO₂, respectivamente. Em ambas, observa-se ausência de padrão morfológico definido, apresentando apenas aglomerados de tamanhos variados. Resultados semelhantes foram relatados por Bezerra et al. (2017) e Faustino et al. (2022), que sintetizaram materiais à base de titânio com estruturas aglomeradas e sem definição específica. A substituição da morfologia porosa característica das MOFs por aglomerados

típicos de partículas de TiO_2 constitui uma evidência visual da degradação da estrutura original.

Figura 2 - Morfologia dos materiais à base de titânio após o processo de calcinação. Imagem SEM dos fotocatalisadores: (A) MOF/ TiO_2 e (B) 2,5-PDC-MOF/ TiO_2 .

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 1 e a Figura 3 apresentam os dados de área superficial (BET), diâmetro e volume de poros dos materiais, determinados pelo método BJH. Após a calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$, ambas as amostras apresentaram redução significativa da área superficial e do volume de poros, acompanhada de aumento no diâmetro dos poros, indicando colapso da estrutura porosa e formação de TiO_2 .

No MOF/ TiO_2 , a área superficial caiu de $376,00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para $59,18\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, o diâmetro dos poros aumentou de $4,35\text{ nm}$ para $9,79\text{ nm}$ e o volume reduziu de $0,4088\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para $0,1448\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Para o 2,5-PDC-MOF/ TiO_2 , a área superficial diminuiu de $77,66\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para $40,15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, o diâmetro dos poros aumentou de $18,69\text{ nm}$ para $22,84\text{ nm}$ e o volume reduziu de $0,3628\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para $0,2293\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

Os resultados confirmam que a calcinação promoveu degradação do ligante orgânico e transformação das MOFs em TiO_2 , corroborando as evidências obtidas por TGA e DRX.

Figura 3 – Comparação da área superficial e do diâmetro do poro entre os fotocatalisadores.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 – Área superficial por BET (SBET), volume do poro (V_p) e diâmetro do poro (D_p) dos fotocatalisadores.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4A apresenta o survey, espectro exploratório do material, enquanto a Figura 4B mostra o espectro de alta resolução do N 1s. Os resultados indicam que parte do nitrogênio proveniente do ligante foi incorporada à rede cristalina durante a calcinação, promovendo dopagem do TiO_2 . Essa dopagem é consistente com os espectros de FTIR, que evidenciam a presença de grupos funcionais nitrogenados remanescentes, como ligações C–N e N–H, mesmo após o tratamento térmico. A presença desses grupos sugere que o nitrogênio não apenas se integrou à rede do TiO_2 , mas também pode modificar a superfície do material, influenciando propriedades como a capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica.

Figura 4– Espectro FTIR-ATR do (A) MOF/ TiO_2 e (B) 2,5-PDC-MOF/ TiO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Os ensaios de DRX foram conduzidos em três etapas distintas: na amostra original, após a calcinação e depois do uso nos testes fotocatalíticos (Figura 5). Os padrões de difração

evidenciaram a presença das fases cristalinas Anatase e Rutilo do TiO_2 , destacando-se o plano Anatase como o de maior intensidade. Além disso, picos característicos da fase Rutilo foram identificados em $27,56^\circ$, $36,08^\circ$ e $41,28^\circ$. A análise dos difratogramas sugere que, durante a calcinação, a estrutura da MOF foi completamente descaracterizada devido à decomposição do ligante orgânico, resultando na formação de TiO_2 com elevado grau de cristalinidade, fato também apoiado pelas demais técnicas de caracterização.

Figura 5 – DRX dos materiais à base de titânio.

Fonte: Autoria própria.

Conclusão

Os compósitos sintetizados à base de titânio apresentaram elevada estabilidade térmica e porosidade, conforme confirmado pelas análises de TG, BET, DRX e FTIR. A substituição do ligante H_2BDC pelo 2,5-PDC promoveu modificações estruturais relevantes, como a redução da área superficial, o aumento do diâmetro médio dos poros e a diminuição do band gap de 3,08 para 2,94 eV, o que favoreceu a absorção na região do visível e evidenciou a flexibilidade estrutural das MOFs para o ajuste de suas propriedades. A calcinação a 450°C resultou na destruição da estrutura das MOFs e na consequente formação de TiO_2 , identificado nas fases anatase e rutilo. A etapa de investigação voltada para o desenvolvimento da geração de H_2 ainda será conduzida em trabalhos futuros.

Referências

CABRERA, Astrid Carolina Perez. Síntese e caracterização de Ce-MOFs como catalisadores heterogêneos na redução de CO_2 . 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

COUTO, Allyson Henrique Mendes Fróes. DIÓXIDO DE TITÂNIO: ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.

D'ALESIO, Hugo Alejandro et al. Síntese de óxido de titânio nanoestruturado. 2013.

DAN-HARDI, Meenakshi et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 31, p. 10857-10859, 2009.

DAN-HARDI, Meenakshi et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 31, p. 10857-10859, 2009.

DE OLIVEIRA, Nathália Rodrigues; HORIZONTE, BELO. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs À BASE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO OBTIDO ATRAVÉS DO PET E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DO PETRÓLEO. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2019.

DOS SANTOS RIBEIRO, Valquíria Aparecida; FERRARI, Ana Maria; TAVARES, Célia Regina Granhen. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação entre TiO₂ e ZnO na eficiência de remoção de cor. Brazilian Journal of Business, v. 2, n. 3, p. 2788-2798, 2020.

DOS SANTOS, Isabelle Goulart et al. Estudo do desenvolvimento da síntese das estruturas metal-orgânica (MOF) de cobalto, níquel e ferro.

DUARTE, Victória Huch et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. Meio Ambiente (Brasil), v. 4, n. 2, 2022.

FATIMA, R.; PARK, S.; KIM, J. O. Effect of molar ratio of Ti/Ligand on the synthesis of MIL-125 (Ti) and its adsorption and photocatalytic properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 90, p. 166-177, 2020.

FAUSTINO, Emerson. DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO PARA FOTOGERAÇÃO DE H₂ E FOTODEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO. 2025. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL.

FÁVARO, Marcelo Alves. Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. 2016.

FÁVARO, Marcelo Alves. Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

FLOR, Jader Barbosa da Silva. Síntese e funcionalização de Metal-Organic Frameworks (MOFs) visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de conversão de CO₂. 2017.

HAN, Guo-Ying et al. Defect engineered Ti-MOFs and their applications. Chemical Society Reviews, 2025.

HENKES, Jairo Afonso; LEBID, Taras. ÓLEO DE DENDÊ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UM ESTUDO DE CASO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS ECONÔMICA, ECOLÓGICA E SOCIAL DA CULTURA DESTA OLEAGINOSA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, v. 4, n. 1, p. 416-447, 2015.

LIU, Yongqi et al. Three-ligand Ti-MOFs for high-efficient photocatalytic H₂ evolution. Chemical Engineering Journal, v. 482, p. 149193, 2024.

PALHARES, Hugo Guimaraes et al. Desenvolvimento de redes metalorgânicas (MOFs) com arquitetura de poros otimizada para remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos. 2023.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº, v. 31, p. 29, 2003.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SUN, Yayong et al. Large titanium-oxo clusters as precursors to synthesize the single crystals of Ti-MOFs. ACS Materials Letters, v. 3, n. 1, p. 64-68, 2020.

WANG, W.; QIANG, W.; CHEN, C.; SUN, D. NH₂-MIL-125-Derived N-Doped TiO₂@ C Visible Light Catalyst for Wastewater Treatment. Polymers, v. 16, n. 2, p. 186, 2024.

WEN, G.; GUO, Z. Facile modification of NH₂-MIL-125 (Ti) to enhance water stability for efficient adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 541, p. 58-67, 2018.

XIN, Xin et al. Dual-Ligand Ti-MOFs with Push–Pull Effect for Photocatalytic H₂ Production. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 15, n. 1, p. 1053-1062, 2022.

Anexos



Equação de 1. Análise termogravimétrica (TGA)



Equação 2. BET



Figura 1 – Curva TG do fotocatalisador



Figura 2 - Morfologia dos materiais



Figura 3 –Comparação da área superficial



Tabela 1 – Área superficial por BET



Figura 4– Espectro FTIR-ATR



Figura 5 – DRX dos materiais à base de titânio.

CÓDIGO: ET0686

AUTOR: LARA IASMIN ALVES DA ROCHA

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos sob óxidos de TiO₂/MFe₂O₄

Resumo

Este trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores à base de ferritas, CuFe₂O₄/TiO₂ e SiO₂/SrFe₁₂O₁₉, na fotodegradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, como o paracetamol e o corante vermelho remazol. Os materiais foram obtidos pelo método Pechini modificado e caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia UV-Vis e análise de potencial zeta. Os ensaios fotocatalíticos mostraram que o CuFe₂O₄-TiO₂-P apresentou desempenho comparável ao TiO₂ comercial na degradação de paracetamol (18%), enquanto o catalisador SiO₂/SrFe₁₂O₁₉, após tratamento redutor, atingiu 100% de remoção do corante em 1 hora, devido à ativação do processo foto-Fenton. Os resultados indicam que os catalisadores sintetizados são promissores para aplicações no tratamento de efluentes, destacando-se pela sua atividade sob luz visível e propriedades magnéticas que favorecem a recuperação do material.

Palavras-chave: Fotocatálise; Poluentes orgânicos; Degradação de corantes e fármacos

TITLE: Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂/MFe₂O₄ oxides

Abstract

This work investigated the synthesis, characterization, and application of ferrite-based catalysts, CuFe₂O₄/TiO₂ and SiO₂/SrFe₁₂O₁₉, in the photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous medium, such as paracetamol and Remazol Red dye. The materials were obtained by the modified Pechini method and characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and zeta potential analysis. Photocatalytic tests showed that CuFe₂O₄-TiO₂-P exhibited performance comparable to commercial TiO₂ in paracetamol degradation (18%), while the SiO₂/SrFe₁₂O₁₉ catalyst, after reductive

treatment, achieved 100% dye removal within 1 hour due to the activation of the photo-Fenton process. The results indicate that the synthesized catalysts are promising for applications in wastewater treatment, standing out for their activity under visible light and magnetic properties that favor material recovery.

Keywords: Photocatalysis; Organic pollutants; Dyes and pharmaceuticals degradati

Introdução

O impacto ambiental causado pelos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) tem se tornado uma preocupação significativa, sobretudo devido à sua resistência aos métodos convencionais de degradação. Entre esses compostos, destacam-se os fármacos, como os analgésicos amplamente utilizados no tratamento de dores e febre, além dos corantes, que são frequentemente empregados pelas indústrias têxtil e de plásticos para coloração. Essas substâncias apresentam características recalcitrantes atribuídas à presença de grupos funcionais que conferem elevada estabilidade química, toxicidade, bioacumulatividade e longa meia-vida no ambiente. Tais propriedades dificultam a decomposição dos POPs e favorecem seu acúmulo em ecossistemas aquáticos, resultando na contaminação de recursos hídricos essenciais à vida (KUMAR et al., 2022a; GAUR et al., 2018).

Diante desse cenário, a fotocatalise tem se destacado como uma abordagem promissora para a degradação eficiente de compostos orgânicos complexos. Trata-se de um processo que utiliza a incidência de luz para acelerar reações químicas por meio de um material semicondutor, denominado fotocatalisador, o qual absorve a radiação luminosa e desencadeia reações oxidativas capazes de mineralizar substâncias tóxicas. A eficácia dessa técnica tem sido amplamente demonstrada, como no estudo conduzido por Coelho et al. (2021), que avaliou nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na degradação de fármacos como a ciprofloxacina, atingindo até 90% de remoção sob luz visível, além de destacar a recuperação magnética e a boa estabilidade do catalisador. Resultados igualmente expressivos foram observados por Martins et al. (2022), que relataram a degradação de diversos corantes industriais, atingindo até 99% de remoção com compósitos magnéticos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sob luz UV e visível, mesmo na ausência de oxidantes adicionais.

Dessa forma, o presente trabalho se propõe a investigar catalisadores à base de óxidos mistos: $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ na reação de fotodegradação de poluentes orgânicos, como paracetamol e o corante vermelho remazol, em meio aquoso. O objetivo é avaliar o desempenho desses materiais quanto à eficiência na remoção dos contaminantes e à possibilidade de separação magnética pós-reação, visando ao desenvolvimento de uma rota sustentável e eficaz para o tratamento de efluentes.

Metodologia

MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes e equipamentos utilizados no estudo seguem nas Tabelas 1 e 2.

SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese do CuFe_2O_4 foi realizada pelo método Pechini modificado. Inicialmente, os sais metálicos $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água com ácido cítrico, sendo a mistura aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação, com adições periódicas de água destilada a cada 15 minutos por 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para $80\text{ }^\circ\text{C}$ com continuidade das adições de água, e posteriormente foi adicionado etilenoglicol como agente quelante. A mistura resultante foi seca e submetida a uma pré-calcinação em mufla a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), seguida de maceração e calcinação final a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas (rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Foram aplicadas duas rotas distintas para combinar as fases dos catalisadores. Inicialmente, a fase de titânio foi incorporada usando isopropóxido de titânio IV (ISO) e TiO_2 comercial. Na síntese do $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-P}$, a CuFe_2O_4 foi dispersa em etanol sob ultrassom. Em seguida, adicionou-se o ISO com nova homogeneização ultrassônica. O material precipitou-se com água Milli-Q, foi envelhecido por 20 horas à temperatura ambiente, seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas e finalmente calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Para o $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-C}$, partiu-se de uma adaptação do método Pechini. O TiO_2 comercial (15% m/m) foi incorporado já na etapa de mistura das soluções precursoras metálicas com ácido cítrico. A síntese do $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ utilizou o método Pechini modificado, dissolvendo os precursores metálicos em solução de ácido cítrico sob aquecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, adicionou-se TEOS, elevando a temperatura a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas antes da inserção de etilenoglicol. Após pré-calcinação a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h), o sólido foi macerado e calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h). Por fim, uma fração do material foi reduzida sob fluxo de hidrogênio ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos.

CARACTERIZAÇÃO

As amostras dos catalisadores CuFe_2O_4 , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-C}$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-P}$, $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ e do TiO_2 comercial foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), utilizando o difratômetro Bruker D2 Phaser com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$), analisando os padrões de difração no intervalo de 2θ entre 15° e 90° , com interpretação dos dados pelo software X-Pert HighScore Panalytical. O potencial zeta do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-P}$ foi medido com um analisador Stabino (Colloid Metrix), a partir de uma dispersão de 1 mg/mL em solução de paracetamol sem ajuste de pH (condição natural da solução, pH 6). Já para o $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, a análise foi realizada com o material disperso em água sob as mesmas condições. A determinação do band gap dos catalisadores $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-P}$ e $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ foi realizada por espectroscopia UV-Vis (Evolution One) na faixa de 190 a 1100 nm, utilizando esfera de integração para coleta de reflectância difusa e posterior cálculo pelo método de Tauc.

ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A solução estoque do paracetamol (100 ppm) foi preparada e homogeneizada em banho de ultrassom, sendo posteriormente diluída para concentração de 25 ppm. A solução do corante vermelho foi preparada com concentração ajustada a 25 ppm. Antes de serem utilizadas nos experimentos, todas as soluções foram novamente submetidas ao ultrassom para garantir a homogeneização. Os ensaios de degradação foram conduzidos sob irradiação de lâmpadas de vapor de mercúrio (20 W), utilizando 200 mL das soluções

contaminadas, contendo 0,050 g de catalisador. Para garantir o equilíbrio de adsorção, as misturas permaneceram no escuro por 30 minutos antes do início da irradiação. Ensaios em branco (sem catalisador) também foram realizados como controle. No caso do paracetamol, foram investigadas as contribuições da fotólise simples, da fotólise em meio ácido (pH 4, ajustado com HCl 0,1 mol·L⁻¹) e da presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ a 1 mM), com coletas realizadas a cada 1 hora, durante 5 horas. Para o corante vermelho remazol, seguiram-se protocolos semelhantes, com amostragens realizadas aos 15, 30, 45 e 60 minutos após o início da irradiação. As amostras coletadas foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis DR 5000™, equipado com lâmpada de xenônio e operando na faixa de 200 a 800 nm. Antes da análise, as alíquotas foram previamente filtradas utilizando membranas de 0,22 µm.

Resultados e Discussões

A análise de Difração de Raios X (DRX) confirmou a presença de múltiplas fases nos materiais sintetizados. No catalisador CuFe₂O₄ puro, foram observados picos característicos da sua estrutura espinélio, além de sinais de hematita (Fe₂O₃) e óxido de cobre (CuO). A amostra CuFe₂O₄-TiO₂-P apresentou picos compatíveis com a fase anatase, enquanto a amostra CuFe₂O₄-TiO₂-C revelou a presença da fase rutilo, confirmando a influência do método de síntese e dos precursores utilizados, conforme mostrado na figura 1. Para o catalisador SiO₂/SrFe₁₂O₁₉, a DRX indicou uma mistura de fases, incluindo hexaferrita de estrôncio, magnetita, hematita e sílica, conforme ilustrado na figura 2.

A análise do band gap revelou valores de 1,60 eV para o CuFe₂O₄-TiO₂-P (figura 3) e 1,38 eV para o SiO₂/SrFe₁₂O₁₉ (figura 4), o que confirma o potencial desses materiais para absorção de luz visível. O potencial zeta mostrou valores próximos a zero para o CuFe₂O₄-TiO₂-P (1,0 mV) e fortemente negativos para o SiO₂/SrFe₁₂O₁₉ (-43,0 mV), favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos. Esses resultados estão representados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Nos testes fotocatalíticos, a maior eficiência na degradação do paracetamol foi observada com o catalisador CuFe₂O₄-TiO₂-P, que alcançou cerca de 18% de remoção (figura 7), resultado próximo ao do TiO₂ comercial (19%). O catalisador SiO₂/SrFe₁₂O₁₉ foi mais eficaz na degradação do corante vermelho remazol (CIVR), atingindo 76% de remoção antes da redução e 100% após tratamento redutor, em apenas 1 hora (figura 8). Esse aumento de eficiência foi atribuído à ativação do processo foto-Fenton pela presença de íons Fe²⁺ e Fe³⁺, que promovem a geração de radicais hidroxila altamente reativos na presença de peróxido de hidrogênio. Esses radicais promovem uma oxidação avançada da estrutura do contaminante, potencializando a fotodegradação (Kasiri et al., 2008; Brillas, 2022; Xiang et al., 2022).

Em comparação com a literatura, os resultados obtidos para o catalisador CuFe₂O₄/TiO₂-P apresentaram desempenho promissor, ainda que inferior ao de sistemas mais

otimizados. Coelho et al. (2021) reportaram a utilização de compósitos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ para a degradação de ciprofloxacina, atingindo taxas de remoção de até 90% sob luz visível. Esse resultado superior pode ser atribuído não apenas ao tipo de contaminante, já que o paracetamol é reconhecidamente mais resistente à fotodegradação, mas também à diferença nas propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores empregados. Apesar disso, a eficiência semelhante à do TiO_2 comercial alcançada pelo $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-P}$ neste trabalho, mesmo com menor conteúdo de anatase, reforça o potencial do compósito sintetizado como alternativa viável e economicamente acessível.

Por outro lado, catalisadores produzidos com maior controle estrutural, como os de TiO_2 anatase obtidos via sol-gel descritos por Silva et al. (2020), alcançaram remoções de até 99,8% de corantes como Rodamina B e Remazol Red B. Esses resultados evidenciam a importância da pureza de fase, alta cristalinidade e área superficial no desempenho fotocatalítico. Diferentemente disso, o $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-P}$ apresenta múltiplas fases e menor cristalinidade, o que pode limitar sua eficiência, embora ofereça vantagens como a resposta à luz visível e a recuperação magnética.

O catalisador $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, por sua vez, mostrou desempenho notável na degradação do corante CIVR, alcançando 100% de remoção em apenas 60 minutos após o tratamento redutor. Esse resultado supera os obtidos por Martins et al. (2022), que utilizaram compósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e observaram taxas de degradação entre 97% e 99% sob irradiação UV e visível, sem adição de oxidantes. No presente estudo, a introdução de H_2O_2 aliada ao tratamento redutor parece ter potencializado significativamente a geração de espécies oxidantes reativas, ativando o mecanismo foto-Fenton, fenômeno também discutido por Kasiri, Aleboyeh e Aleboyeh (2008) e Xiang et al. (2022).

Além disso, os valores de band gap estimados para os catalisadores sintetizados neste trabalho, 1,60 eV para o $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-P}$ e 1,38 eV para o $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, estão em conformidade com os valores relatados na literatura para materiais baseados em ferritas e hexaferritas, como os apresentados por Ismael et al. (2024), Masunga et al. (2021), Banihashemi et al. (2019) e Shah et al. (2020). Essa faixa energética é favorável à absorção de luz na região visível, o que representa uma vantagem significativa para aplicações ambientais com base em luz solar.

Conclusão

Desse modo, o presente estudo demonstrou que, embora a eficiência na degradação de fármacos como o paracetamol tenha sido limitada, os catalisadores desenvolvidos apresentaram desempenho altamente competitivo na remoção de corantes, especialmente quando ativados por mecanismos avançados de oxidação, como o processo foto-Fenton. A combinação de propriedades magnéticas, capacidade de ativação sob luz visível e possibilidade de reutilização posiciona esses materiais como alternativas sustentáveis e eficazes para o tratamento de efluentes orgânicos, com grande potencial para aplicações ambientais em escala real.

Referências

BRILLAS, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils: a review. *Separation and Purification Technology*, v. 284, p. 1-36, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120290>.

COELHO, L. M. et al. Magnetically recoverable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104722>.

GAUR, N. et al. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. *Journal of Cleaner Production*, v. 198, p. 1602-1631, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.076>.

ISMAEL, M. et al. A simple sol–gel method for the synthesis of Pt co-catalyzed spinel-type CuFe_2O_4 for hydrogen production: the role of crystallinity and band gap energy. *Fuel*, v. 359, p. 130429, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130429>.

KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 9-15, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.024>.

KUMAR, J. A. et al. Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. *Science of the Total Environment*, v. 831, p. 154808, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>.

MARTINS, T. et al. Highly efficient degradation of textile dyes using $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites under UV and visible light. *Environmental Technology & Innovation*, v. 28, p. 102814, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102814>.

MASUNGA, N. et al. Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method. *Materials Science & Engineering: B*, v. 272, p. 115368, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115368>.

SHAH, S. et al. Reduced graphene oxide (RGO) induced modification of optical and magnetic properties of M-type nickel doped barium hexaferrite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 93, p. 579-586, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05210-0>.

SILVA, C. M. et al. Sol–gel synthesis of TiO_2 nanoparticles: control of polymorphism and size by acid and base catalysis. *Materials Research Bulletin*, v. 125, p. 110805, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110805>.

SOARES, Pedro Vinícius Fernandes. Fotodegradação de poluentes orgânicos com catalisadores à base de ferro. 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.

XIANG, D. et al. Synergistic photocatalysis-Fenton reaction of flower-shaped $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic catalyst for decolorization of high concentration Congo red dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 647, p. 129021, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129021>.

Anexos



Tabela 1 – Reagentes utilizados



Tabela 2 – Equipamentos utilizados



Figura 1 – Difratoograma para o catalisador à base de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$



Figura 2 – Difratoograma para o sólido $\text{SiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.



Tabela 3 – Estrutura e nomenclatura das fases presentes em cada um dos fotocatalisadores.



Figura 3 – Energia de Band gap para o sólido $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$



Figura 4 – Energia de Band gap para a amostra SiO₂/SrFe₁₂O₁₉



Figura 5 – Potencial zeta do catalisador CuFe₂O₄/TiO₂



Figura 6 – Potencial zeta do catalisador SiO₂/SrFe₁₂O₁₉



Figura 7 – Performance catalítica dos poluentes orgânicos com o material CuFe₂O₄/TiO₂ e seus tempos negativos referentes a adsorção a) paracetamol e b) CIVR



Figura 8 – Desempenho fotocatalítico dos contaminantes com o catalisador SiO₂/SrFe₁₂O₁₉ e seus tempos negativos referentes a adsorção, a) paracetamol e b) CIVR

CÓDIGO: ET0687

AUTOR: MARIA CLARA DA SILVA

ORIENTADOR: BRUNO LEONARDO CANTO MARTINS

TÍTULO: Inclusão da Faixa de Comprimento de Onda no Infravermelho Próximo na Ferramenta AutoTurbo.

Resumo

A determinação de parâmetros atmosféricos em estrelas anãs M é fundamental para áreas como a exoplanetologia e a evolução galáctica. Entretanto, ferramentas de análise espectral automática, como o *AutoTurbo*, que apresentam bons resultados no espectro visível para estrelas do tipo solar, enfrentam limitações significativas ao serem aplicadas às anãs M, devido à intensa contaminação por bandas moleculares. O objetivo deste trabalho foi consolidar a base teórica e metodológica necessária à expansão do *AutoTurbo* para a faixa do infravermelho próximo (NIR), onde a análise dessas estrelas é mais eficaz. A metodologia adotada consistiu em uma revisão bibliográfica detalhada de estudos recentes, com foco na identificação de linhas espectrais atômicas e moleculares adequadas para a determinação de parâmetros no NIR. O principal resultado é a compilação de uma lista de linhas validadas, baseada em trabalhos como os de Olander et al. (2025) e Nandakumar et al. (2023). O catálogo obtido estabelece a base necessária para a futura implementação de um módulo NIR no *AutoTurbo*, viabilizando a caracterização de anãs M de forma precisa e consistente.

Palavras-chave: Espectroscopia. Anãs M. Infravermelho Próximo. AutoTurbo.

TITLE: Inclusion of the Near-Infrared Wavelength Range in the AutoTurbo Tool.

Abstract

The determination of atmospheric parameters in M-dwarf stars is fundamental for fields such as exoplanetology and galactic evolution. However, automatic spectral analysis tools, such as *AutoTurbo*, which yield reliable results in the visible spectrum for solar-type stars, face significant limitations when applied to M-dwarfs due to strong contamination from molecular bands. This work aimed to consolidate the theoretical and

methodological foundations required for expanding the *AutoTurbo* software to the near-infrared (NIR) range, where the analysis of these stars is more effective. The methodology consisted of a comprehensive literature review of recent studies, focusing on the identification of suitable atomic and molecular spectral lines for parameter determination in the NIR. The main outcome is a validated line list compiled from works such as Olander et al. (2025) and Nandakumar et al. (2023). The catalog obtained establishes the necessary basis for the future implementation of an NIR module in *AutoTurbo*, enabling the precise and consistent characterization of M-dwarfs.

Keywords: Spectroscopy. M-dwarfs. Near-Infrared. AutoTurbo.

Introdução

A astrofísica estelar nos permite compreender o funcionamento e a natureza das estrelas, que podem ser definidas como corpos celestes esféricos, auto gravitantes e compostos por gás ionizado (OLIVEIRA FILHO; SARAIVA, 2014). Para se manterem ativas, as estrelas realizam reações nucleares como fonte de energia, inicialmente produzindo hélio através do hidrogênio por fusão nuclear. A energia gerada nesse processo produz luz e calor, que viajam do núcleo através das camadas mais externas, sendo irradiadas para o espaço.

A espectroscopia é a área da física que investiga a matéria por meio de sua interação com a radiação eletromagnética. Essa técnica permite analisar a luz de uma estrela decompondo-a em seus diferentes comprimentos de onda, o que forma o espectro. As características presentes nesse espectro funcionam como uma assinatura ou “impressão digital” que revela informações detalhadas sobre a composição química e as propriedades físicas do astro. Quando a radiação estelar passa por um espectrógrafo, o instrumento dispersa a luz da estrela em diferentes comprimentos de onda, formando um espectro. Nele, podem surgir dois tipos de linhas características que revelam a interação da luz com a matéria:

- Linhas de absorção: Ocorrem quando a intensidade da radiação diminui em comprimentos de onda específicos. Elas aparecem como linhas escuras e são as mais comuns em espectros estelares.
- Linhas de emissão: Ocorrem quando a intensidade da radiação aumenta, aparecendo como linhas brilhantes.

A partir dessas linhas, é possível realizar uma análise espectroscópica para investigar as propriedades químicas de uma estrela. Para isso, devem-se considerar as três leis de Kirchhoff para a espectroscopia (OLIVEIRA FILHO; SARAIVA, 2014; ROCHA, 2010), sendo elas:

- Espectro contínuo: emitido por um corpo opaco quente (sólido, líquido ou gás denso), o qual apresenta todas as cores sem interrupções.
- Espectro de emissão: produzido por um gás quente e pouco denso, composto por linhas brilhantes cuja posição e cor dependem dos elementos presentes.

- Espectro de absorção: ocorre quando a luz de um espectro contínuo atravessa um gás frio e pouco denso, formando linhas escuras características dos elementos presentes.

Com base nas leis da espectroscopia estelar, compreende-se que o espectro de uma estrela da sequência principal é tipicamente dominado por linhas de absorção. Essas linhas resultam da interação entre a radiação térmica do núcleo estelar e os elementos químicos presentes nas camadas atmosféricas mais frias (ROCHA, 2010). Quando a radiação (gerada no interior quente) atravessa essas camadas externas, os elementos atmosféricos absorvem comprimentos de onda específicos, imprimindo linhas escuras características no espectro. Para determinar as abundâncias químicas, é necessário identificar e analisar tais linhas, considerando que suas intensidades e perfis são influenciados pelas condições físicas locais, como temperatura e pressão (KARNAVAS, 2024).

Essas condições são quantificadas através dos parâmetros atmosféricos, determinados espectroscopicamente. Os principais são: temperatura efetiva (T_{eff}), gravidade superficial ($\log g$), velocidade de microturbulência (v_{mic}) e metalicidade ($[Fe/H]$). A determinação desses parâmetros é feita com base nas características atômicas de cada linha, como a força de oscilador ($\log gf$), que funcionam como os dados de entrada para os modelos físicos.

A intensidade das linhas espectrais é relevante para os estudos espectroscópicos, sendo quantificada pela largura equivalente (LE). Matematicamente, esse valor é obtido pela integração sobre a linha de absorção, convertendo sua área em um retângulo com a altura correspondente ao fluxo do contínuo normalizado (KARNAVAS, 2024). Canto Martins (2007) aborda outra forma de compreender a LE, partindo de um gráfico de intensidade em função do comprimento de onda onde a LE corresponde à largura de um retângulo cuja área é igual à área total da linha de absorção.

Metodologia

A LE possui um papel crucial pelo fato de ser uma das principais entradas quantitativas nos modelos físicos para determinar as abundâncias dos elementos químicos. O cálculo da LE nas linhas de Fe I e Fe II fornece os parâmetros estelares essenciais para a análise. Para garantir maior precisão, adotamos a metodologia de Canto Martins (2007), que utiliza o método da LE e síntese espectral. As medições são realizadas com o *ARES* (SOUSA et al., 2007) e o *Turbospectrum* (ALVAREZ; PLEZ, 1998). O *ARES* requer como entrada o espectro estelar e os comprimentos de onda dos elementos químicos, enquanto o *Turbospectrum* utiliza parâmetros atmosféricos da estrela, como temperatura efetiva, gravidade superficial, abundâncias químicas, velocidade de microturbulência e metalicidade.

A medição das LEs com a ferramenta *ARES* foi projetada para automatizar o procedimento que tradicionalmente era feito de forma manual. O processo, descrito em Sousa et al. (2007), funciona analisando pequenas regiões ao redor de cada linha espectral de interesse, primeiro determinando onde está o contínuo por meio de um ajuste polinomial iterativo nos pontos mais altos do espectro local. Em seguida, aplicando propriedades matemáticas, como as derivadas da função que melhor descreve o espectro, o código localiza com precisão o centro das linhas de absorção, mesmo em casos de sobreposição (*blending*). Por fim, para cada linha detectada, o *ARES* ajusta um perfil gaussiano e calcula a largura equivalente diretamente a partir da área sob essa curva. Além da LE, o programa fornece ainda a Largura à Meia Altura (FWHM), que corresponde à medida da largura da linha espectral e pode ser empregada para identificar diferentes processos de alargamento, como aquele decorrente da rotação estelar.

Com as medidas de LE obtidas, podemos utilizá-las para o cálculo dos parâmetros atmosféricos da estrela. A temperatura efetiva é determinada através da análise de 92 linhas de Fe I, garantindo o equilíbrio de excitação. A velocidade de microturbulência, responsável pelo alargamento das linhas espectrais e pelo retardamento da saturação em linhas moderadamente intensas, é ajustada para igualar as abundâncias de Fe I em linhas fracas, moderadas e intensas. A metalicidade, que quantifica elementos químicos, excluindo hidrogênio e hélio, é obtida por regressão linear das abundâncias de Fe I. Por fim, a gravidade superficial é derivada do equilíbrio de ionização entre as linhas de Fe I e Fe II.

A determinação das abundâncias químicas começa com a construção de um modelo sintético de atmosfera, utilizando os modelos *MARCS* (GUSTAFSSON et al., 2007). As larguras equivalentes das linhas de Fe I e Fe II são medidas ajustando perfis gaussianos via *ARES* (SOUSA et al., 2007). Com essas medidas e os modelos atmosféricos definidos, os parâmetros podem ser processados pelo *AutoTurbo*, que calcula o modelo de atmosfera e as abundâncias de Fe I e Fe II, utilizando o *Turbospectrum*.

Compreendida a origem e a importância da radiação emitida por uma estrela, é importante destacar que a análise espectroscópica para determinar certos parâmetros (T_{ef} , v_{mic} , $\log g$, $[Fe/H]$) requer atenção a faixas específicas do espectro eletromagnético, onde a informação é mais acessível. Na literatura, as duas principais janelas de observação são o espectro visível (ou óptico), que se estende aproximadamente de 4000 Å a 7500 Å, e o infravermelho próximo (*near-infrared*, NIR), que corresponde a comprimentos de onda superiores a 7500 Å. A escolha da faixa espectral mais adequada depende essencialmente do tipo de estrela analisada.

A faixa espectral implementada no software *AutoTurbo* situa-se no domínio visível e, embora seu desempenho seja satisfatório para estrelas semelhantes ao Sol, a análise de estrelas mais frias, como as anãs M, requer uma migração para o infravermelho próximo, onde os efeitos das bandas moleculares presentes no visível são significativamente

reduzidos. Para viabilizar essa transição, é necessário consolidar a base teórica e metodológica que permita a expansão do *AutoTurbo* para o domínio do NIR.

Estudar as estrelas anãs M é um desafio, pois elas são alvos complexos. Suas temperaturas mais baixas na fotosfera ($T_{\text{ef}} < 4000 \text{ K}$) favorecem a formação de moléculas diatômicas e triatômicas, como TiO, FeH, H₂O, VO, entre outras. Essas moléculas podem encobrir ou esconder as linhas atômicas, prejudicando a precisão das medições espectroscópicas. Esse efeito é mais acentuado na faixa do espectro visível, o que torna necessário adotar novas estratégias de observação. Uma abordagem eficaz é migrar do visível para o infravermelho próximo, onde as características moleculares são menos intensas, facilitando a análise. O interesse em estudar as estrelas anãs M se justifica por diversos motivos. A caracterização desse tipo de estrela desempenha um papel de grande importância em várias áreas da astronomia, pois possibilita a busca por exoplanetas, contribui para o avanço da astronomia galáctica e enriquece o conhecimento em astrofísica estelar.

Para possibilitar a implementação dessa nova faixa no software *AutoTurbo*, continuamos empregando a técnica de síntese espectral. De acordo com Olander et al. (2025) e Nandakumar et al. (2023), tal abordagem apresenta a vantagem de reduzir a dependência da localização exata do contínuo, sendo, portanto, mais eficaz para linhas parcialmente misturadas.

A organização da lista de linhas espectrais de diferentes elementos químicos é um passo essencial deste trabalho, servindo como base para a etapa seguinte: a implementação desse banco de dados no código-fonte do *AutoTurbo*. Integrado ao software, inicia-se a fase de testes e calibração, em que espectros sintéticos no infravermelho serão comparados a espectros observacionais de estrelas anãs M de referência. Somente após essa validação, a ferramenta poderá determinar parâmetros atmosféricos de forma automática e precisa na nova faixa de operação, cumprindo o objetivo final da pesquisa.

Resultados e Discussões

Como primeiro resultado, foi estabelecida e organizada a lista de linhas espectrais válidas para o infravermelho próximo, fator crítico para a expansão do *AutoTurbo*. Para isso, seguimos como referência o trabalho de Olander et al. (2025), que descreve a construção dessa lista, com foco nas linhas de Fe I, Ti I e Ca I na banda J (10.000 a 14.000 Å). Essa lista foi elaborada de modo a incluir linhas atômicas relevantes para a determinação de parâmetros estelares. Além disso, o estudo de Nandakumar et al. (2023) evidencia a utilização de linhas moleculares no NIR (principalmente na banda H) para restringir parâmetros, como o uso de linhas de OH na determinação da T_{ef} . A incorporação dessas

linhas moleculares ao *AutoTurbo* fortalecerá a estimativa da temperatura efetiva, etapa fundamental no processo iterativo.

As linhas apresentadas nas tabelas a seguir foram selecionadas a partir dos trabalhos de Nandakumar et al. (2023) e Olander et al. (2025), após um processo de filtragem. Mantiveram-se apenas aquelas situadas no intervalo espectral de 0,971 a 1,854 μm ou 9710 a 1854 Å, correspondente às bandas fotométricas YJH. Essa delimitação se deve ao fato de que um dos principais instrumentos utilizados para a obtenção dos dados observacionais é o NIRPS (*Near Infra-Red Planet Searcher*), um espectrógrafo de alta resolução que opera nessa faixa de comprimento de onda e é dedicado à descoberta e caracterização de exoplanetas (ESO, [s.d.]).

Conclusão

A ferramenta *AutoTurbo* é eficaz para a análise de estrelas do tipo solar no espectro visível, no entanto, sua aplicação direta a estrelas anãs M é inviável devido à intensa contaminação por bandas moleculares. A expansão da ferramenta para o infravermelho próximo é não apenas desejável, mas necessária. Esta revisão demonstra que tal expansão exigirá uma mudança metodológica fundamental.

O principal desafio será a construção de uma nova lista de linhas atômicas e moleculares, otimizada e validada para o infravermelho próximo. Estudos como os de Olander et al. (2025) e Nandakumar et al. (2023) fornecem um roteiro claro, destacando linhas promissoras de Fe I, Ti I, Ca I e moléculas como OH. A implementação bem-sucedida deste novo módulo NIR no *AutoTurbo* permitirá uma caracterização precisa e homogênea de anãs M, com grande impacto nas áreas de exoplanetologia e evolução galáctica.

Referências

- ALVAREZ, R.; PLEZ, B. Near-infrared narrow-band photometry of M-giant and Mira stars: models meet observations. *Astronomy & Astrophysics*, v. 330, p. 1109-1119, fev. 1998.
- CANTO MARTINS, Bruno Leonardo. Aglomerado estelar M67: processos de diluição e a evolução do momentum angular. 2007. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- EUROPEAN SOUTHERN OBSERVATORY (ESO). NIRPS: Near Infra Red Planet Searcher Overview. Garching, [s.d.]. Disponível

em: <https://www.eso.org/sci/facilities/lasilla/instruments/nirps/overview.html>.
Acesso em: 18 agost. 2025.

- GUSTAFSSON, B. et al. A grid of MARCS model atmospheres for late-type stars I. Methods and general properties. *Astronomy & Astrophysics*, v. 486, n. 3, p. 951-970, 2008.
- KARNAVAS, Alexandros Antoniadis. Derivation of M-Dwarf stellar parameters in the optical and near-infrared. 2024. Tese (Doutorado em Astronomia) – Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2024.
- NANDAKUMAR, G. et al. M giants with IGRINS I. Stellar parameters and α -abundance trends of the solar neighborhood population. *Astronomy & Astrophysics*, v. 675, A23, 2023.
- OLANDER, T. et al. Abundance analysis of benchmark M dwarfs. 2025. Preprint. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2505.07116v1>.
- OLIVEIRA FILHO, Kepler de Souza; SARAIVA, Maria de Fátima Oliveira. *Astronomia e Astrofísica*. Porto Alegre: Livraria da Física, 2014.
- ROCHA, Nathália Mattos Novaes da. Síntese e análise espectral solar. 2010. Monografia (Bacharelado em Física) – Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- SOUSA, S. G. et al. A new code for automatic determination of equivalent widths: Automatic Routine for line Equivalent widths in stellar Spectra (ARES). *Astronomy & Astrophysics*, v. 469, n. 2, p. 783-798, 2007.
- SOUSA, S. G. et al. ARES v2: new features and improved performance. *Astronomy & Astrophysics*, v. 577, A67, 2015.

Anexos



Figura 1: Representação visual das Leis de Kirchhoff para a análise espectroscópica.
Fonte: Kepler & Saraiva (2017).



Figura 2: Definição de largura equivalente (LE). Fonte: Rocha (2010).



Figura 3: Esquema visual para o uso do ARES. Fonte: Autoria própria.



Figura 4: Diagrama da metodologia espectroscópica. Fonte: Autoria própria.



Tabela 1: Linhas espectrais para o Ferro I do artigo "Abundance analysis of benchmark M dwarfs" (Olander et al., 2025).



Tabela 2: Linhas espectrais para o Cálcio I do artigo "Abundance analysis of benchmark M dwarfs" (Olander et al., 2025).



Tabela 3: Linhas espectrais para o Titânio I do artigo "Abundance analysis of benchmark M dwarfs" (Olander et al., 2025).



Tabela 4: Linhas espectrais para o Silício I do artigo "M giants with IGRINS" (Nandakumar et al., 2023).



Tabela 5: Linhas espectrais para o Cálcio I do artigo "M giants with IGRINS" (Nandakumar et al., 2023).



Tabela 6: Linhas espectrais para o Titânio I do artigo "M giants with IGRINS"
(Nandakumar et al., 2023).



Tabela 7: Linhas espectrais para o Ferro I do artigo "M giants with IGRINS"
(Nandakumar et al., 2023).



Tabela 8: Linhas espectrais para a Hidroxila do artigo "M giants with IGRINS"
(Nandakumar et al., 2023).



Tabela 9: Linhas espectrais para o CN do artigo "M giants with IGRINS" (Nandakumar
et al., 2023).



Tabela 10: Linhas espectrais para o CO do artigo "M giants with IGRINS"
(Nandakumar et al., 2023).



Tabela 10: Linhas espectrais para o CO do artigo "M giants with IGRINS"
(Nandakumar et al., 2023).

CÓDIGO: ET0708

AUTOR: ARTHUR VINICIUS SOUZA DA COSTA

COAUTOR: GUSTAVO SILVA XAVIER

ORIENTADOR: PABLO ELI SOARES DE OLIVEIRA

TÍTULO: Determinação do valor de corte para correção u^* em dados de fluxos noturnos de CO₂ no bioma Caatinga

Resumo

A compreensão da turbulência noturna é essencial para estimar corretamente os fluxos de carbono em ecossistemas semiáridos, como a Caatinga. Contudo, em condições estáveis, a baixa intensidade turbulenta compromete a técnica da covariância de vórtices, resultando na subestimação dos fluxos noturnos de CO₂. Para corrigir esse viés, utiliza-se o limiar de velocidade de fricção (u), conforme a metodologia proposta por Papale et al. (2006). Este estudo teve como objetivo determinar o valor de corte de u para fluxos noturnos de CO₂ em três sítios experimentais no Nordeste do Brasil: Açú (RN), Serra Talhada (PE) e Petrolina (PE). Foram aplicadas rotinas de bootstrapping para quantificar a incerteza estatística dos limiares, além de análises sazonais para avaliar a influência da variabilidade climática regional. Os resultados indicam diferenças marcantes entre os sítios: em Açú, o limiar apresentou forte variação sazonal, com valores mais elevados na estação seca ($\approx 0,37$ m/s), enquanto em Petrolina os limiares permaneceram mais estáveis ($\approx 0,10$ – $0,17$ m/s). Já em Serra Talhada observaram-se valores relativamente baixos ($\approx 0,04$ – $0,11$ m/s), mas com grande dispersão em algumas estações, refletindo maior sensibilidade à turbulência intermitente. A análise de bootstrapping confirmou que os valores de corte apresentam faixas de incerteza relevantes, reforçando a importância de sua determinação cuidadosa antes de se realizar o particionamento dos fluxos. Esses resultados destacam a necessidade d

Palavras-chave: u^* limiar; turbulência noturna; Caatinga; fluxos de carbono

TITLE: Determination of the threshold value for u^* correction in nighttime CO₂ flux data in the Caatinga biome.

Abstract

Understanding nocturnal turbulence is essential for correctly estimating carbon fluxes in semiarid ecosystems such as the Caatinga. However, under stable conditions, low turbulence intensity compromises the eddy covariance technique, leading to the

underestimation of nighttime CO₂ fluxes. To correct this bias, the friction velocity (u) threshold is commonly applied, following the methodology proposed by Papale et al. (2006). This study aimed to determine the u threshold for nighttime CO₂ fluxes at three experimental sites in Northeastern Brazil: Açú (RN), Serra Talhada (PE), and Petrolina (PE). Bootstrapping routines were applied to quantify the statistical uncertainty of the thresholds, in addition to seasonal analyses to assess the influence of regional climatic variability.**

The results indicate marked differences among the sites: in Açú, the threshold showed strong seasonal variation, with higher values during the dry season (≈ 0.37 m/s), whereas in Petrolina the thresholds remained more stable (≈ 0.10 – 0.17 m/s). In Serra Talhada, relatively low values were observed (≈ 0.04 – 0.11 m/s), but with wide dispersion in some seasons, reflecting greater sensitivity to intermittent turbulence. The bootstrapping analysis confirmed that threshold values present relevant uncertainty ranges, reinforcing the importance of their careful determination prior to flux partitioning. These findings highlight the need to consider both seasonality and spatial variability of turbulence in the Caat

Keywords: u threshold; nocturnal turbulence; Caatinga; carbon fluxes

Introdução

A compreensão dos processos turbulentos na camada limite atmosférica é fundamental para a estimativa das trocas de energia, massa e momentum entre a superfície terrestre e a atmosfera. Em particular, as condições noturnas apresentam grandes desafios para a medição de fluxos superficiais, especialmente em situações de estabilidade muito forte, quando a estratificação térmica atua de forma a suprimir a turbulência. Nesses casos, a técnica mais amplamente utilizada para a estimativa de fluxos turbulentos, a covariância de vórtices (eddy covariance), torna-se limitada, pois requer a presença de turbulência suficientemente intensa e sustentada para fornecer resultados representativos (Aubinet, 2008; Mahrt, 2010).

A Camada Limite Planetária (CLP) representa a região mais baixa da atmosfera, que responde diretamente às forçantes da superfície em escalas de tempo da ordem de uma hora ou menos (Stull, 1988). Durante o dia, a CLP é dominada por processos convectivos, com produção de turbulência devido ao aquecimento da superfície. Já durante a noite, a ausência dessa forçante térmica inibe a geração de turbulência, tornando a forçante mecânica (relacionada ao cisalhamento do vento) a principal responsável pela sua manutenção. A relação entre essas forçantes define o regime de turbulência: se a forçante mecânica for dominante, ocorre um regime fracamente estável; caso contrário, instala-se um regime fortemente estável com turbulência intermitente ou mesmo ausente (Sun et al., 2012).

Na Camada Limite Noturna (CLN), a transição entre esses regimes é um processo frequente e complexo. No início da noite, ventos mais fortes e maior mistura vertical mantêm a camada em um estado fracamente estável, com fluxos turbulentos relativamente intensos. Ao longo da noite, a perda radiativa da superfície e a redução do vento favorecem a evolução para um regime muito estável, onde a turbulência ocorre de

forma descontínua, caracterizando a turbulência intermitente (Coulter & Doran, 2002; Acevedo et al., 2006). Esse comportamento, aleatório no tempo e no espaço, dificulta a representação dos fluxos, podendo gerar erros sistemáticos nas estimativas noturnas, como discutido por Finnigan (2008) e Aubinet (2008). Além disso, estudos como Acevedo & Mahrt (2010) mostram que fluxos de mesoescala podem se tornar mais relevantes que os fluxos turbulentos em noites estáveis, adicionando outra camada de incerteza.

Vários estudos têm abordado formas de corrigir essas limitações. Uma das mais utilizadas é a correção por u^* , que consiste em estabelecer um limiar de turbulência abaixo do qual os dados noturnos são descartados ou substituídos por condições semelhantes com turbulência mais intensa (Goulden et al., 1996). Papale et al. (2006) propuseram uma metodologia padronizada para a determinação desse limiar, baseada em classes de temperatura e no uso de técnicas de reamostragem (bootstrapping) para estimar a incerteza associada. Reichstein et al. (2005) destacam ainda que a análise sazonal é fundamental para evitar vieses decorrentes da dependência dos fluxos em fatores como temperatura e disponibilidade hídrica. Por outro lado, Castellví et al. (2020) exploram alternativas ao uso de u^* , sugerindo abordagens baseadas em surface-renewal, que podem complementar os métodos tradicionais em certas condições.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar e comparar o limiar de u^* , no qual a turbulência passa a ser suficientemente intensa para efetuar o transporte de CO_2 , de forma que o fluxo se torne independente da intensidade da turbulência, em diferentes sítios experimentais no bioma Caatinga.

Metodologia

Este estudo foi realizado em três sítios experimentais localizados no bioma Caatinga: a Floresta Nacional de Açu (RN), a área experimental em Serra Talhada (PE) e a área experimental em Petrolina (PE). Essas regiões estão inseridas em um contexto semiárido caracterizado por elevada sazonalidade na precipitação, forte estresse hídrico e vegetação adaptada à escassez de água. A escolha desses locais permite avaliar o comportamento da turbulência noturna e seus efeitos sobre os fluxos de CO_2 em diferentes condições da Caatinga.

As medidas foram obtidas a partir de torres micrometeorológicas equipadas com sistemas de covariância de vórtices turbulentos (eddy covariance), compostos por anemômetros sônicos tridimensionais e analisadores de gás por infravermelho (IRGA/IRGASON, Campbell Scientific Inc.). Esses equipamentos registram a 10 Hz variáveis como velocidade do vento (componentes u , v e w), concentração de CO_2 e vapor d'água. Além disso, sensores auxiliares fornecem informações de radiação (onda curta e longa), saldo de radiação, temperatura e umidade relativa do ar, a uma frequência de 30 minutos.

Os dados foram processados em médias de 30 minutos e submetidos a rotinas de controle de qualidade para remoção de valores espúrios (Massman & Lee, 2002; Aubinet, 2008). Foram selecionados apenas períodos noturnos, entre 21h e 04h, em que a turbulência depende exclusivamente do cisalhamento mecânico.

A determinação do limiar de velocidade de fricção (u^*) foi realizada segundo a metodologia de Papale et al. (2006). Inicialmente, os dados foram estratificados em classes de temperatura do ar (quantis). Para cada classe, foi avaliada a relação entre o fluxo noturno de CO_2 e u^* , identificando o ponto a partir do qual os fluxos se tornam independentes da intensidade da turbulência. O valor final de corte foi obtido como a mediana dos limiares encontrados entre as classes de temperatura.

A incerteza desse limiar foi quantificada pelo método de bootstrapping, com 100 reamostragens aleatórias, gerando uma distribuição de limiares. Dessa distribuição, foram obtidos a mediana, o percentil 5% e o percentil 95%, fornecendo uma faixa de confiança para cada sítio experimental.

Além da análise com base no u^* , este estudo considera a comparação com o desvio padrão da velocidade vertical (σ_w), conforme sugerido por Acevedo et al. (2006) e Acevedo & Mahrt (2010). O objetivo é verificar se σ_w pode se mostrar uma métrica mais robusta em situações de turbulência intermitente, frequentes na Caatinga.

Resultados e Discussões

4.1. Limiar de u^* por estação e sítio

Os valores de corte de u^* apresentaram forte variação sazonal entre os três sítios analisados (Açu, Serra Talhada e Petrolina). Em geral, os limiares foram mais elevados durante a estação seca, particularmente em Açu, onde o valor mediano chegou a 0.38 m/s [0.29–0.47]. Esse comportamento está associado à maior estratificação térmica e à redução da mistura turbulenta em períodos de déficit hídrico, conforme apontado por Papale et al. (2006) e Goulden et al. (1996), que destacam que noites secas e estáveis tendem a exigir limiares mais altos de u^* para garantir fluxos representativos.

Por outro lado, em Serra Talhada, os limiares tenderam a valores mais baixos na estação chuvosa (0.04 m/s [0.03–0.12]), refletindo a influência de maior umidade do solo e forçantes mecânicas do vento, que mantêm a turbulência ativa mesmo em condições estáveis (Acevedo et al., 2006; Acevedo & Mahrt, 2010). Em Petrolina, os valores foram relativamente estáveis entre as estações, oscilando entre 0.09 e 0.17 m/s, sugerindo uma menor sazonalidade na intensidade da turbulência.

4.2. Sazonalidade dos limiares de u^*

A sazonalidade foi particularmente evidente em Açu, onde os limiares variaram de 0.075 m/s na estação seca-chuvosa até 0.376 m/s na estação seca. Esse contraste pode estar associado ao regime pluviométrico local e à resposta da vegetação ao estresse hídrico, que afeta a emissão de CO_2 noturno (Reichstein et al., 2005).

Esse resultado reforça a necessidade de aplicar limiares diferenciados por estação, evitando viés na estimativa do NEE (Net Ecosystem Exchange). Como mostrado por

Papale et al. (2006), a utilização de um único limiar fixo ao longo do ano pode resultar em superestimação ou subestimação da respiração noturna, especialmente em ecossistemas sazonalmente secos.

4.3. Estrutura turbulenta noturna e intermitência

Os resultados também sugerem que, em sítios como Serra Talhada, os baixos valores de u^* na estação chuvosa podem estar associados à ocorrência de turbulência intermitente (Acevedo et al., 2006; Coulter & Doran, 2002). Essa intermitência reduz a eficiência da mistura vertical e pode gerar forte variabilidade nos fluxos, como já relatado por Finnigan (2008) em ambientes noturnos fortemente estáveis.

A densidade $u^* \times \text{Fluxo}$ (gráficos 2D) evidenciou a existência de regiões de acúmulo de CO_2 em condições de baixa turbulência ($u^* < 0.1 \text{ m/s}$), reforçando a necessidade da filtragem noturna. Isso é consistente com estudos em ecossistemas semiáridos, onde a estabilidade atmosférica intensa favorece o desacoplamento

4.4. Comparação entre sítios

Ao comparar os três sítios, fica evidente que Açú apresenta limiares mais elevados na estação seca, enquanto Serra Talhada apresenta limiares mais baixos na estação chuvosa, e Petrolina se mantém mais estável entre as estações. Essa diferença espacial pode estar relacionada tanto às características locais (topografia, regime de ventos, estrutura da vegetação) quanto à instrumentação utilizada.

Estudos anteriores em florestas sazonais e ambientes semiáridos (Castellví et al., 2020; Acevedo & Mahrt, 2010) já apontaram que a variabilidade espacial do limiar de u^* está fortemente ligada ao regime de turbulência mecânica local. Isso sugere que o ajuste de u^* deve ser feito de forma específica por sítio, não sendo adequado adotar um valor generalizado para toda a Caatinga.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho reforçam a importância da correção por u^* em ecossistemas da Caatinga, sobretudo em condições noturnas e sob forte estabilidade atmosférica. Observou-se que o valor do limiar de u^* variou entre os diferentes sítios (Açú, Petrolina e Serra Talhada) e também entre as estações do ano, refletindo a influência das características locais e da sazonalidade na dinâmica da turbulência.

De maneira geral, verificou-se que:

Em Açú (RN), os valores de corte foram mais elevados durante a estação seca ($\approx 0,38 \text{ m/s}$), sugerindo que, sob condições de forte estabilidade, uma turbulência mais intensa é necessária para garantir o transporte eficiente de CO_2 .

Em Petrolina (PE), os limiares se mantiveram em torno de 0,10–0,17 m/s, com menor variação sazonal, o que pode estar relacionado a características locais da superfície e do regime de vento.

Já em Serra Talhada (PE), os valores de corte foram, em média, mais baixos, especialmente no período chuvoso ($\approx 0,04$ m/s), evidenciando que a turbulência mínima necessária para transporte de CO₂ pode ser menor nesse sítio.

Esses resultados demonstram que o limiar de u^* não é universal, mas dependente tanto da localização quanto da estação do ano, em concordância com o que foi descrito por Papale et al. (2006). Além disso, os intervalos de incerteza (p5–p95), obtidos via bootstrapping, mostraram que existe variação estatística significativa entre as amostras, confirmando que o uso de apenas um valor fixo pode introduzir vieses — conforme apontado também por Goulden et al. (1996) e Reichstein et al. (2005).

Assim, a aplicação da metodologia de Papale et al. (2006) associada ao uso de técnicas de bootstrapping se mostrou fundamental para reduzir incertezas e garantir maior robustez na correção dos fluxos de CO₂ noturnos na Caatinga. Além disso, os padrões encontrados ressaltam a importância de considerar a sazonalidade climática e a heterogeneidade dos sítios na análise, especialmente em biomas tropicais sazonais, onde as condições atmosféricas variam fortemente entre períodos chuvosos e secos.

Referências

ACEVEDO, O. C. et al. Intermittency and the exchange of scalars in the nocturnal surface layer. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 119, p. 41–55, 2006.

ACEVEDO, O. C.; MAHRT, L. Systematic vertical variation of mesoscale fluxes in the nocturnal boundary layer. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 135, n. 1, p. 19–30, 2010.

AUBINET, M. Eddy covariance CO₂ flux measurements in nocturnal conditions: an analysis of the problem. *Ecological Applications*, v. 18, n. 6, p. 1368–1378, 2008.

CASTELLVÍ, F. et al. Friction-velocity estimates using the trace of a scalar and the mean wind speed. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 177, p. 277–299, 2020.

COULTER, R. L.; DORAN, J. C. Spatial and temporal occurrences of intermittent turbulence during CASES-99. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 105, p. 329–349, 2002.

FINNIGAN, J. An introduction to flux measurements in difficult conditions. *Ecological Applications*, v. 18, n. 6, p. 1340–1350, 2008.

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.

PAPALE, D. et al. Towards a standardized processing of Net Ecosystem Exchange measured with eddy covariance technique: algorithms and uncertainty estimation. Biogeosciences Discussions, v. 3, n. 4, p. 571–607, 2006.

REICHSTEIN, M. et al. On the separation of net ecosystem exchange into assimilation and ecosystem respiration: review and improved algorithm. Global Change Biology, v. 11, p. 1424–1439, 2005.

SUN, J. et al. Turbulence regimes and turbulence intermittency in the stable boundary layer during CASES-99. Journal of the Atmospheric Sciences, v. 69, n. 1, p. 338–351, 2012.

Anexos



Figura1: Mapa da Região Nordeste localizando os sítios



Tabela 1. Valores dos cortes de u^* para cada estação dos sítios



Figura 2: Gráfico da dispersão do fluxo por u^* e sua linha de corte para Petrolina



Figura 3: Gráfico da dispersão do fluxo por u^* e sua linha de corte para Serra Talhada



Figura 4: Gráfico da dispersão do fluxo por u^* e sua linha de corte para Açú



Figura 5: Gráfico de Variação do corte de u^* por estação em Açú



Figura 6: Gráfico de Variação do corte de u^* por estação em Petrolina



Figura 7: Gráfico de Variação do corte de u^* por estação em Açú



Figura 8: Gráfico comparativo dos cortes de u^* de cada estação para os sítios



Figura 9: Gráfico de densidade do fluxo por u^* para Serra Talhada



Figura 10: Gráfico de densidade do fluxo por u^* para Açú



Figura 11: Gráfico de densidade do fluxo por u^* para Petrolina



Figura 12: Gráfico da Curva média do u^* por fluxo por estação

CÓDIGO: ET0719

AUTOR: PEDRO OLIVEIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: Design de Catalisadores para Ativação da Ligação C-H: desenvolvimento de ferramentas para análise de estrutura eletrônica

Resumo

O aquecimento global e a crescente demanda por fontes renováveis de energia têm motivado inúmeros estudos sobre a adsorção de gases em superfícies minerais. Neste trabalho, investigou-se a adsorção de metano em diferentes planos cristalográficos da calcita (CaCO_3), utilizando simulações clássicas de campo de força em conjunto com algoritmos de Monte Carlo. Foram calculadas as energias de superfície e de adsorção, além da identificação dos sítios de adsorção nos planos (110), (100), (103), (105) e (104). Embora a metodologia clássica empregada não tenha reproduzido com êxito os dados previamente reportados na literatura, os resultados obtidos evidenciam tendências relevantes e constituem um ponto de partida valioso para estudos futuros. Pesquisas subsequentes que façam uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e de outros métodos quânticos são esperadas para fornecer insights mais precisos sobre a estabilidade e o comportamento de adsorção do metano nas superfícies da calcita.

Palavras-chave: Adsorção de gases, Calcita (CaCO_3), Simulações de campo de força

TITLE: Catalyst Design for C-H Bond Activation: Development of Tools for Electronic Structure Analysis

Abstract

Global warming and the increasing demand for renewable energy sources have motivated numerous studies on gas adsorption on mineral surfaces. In this work, the adsorption of methane on different crystallographic planes of calcite (CaCO_3) was investigated using classical force field simulations combined with Monte Carlo algorithms. Surface and adsorption energies were calculated, and adsorption sites were identified on the (110), (100), (103), (105), and (104) planes. Although the classical methodology employed did not successfully reproduce previously reported literature data, the results reveal relevant trends and provide a valuable starting point for future studies. Subsequent research using Density Functional Theory (DFT) and other

quantum methods is expected to offer more accurate insights into the stability and adsorption behavior of methane on calcite surfaces.

Keywords: Gas adsorption, Calcite (CaCO_3), Force field simulations

Introdução

O aquecimento global representa uma ameaça séria tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana. Hoje em dia, há consenso de que este fenômeno é real, e existe uma apreensão crescente quanto aos seus impactos negativos sobre a biodiversidade. Esse aquecimento é impulsionado principalmente pelos gases de efeito estufa, que incluem óxido nitroso (N_2O), gases fluorados e dióxido de carbono (CO_2), entre outros. A elevação das emissões desses gases está ligada ao uso excessivo de combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo.

Por esse motivo, diversas fontes de energia renovável têm sido exploradas como alternativas viáveis. O biogás, composto principalmente por metano (CH_4), é uma fonte energética sustentável com grande potencial para uso futuro, apresentando-se como uma alternativa promissora para suprir demandas energéticas.

Diversos estudos vêm se dedicando a investigar a adsorção de gases em superfícies variadas — incluindo metais, sais, zeólitas e, principalmente, metal–organic frameworks (MOFs) — por meio de abordagens computacionais. Esses estudos combinam simulações clássicas, como dinâmica molecular, com técnicas quânticas baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), visando compreender os mecanismos de adsorção nesses materiais com alta precisão.

A calcita (CaCO_3) é a forma mais estável do carbonato de cálcio do ponto de vista termodinâmico em condições ambientais comuns. Por isso, ocorre como uma fase secundária frequente em ambientes próximos à superfície e constitui uma parte significativa de muitos solos e rochas. Além disso, em ambientes geológicos destinados ao armazenamento, espera-se que a calcita se forme como um produto de alteração dos materiais cimentícios por meio de um processo conhecido como carbonatação.

O presente estudo tem como objetivo investigar a adsorção do gás metano (CH_4) em diferentes planos cristalográficos da calcita — especificamente (110), (100), (103), (105) e (104) — utilizando uma abordagem baseada em teoria clássica combinada com métodos de mecânica estatística e simulações Monte Carlo. Estudos anteriores já demonstraram, por meio de cálculos de Density Functional Theory (DFT), que a morfologia superficial influencia significativamente a adsorção de metano na calcita, destacando o plano (110) como aquele com maior capacidade de adsorção em comparação ao plano mais estável energeticamente, o (104).

Metodologia

A partir do banco de dados aberto Crystallography Open Database (COD), foi obtido o arquivo CIF da calcita — um repositório público que reúne mais de 520.000 estruturas cristalográficas no formato CIF. Esse arquivo foi importado para o software BIOVIA Materials Studio, um ambiente de simulação completo para o desenvolvimento de materiais, que integra módulos como Adsorption Locator, Forcite e visualização estrutural.

No Materials Studio, as geometrias da estrutura de calcita e da molécula de metano foram otimizadas utilizando o campo de força COMPASS III, enquanto suas cargas parciais foram calculadas pelo método QEq (Charge Equilibration). Em seguida, foram construídos cinco modelos de superfícies cristalinas da calcita, correspondentes aos planos (110), (100), (103), (105) e (104).

Para explorar os sítios de adsorção, utilizou-se o módulo Adsorption Locator, que aplica buscas de Monte Carlo com recozimento simulado (simulated annealing) para identificar as configurações mais estáveis de adsorção em superfícies periódicas. Nesse processo, foram definidas regiões específicas de pesquisa — como caixas delimitadoras ou grupos de átomos — e configuradas as expressões energéticas, o campo de força e o método de cálculo de carga.

Com essas configurações, o Adsorption Locator permitiu mapear os sítios de menor energia superficial e calcular tanto as energias de superfície quanto as de adsorção dos modelos de calcita na presença de metano.

Resultados e Discussões

A célula unitária da calcita foi analisada, e seus parâmetros experimentais e otimizados estão apresentados na Tabela correspondente. O arquivo CIF foi obtido a partir de uma base estrutural, e a estrutura foi relaxada conforme descrito na Metodologia.

Foram avaliados cinco planos da calcita — (110), (100), (103), (105) e (104) — e as energias superficiais foram determinadas pela expressão clássica, em que E_{laje} representa a energia total da laje, n_{CaCO_3} é o número de unidades formulares CaCO_3 contidas na laje, E_{cerne} é a energia por unidade formula do sólido bulk, e $A_{\text{superfície}}$ é a área da superfície. Em termos termodinâmicos, superfícies com valores mais baixos de energia superficial são energeticamente mais estáveis. Segundo a literatura, a ordem de estabilidade dos planos analisados, da mais estável para a menos estável, é: (104) > (105) > (103) > (110) > (100).

A energia de adsorção do metano foi calculada considerando a diferença entre a energia do sistema superfície + molécula, a energia da superfície isolada e a energia da molécula isolada em sua conformação relaxada. Os resultados indicam que os valores negativos refletem uma adsorção energeticamente favorável. De acordo com estudos

prévios, a afinidade de adsorção observada para os planos analisados segue a ordem: (110) > (100) > (103) > (105) > (104).

As análises de localização de sítios de adsorção mostraram os pontos mais estáveis para o metano em cada plano da calcita. As imagens geradas a partir das geometrias otimizadas evidenciam claramente como os sítios de menor energia estão distribuídos, oferecendo informações valiosas para compreender a interação entre a molécula de metano e as superfícies cristalinas da calcita.

Conclusão

Os resultados obtidos a partir da modelagem clássica indicaram algumas tendências no comportamento da adsorção do metano nos diferentes planos da calcita. No entanto, o método empregado não foi capaz de reproduzir de forma satisfatória os dados já reportados na literatura, sobretudo em relação às energias de superfície e de adsorção. Ainda assim, este estudo representa um ponto de partida relevante para a compreensão do fenômeno, pois estabelece uma base metodológica inicial e destaca as limitações inerentes às abordagens puramente clássicas. Nesse sentido, trabalhos futuros utilizando métodos mais robustos, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e outras técnicas quânticas, tornam-se essenciais para aprofundar a investigação e obter resultados mais próximos da realidade físico-química.

Referências

Referências

- [1] Daniel B Botkin et al. <<Forecasting the effects of global warming on biodiversity>>. Em: Bioscience 57.3 (2007), pp. 227–236.
- [2] Franciscus Dentener et al. <<The global atmospheric environment for the next generation>>. Em: Environmental Science & Technology 40.11 (2006), pp. 3586–3594.
- [3] Climate Change. <<4.5 Greenhouse Gas Emissions and Global Climate Change>>. Em: ().
- [4] Mark D Staples, Robert Malina e Steven RH Barrett. <<The limits of bioenergy for mitigating global life-cycle greenhouse gas emissions from fossil fuels>>. Em: Nature Energy 2.2 (2017), pp. 1–8.
- [5] Shivali Sahota et al. <<Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives>>. Em: Bioresource Technology Reports 1 (2018), pp. 79–88.
- [6] Borja Hernandez e Mariano Martin. <<Optimal process operation for biogas reforming to methanol: effects of dry reforming and biogas composition>>. Em: Industrial & Engineering Chemistry Research 55.23 (2016), pp. 6677–6685.
- [7] Yungok Ihm et al. <<Microstructure-dependent gas adsorption: accurate predictions of methane uptake in nanoporous carbons>>. Em: Journal of Chemical Theory and Computation 10.1 (2014), pp. 1–4.

- [8] C Dow e Fredrik Paul Glasser. «Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials». Em: Cement and Concrete Research 33.1 (2003), pp. 147–154.
- [9] D Bennett. «Cementitious materials in safety cases for geological repositories for radioactive waste: role, evolution and interactions». Em: Proceedings of workshop organised by the OECD/NEA Integration Case for the Safety Group, Brussels. 2009.
- [10] Abdulmujeeb T Onawole et al. «Effect of surface morphology on methane interaction with calcite: a DFT study». Em: RSC advances 10.28 (2020), pp. 16669–16674.
- [11] BIOVIA Materials Studio. Versão 2024. Software de modelagem e simulação molecular. BIOVIA, Dassault Systèmes. San Diego: Dassault Systèmes, 2024.

Anexos



Capa



Página1



Página2



Página3



Página4



Página5



Página6



Página7

CÓDIGO: ET0748

AUTOR: GABRIEL MEDEIROS DOS SANTOS

ORIENTADOR: EDIMILSON FÉLIX DA SILVA

TÍTULO: Estudo dos efeitos de interface ferromagneto/semicondutor na dinâmica da magnetização

Resumo

O presente trabalho investiga a influência da interface entre ferromagnetos e semicondutores na dinâmica de magnetização, com foco em filmes finos multicamadas de Si/Ni e AlN/Ni produzidos por magnetron sputtering. O níquel foi escolhido devido às suas propriedades ferromagnéticas, enquanto o silício e o nitreto de alumínio atuam como espaçadores não magnéticos de naturezas distintas. A caracterização magnética quase-estática, realizada por meio de magnetometria de amostra vibrante (VSM), revelou a presença de anisotropia uniaxial nos filmes, tanto no plano quanto fora dele. Já a análise dinâmica foi conduzida por medidas de magnetoimpedância (MI), na faixa de frequência de 1 MHz a 3 GHz, com variação do campo externo entre -300 Oe e $+300$ Oe. Os resultados mostraram que as amostras de Si/Ni apresentam menor variação relativa de impedância, enquanto as amostras de AlN/Ni exibem uma resposta mais intensa. Além disso, verificou-se que o aumento do número de bicamadas intensifica a resposta de MI, embora não provoque modificações significativas no formato nem na posição dos picos observados.

Palavras-chave: Magnetoimpedância, Filmes finos ferromagnéticos, Multicamadas

TITLE: Study of Ferromagnet/Semiconductor Interface Effects on Magnetization Dynamics

Abstract

This work investigates the influence of the interface between ferromagnets and semiconductors on magnetization dynamics, focusing on multilayer thin films of Si/Ni and AlN/Ni produced by magnetron sputtering. Nickel was chosen due to its ferromagnetic properties, while silicon and aluminum nitride act as nonmagnetic spacers with distinct characteristics. Quasi-static magnetic characterization, performed using vibrating sample magnetometry (VSM), revealed the presence of uniaxial anisotropy in the films, both in-plane and out-of-plane. Dynamic analysis was carried out through magnetoimpedance (MI) measurements in the frequency range from 1 MHz to 3 GHz, with external magnetic fields varying between -300 Oe and $+300$ Oe. The results showed that Si/Ni samples exhibit a smaller relative change in impedance, while AlN/Ni samples display a stronger response. Furthermore, it was observed that increasing the number of bilayers enhances the MI response, although without significant modifications in either the shape or the position of the peaks.

Keywords: Magnetoimpedance, Ferromagnetic thin films, Multilayers

Introdução

Filmes finos constituem uma classe de materiais nanoestruturados cuja espessura típica varia de poucos nanômetros a algumas centenas de nanômetros, sendo largamente utilizados no estudo de propriedades magnéticas, elétricas e ópticas[1, 2, 5]. No contexto da dinâmica de magnetização, essas estruturas oferecem um ambiente controlado para a investigação de fenômenos dependentes da espessura, da morfologia e das interfaces entre diferentes camadas.

A resposta magnética de um filme fino é fortemente influenciada por fatores como

aniso-
tropia magnética, rugosidade interfacial, difusão atômica e tensões residuais, os quais podem ser modulados por meio da escolha dos materiais constituintes e pela configuração de empilha-
mento adotada[4]. Nesse sentido, a combinação de diferentes materiais em multicamadas permite explorar efeitos de acoplamento interfacial e modificar propriedades como coercividade, magnetização de saturação e comportamento dinâmico sob campos de alta frequência.

O objetivo central deste estudo é investigar como a variação da espessura total e o número de interfaces influenciam a magnetoimpedância dos filmes, buscando correlacionar tais varia-
ções com mudanças na dinâmica de magnetização. A magnetoimpedância, por sua vez, é uma técnica sensível a alterações nas propriedades magnéticas e elétricas do material, tornando-se uma ferramenta adequada para a análise da influência das mudanças na estrutura do filme sobre o comportamento dinâmico do sistema[3].

Metodologia

Produção das amostras

As amostras foram produzidas pela técnica de magnetron sputtering em um sistema comercial Rapiet/Orion da AJA International. O processo é conduzido em uma câmara mantida inicialmente em vácuo de base da ordem de $3 \cdot 10^{-7}$ torr, de modo a reduzir ao máximo a presença de impurezas gasosas. Em seguida, um gás nobre (argônio) é introduzido até atingir a pressão de trabalho, próxima de $3 \cdot 10^{-3}$ torr.

Sob a aplicação de uma diferença de potencial entre o alvo (material a ser depositado) e o substrato, os átomos de argônio são ionizados, formando um plasma. Os íons acelerados colidem com a superfície do alvo, promovendo a ejeção de átomos que se depositam sobre o substrato. A presença do campo magnético no sistema magnetron aumenta a densidade do plasma e, con-

sequentemente, a eficiência do processo, possibilitando maior controle da taxa de deposição e da espessura final do filme.

Para este trabalho, foram utilizadas diferentes condições de deposição para cada material. No caso do silício, aplicou-se uma potência de 80 W a uma pressão de $1,0 \cdot 10^{-2}$ torr, obtendo-se uma taxa de deposição de aproximadamente 0,43, Å/s. Para o nitreto de alumínio (AlN), utilizou-se uma potência de 200W a uma pressão de $3,0 \cdot 10^{-3}$ torr, resultando em uma taxa de deposição de 0,26, Å/s. Já para o níquel, manteve-se a mesma pressão de $3,0 \cdot 10^{-3}$ torr, aplicando-se 100W de potência, o que proporcionou uma taxa de deposição de 1,1, Å/s.

Medidas quase-estáticas

A caracterização magnética quase-estática das amostras foi realizada por meio da técnica de magnetometria por amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometry — VSM), utilizando um equipamento LakeShore (Model 7404). Nesse método, a amostra é fixada em uma haste posicionada entre dois eletroímãs que geram um campo magnético uniforme. A haste é então submetida a uma vibração mecânica controlada, de modo que a variação do fluxo magnético, associada ao momento magnético da amostra, induz uma tensão elétrica nas bobinas de detecção, em concordância com a lei de Faraday da indução eletromagnética. Essa técnica possibilita a obtenção de parâmetros magnéticos relevantes, como a magnetização de saturação, o campo coercitivo e a anisotropia magnética, fornecendo informações fundamentais sobre o comportamento quase-estático dos filmes finos.

Para esta caracterização, foram realizadas medidas angulares com o objetivo de determinar o tipo de anisotropia presente nas amostras. O ângulo 0° foi definido ao longo do maior eixo do retângulo da amostra, enquanto a direção perpendicular a esse eixo foi arbitrariamente definida como 90° .

Magnetoimpedância

Para investigar a dinâmica de magnetização, foi empregada a técnica de magnetoimpedância (MI). Essa técnica mede a variação da impedância elétrica de um material em função da aplicação de um campo magnético externo e da frequência de uma corrente alternada que o percorre. No regime de altas frequências, da ordem de centenas de megahertz até alguns gigahertz, o fenômeno predominante é a ressonância ferromagnética (FMR), responsável por determinar a variação da permeabilidade efetiva e, consequentemente, da impedância elétrica do sistema.

Essa técnica é particularmente útil para a análise do comportamento dinâmico de materiais ferromagnéticos, uma vez que pequenas alterações estruturais, interfaciais ou magnéticas podem produzir variações significativas no sinal medido. Em especial, fatores microestruturais como espessura das camadas, rugosidade superficial, qualidade das interfaces, tamanho e forma dos grãos cristalinos, presença de tensões internas e grau de ordem cristalina influenciam diretamente a permeabilidade magnética em altas frequências. Esses aspectos podem modificar a largura de linha da ressonância, a posição do campo ressonante e a intensidade da resposta, permitindo correlacionar as propriedades de crescimento e deposição dos filmes com o comportamento magnético dinâmico observado.

Resultados e Discussões

Medidas quasi-estáticas

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos por meio da técnica de VSM, em que o campo magnético externo foi aplicado desde a direção do eixo maior do retângulo da amostra até o eixo menor, perpendicular a este, sendo sempre orientado paralelamente à superfície do filme, caracterizando uma medida no plano. Observa-se que os filmes apresentam um campo de saturação

relativamente baixo, comportamento esperado para filmes finos ferromagnéticos em função da espessura reduzida e da influência das interfaces.

Figura 1 (Letra a até letra f)

Além disso, nota-se uma maior dificuldade em atingir a saturação da magnetização quando o campo é aplicado em 0° , o que caracteriza essa direção como eixo duro. Por outro lado, para 90° , observa-se uma maior facilidade na magnetização, indicando tratar-se do eixo fácil. Esse comportamento é evidenciado pelo formato das curvas de histerese, que apresentam maior inclinação e magnetização remanente quando o campo é aplicado ao longo do eixo fácil.

Com os resultados obtidos entre 0° e 360° , é possível analisar o comportamento magnético da amostra sob a aplicação de campo externo em todas as direções no plano do filme. Para uma caracterização mais detalhada da anisotropia, foram extraídos os valores da magnetização remanente (M_r) em função do ângulo, como ilustrado na Figura 2

Figura 2 (Letra a e letra b)

Os resultados confirmam a presença de anisotropia uniaxial, uma vez que M_r apresenta modulação aproximadamente senoidal com período de 180° . Esse comportamento evidencia que as condições de deposição e a estrutura das interfaces desempenham papel relevante na definição do eixo preferencial de magnetização.

Magnetoimpedância

As medidas de magnetoimpedância foram realizadas na faixa de frequências de 1MHz a 3GHz, sob aplicação de campo magnético externo variando de -300Oe a $+300\text{Oe}$. A Figura 3 apresenta os resultados experimentais para diferentes frequências, destacando as curvas obtidas em 1, 1,2 e 1,5GHz para as amostras investigadas.

Figura 3 (Letra a até letra f)

As curvas obtidas apresentam boa definição para os diferentes intervalos de frequência, evidenciando a sensibilidade da impedância às variações do campo magnético externo. Essa resposta está diretamente associada às modificações da permeabilidade magnética efetiva do mate-

rial. Observa-se ainda que, com o aumento da frequência, a amplitude da variação de impedância cresce, refletindo a maior contribuição dos processos dinâmicos de magnetização. Na faixa de frequências analisada não se observa deslocamento dos picos de impedância, nem alteração significativa da posição em que ocorrem, o que sugere que o sistema ainda não atinge plenamente a condição de ressonância ferromagnética.

Ao comparar os dois sistemas, nota-se que nas amostras de Si/Ni a resposta é mais intensa apenas para o empilhamento de cinco bicamadas, enquanto o aumento no número de repetições reduz a variação relativa da impedância. Em contraste, nas amostras de AlN/Ni o aumento no número de bicamadas leva a um crescimento progressivo e mais expressivo da variação de impedância, indicando que a presença do espaçador de AlN favorece a resposta dinâmica.

De forma geral, os resultados indicam que o número de repetições e a natureza do material espaçador desempenham papéis centrais na determinação da resposta de magnetoimpedância. O aumento no número de interfaces e da espessura efetiva do filme contribui para intensificar o efeito, revelando que a arquitetura dos filmes finos pode ser explorada como um parâmetro de ajuste fino das propriedades dinâmicas desses sistemas.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a dinâmica de magnetização em filmes finos multicamadas pode ser modulada de maneira significativa pelo controle da arquitetura do sistema, em especial pela escolha do material espaçador e pelo número de bicamadas. As medidas de VSM evidenciaram a presença de anisotropia uniaxial nos filmes, reforçando que as condições de de- posição e a qualidade das interfaces desempenham papel crucial na definição do eixo preferencial de magnetização.

Nas medidas dinâmicas, verificou-se que o silício não exerce influência marcante sobre a

resposta de magnetoimpedância: o aumento no número de bicamadas não resultou em alterações expressivas na intensidade da impedância, nem em deslocamentos ou mudanças na forma dos picos observados. Em contraste, o nitreto de alumínio apresentou uma variação progressiva e mais pronunciada da impedância com o aumento do número de bicamadas, embora também não tenha provocado deslocamentos significativos na posição dos picos para as frequências analisadas.

De modo geral, os resultados confirmam a viabilidade de explorar a engenharia de interfaces como ferramenta estratégica para ajustar as propriedades magnéticas dinâmicas de filmes finos. Em particular, a possibilidade de modular a magnetoimpedância por meio da escolha do material espaçador e do número de repetições abre perspectivas promissoras para aplicações em dispositivos sensoriais, componentes de micro-ondas, sistemas de armazenamento magnético e tecnologias emergentes de spintrônica. Assim, este trabalho contribui não apenas para a compreensão dos mecanismos fundamentais que regem a dinâmica de magnetização em sistemas híbridos ferromagneto/semicondutor, mas também para o desenvolvimento de novos materiais funcionais com desempenho ajustável conforme a aplicação desejada.

Referências

1. Hirohata, A. & Takanashi, K. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, 193001 (2014).
2. Hirohata, A. et al. Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 509, 166711 (2020).
3. Phan, M.-H. & Peng, H.-X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science* 53, 323–420 (2008).
4. Silva, E. F. d. Propriedades magnéticas quase estáticas e dinâmicas de filmes

ferromagné-
ticos bifásicos tese de doutoramento (Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Natal,
RN, Brasil, 2016).

5.Vedmedenko, E. Y. et al. The 2020 magnetism roadmap. Journal of Physics D:
Applied
Physics 53, 453001 (2020).

Anexos



Figura 1 a



Figura 1 b



Figura 1 c



Figura 1 d



Figura 1 e



Figura 1 f



Figura 2 b



Figura 2 a



Figura 3 a



Figura 3 b



Figura 3 c



Figura 3 d



Figura 3 e



Figura 3 f

CÓDIGO: ET0761

AUTOR: FRANCISCO JANIO DE PAIVA LIMA

ORIENTADOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

TÍTULO: Síntese e caracterização de nanofolhas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtidas por diferentes rotas de síntese

Resumo

O hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, é um material de grande relevância para várias aplicações tecnológicas, como baterias recarregáveis, supercapacitores, catálise e sensores, devido às suas propriedades magnéticas e eletroquímicas. No entanto, a obtenção de partículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com tamanho nanométrico e alta área superficial continua sendo um desafio significativo, devido à complexidade dos métodos de síntese tradicionais. Este trabalho propõe-se a investigar duas rotas distintas de síntese de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, utilizando a técnica hidrotermal e a precipitação química, sendo esta última inédita para a produção de nanopartículas desse material.

Apresentamos os resultados obtidos com essas metodologias, discutindo suas influências sobre as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Além disso, um processo de fragmentação foi empregado para obter nanofolhas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, visando melhorar suas características para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia e em processos catalíticos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas, como Difração de Raios X (DRX) e medidas magnéticas, permitindo uma comparação detalhada entre as rotas e a análise de suas potenciais aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: $\text{Ni}(\text{OH})_2$; Nanofolhas; Síntese hidrotermal; Precipitação química;

TITLE: Synthesis and characterization of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes obtained by different methods

Abstract

Nickel hydroxide, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, is a material of great relevance for various technological applications, such as rechargeable batteries, supercapacitors, catalysis, and sensors, due

to its magnetic and electrochemical properties. However, obtaining Ni(OH)_2 particles with nanometric size and high surface area remains a significant challenge due to the complexity of traditional synthesis methods. This work proposes to investigate two distinct routes for synthesizing Ni(OH)_2 , using the hydrothermal technique and chemical precipitation, the latter being unprecedented for producing nanoparticles of this material. We present the results obtained with these methodologies, discussing their influences on the morphological, structural, and magnetic properties of Ni(OH)_2 . Furthermore, a fragmentation process was employed to obtain Ni(OH)_2 nanoflakes, aiming to improve their characteristics for applications in energy storage devices and catalytic processes. The synthesized samples were characterized by different techniques, such as X-Ray Diffraction (XRD) and magnetic measurements, allowing a detailed comparison between the routes and analysis of their potential technological applications.

Keywords: Ni(OH)_2 ; Nanosheets; Hydrothermal synthesis; Chemical precipitation;

Introdução

1 Introdução

O hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) é um material de grande interesse tecnológico, com aplicações em baterias recarregáveis, supercapacitores, catálise e sensores. Este composto apresenta diferentes estruturas cristalinas e propriedades magnéticas, que podem ser ajustadas em função do método de síntese e da morfologia obtida. Em particular, a obtenção de partículas nanométricas de Ni(OH)_2 é de grande relevância, uma vez que estruturas ultrafinas, com espessura reduzida na escala nanométrica, podem influenciar diretamente suas propriedades estruturais e magnéticas. Tradicionalmente, o Ni(OH)_2 é sintetizado por rotas como a hidrotermal e a eletrodeposição. Entretanto, a busca por métodos capazes de gerar partículas cada vez menores, com maior controle de tamanho, morfologia e, em escala industrial, ainda constitui um desafio. Em trabalhos anteriores, diferentes técnicas demonstraram a influência de variáveis como temperatura e tempo de reação sobre o crescimento cristalino, impactando diretamente as propriedades físicas e magnéticas do material. No presente estudo, investigamos a síntese de Ni(OH)_2 pela precipitação química, uma rota não citada para a produção de Ni(OH)_2 , empregando variações de temperatura como principal parâmetro de controle.

1

Além disso, aplicamos um processo de fragmentação ao material sintetizado, resultando na formação de nanofolhas ultrafinas de Ni(OH)_2 .

Até onde sabemos, este é o primeiro trabalho que combina a precipitação química com a fragmentação molecular para a obtenção de nanofolhas ultrafinas de Ni(OH)_2 , discutindo suas propriedades estruturais e magnéticas, bem como seu potencial em aplicações energéticas e catalíticas a nível industrial.

Metodologia

2 Metodologia

Como relatado na literatura, o método hidrotermal é amplamente utilizado para a síntese de partículas de Ni(OH)_2 . Em nossos experimentos, observamos que a variação do tempo de reação permitiu o controle parcial do tamanho das partículas, porém sem atingir as dimensões desejadas. Considerando, ainda, o interesse em desenvolver um processo que pudesse ser futuramente replicado em larga escala, investigamos a precipitação química como rota alternativa de síntese.

2.1 Síntese por precipitação química (rota inédita)

O método consistiu na síntese do Ni(OH)_2 por precipitação química, utilizando soluções de sais de níquel e um agente precipitante (NaOH). Diferentes temperaturas de reação foram aplicadas (Room Temperature [RT] e 0°C) com o objetivo de controlar progressivamente o tamanho das partículas. Este método, até o momento, não havia sido relatado na literatura para o Ni(OH)_2 , caracterizando-se como uma rota inovadora. Considerando sua eficácia, a metodologia foi posteriormente ajustada, otimizando a proporção entre reagentes e produtos, de modo a possibilitar uma futura aplicação em escala industrial.

2.1.1 Ni(OH)_2 - RT

Os sais de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água destilada sob agitação até que a solução apresetasse aspecto homogêneo. Em seguida, uma quantidade significativa de NaOH foi adicionada diretamente à solução, desencadeando uma reação exotérmica característica. A mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente (RT, $\sim 24^\circ\text{C}$) por aproximadamente 2 h. Entretanto, a formação de Ni(OH)_2 ocorreu imediatamente após o contato do NaOH com a solução, resultando em partículas de tamanho nanométrico, em torno de 5,60 nm.

O processo apresentou alto rendimento e resultados satisfatórios, mas o consumo de NaOH era elevado. Visando maior viabilidade para futura reprodução em larga escala, ajustamos o método reduzindo em 1/3 a massa inicialmente utilizada de NaOH (Ni(OH)_2 - RT Nova Receita (NR)).

2.1.2 Ni(OH)_2 - RTNR

Seguindo o mesmo procedimento da síntese anterior, mas reduzindo a quantidade de NaOH para 2/3 da massa inicial, enquanto se manteve constante a quantidade de sais de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e os demais parâmetros experimentais (tempo e temperatura), foram obtidas partículas com tamanho médio de 5,83 nm. Embora ligeiramente maiores que as da primeira síntese, este método apresentou um melhor custo-benefício, tornando-se mais adequado para produção em larga escala.

Com base no princípio da interação molecular em função da temperatura onde o calor tende a expandir e o resfriamento a contrair, adotou-se a redução da temperatura de 24°C (RT) para 0°C , visando favorecer a formação de partículas menores e mais ordenadas.

2

2.1.3 Ni(OH)_2 - 0°C

Esta síntese exigiu maior cuidado devido ao fator da temperatura. Inicialmente, a água destilada foi resfriada até aproximadamente 2°C . Para manter as condições estáveis, utilizou-se um frigobar adaptado com agitador magnético em seu interior, além de pérolas de sílica em gel distribuídas no compartimento, com a finalidade de absorver a umidade e evitar danos ao equipamento. A partir desse ponto, todos os procedimentos

foram realizados dentro do ambiente controlado do frigobar.

Uma porção da água destilada resfriada foi transferida para um béquer posicionado dentro de outro béquer maior, contendo gelo e água, de modo a assegurar que a solução permanecesse a 0 °C durante a agitação. Em seguida, adicionaram-se os sais de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mantendo-se a agitação por 10 minutos. Paralelamente, preparou-se a solução de NaOH utilizando o restante da água destilada resfriada, de forma a minimizar o efeito exotérmico característico desta solução. Após a estabilização da temperatura novamente em 0 °C, a solução de NaOH foi adicionada à solução de níquel, mantendo-se a agitação constante por 2 h.

A temperatura foi monitorada durante todo o experimento por meio de um termômetro eletrônico, cuja sonda permaneceu no interior do frigobar, enquanto o visor externo permitia o acompanhamento sem a necessidade de abrir a porta. O cabeamento fino do agitador magnético e do termopar garantiu o fechamento adequado do sistema, preservando a estabilidade térmica.

Como resultado, o processo foi bem-sucedido, produzindo nanopartículas ainda menores, com tamanho médio de 4,46 nm.

2.2 Produção de nanofolhas

Após a síntese, as amostras (RTNR) foram selecionadas para a formação de nanofolhas. O procedimento consistiu em submeter uma pequena quantidade do material bruto de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a um processo de fragmentação controlada. Como o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é insolúvel em água, essa característica foi explorada para garantir que o material não se perdesse no meio líquido durante o processo, que serviu apenas como meio de propagação das ondas do equipamento de sonificação, sem função química significativa.

O material foi então submetido a um longo processo de fragmentação por um disruptor molecular, com 12 a 16 horas de sonificação, com o objetivo de reduzir ainda mais o tamanho das partículas. Esse procedimento permitiu a obtenção de nanofolhas ultrafinas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, com espessura média de 2,19 nm para a amostra RTNR.

2.3 Técnicas de caracterização

As amostras foram analisadas pelas seguintes técnicas:

- Difração de Raios X (DRX): identificação de fases cristalinas e cálculo do tamanho de cristalito. As medidas de difração de raios-X foram feitas num difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex-II, com fonte de radiação X de cobre.
- Medidas magnéticas (MxH e MxT): magnetização em função do campo e da temperatura, para avaliar propriedades magnéticas e efeitos de tamanho. As medidas magnéticas foram feitas num magnetômetro de amostra vibrante da marca Quantum Design, modelo Dynacool.

3

2.3.1 Tamanho do Cristalito

Para determinar os tamanhos de cristalitos utilizamos a equação de Scherrer e os difratogramas de raios X. Matematicamente, essa equação é descrita por:

$$D = K\lambda (1) \beta \cos\theta$$

em que D representa o tamanho médio do cristalito, K é a constante de forma, λ o comprimento

Resultados e Discussões

3 Resultados e Discussões

3.1 Processo hidrotermal

A síntese hidrotermal foi feita numa célula de teflon. O nitrato de níquel foi dissolvido na água e adicionamos

3.2 Processo por precipitação química

A síntese por precipitação química, inédita para o Ni(OH)_2 , revelou-se mais eficaz que o método hidrotermal, produzindo partículas de tamanho significativamente menor. A diminuição da temperatura de reação resultou em partículas cada vez menores, evidenciando o controle direto do tamanho via este parâmetro. As análises de DRX mostraram picos alargados, indicando cristalitos nanométricos.

3.3 Formação de nanofolhas

A fragmentação adicional possibilitou a obtenção de nanofolhas lamelares, com espessuras e áreas nanométricas ideais para a aplicação na engenharia.

3.4 Medidas magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em função da temperatura (MxT) e do campo (MxH):

3.4.1 Ni(OH)_2 0 °C

Lembrete: Inserir imagem e discussão

- MxT: permitiu observar a dependência da magnetização com a temperatura, indicando regimes super- paramagnéticos nas partículas menores;
- MxH: curvas de histerese evidenciaram diferenças de coercividade e magnetização de saturação entre as amostras.

3.4.2 Ni(OH)_2 RT

Lembrete: Inserir imagem e discussão

4

- MxT: permitiu observar a dependência da magnetização com a temperatura, indicando regimes super- paramagnéticos nas partículas menores;
- MxH: curvas de histerese evidenciaram diferenças de coercividade e magnetização de saturação entre as amostras.

3.4.3 Ni(OH)_2 RT - Nanofolhas

Lembrete: Inserir imagem e discussão

- MxT: permitiu observar a dependência da magnetização com a temperatura, indicando regimes super- paramagnéticos nas partículas menores;
- MxH: curvas de histerese evidenciaram diferenças de coercividade e magnetização de saturação entre as amostras.

3.5 Tabela comparativa

Tabela 1: Comparação entre os métodos de síntese em termos de tamanho médio das partículas (equação de Scherrer) e desempenho magnético.

Método

Precipitação química Precipitação química Nanofolhas

Parâmetro variado

Temperatura (0 °C) Temperatura RT Fragmentação

Tamanho médio L (nm) 04, 46

05, 83

05, 19

Tamanho médio d (nm) 02, 40

02, 48

02, 14

Propriedades magnéticas

M×T: tendência superparamagnética em tempos curtos M×H: maior coercividade em partículas menores M×H / M×T: resposta diferenciada devido à morfologia

3.5.1 Aplicações

As nanofolhas de Ni(OH)₂ obtidas apresentam propriedades estruturais e magnéticas que ampliam seu potencial em diferentes áreas tecnológicas. Graças ao tamanho nanométrico e ao comportamento eletroquímico favorável, destacam-se como materiais ativos para supercapacitores do tipo pseudocapacitivo. Além disso, o caráter catalítico permite sua utilização em sensores eletroquímicos, como na detecção de glicose e peróxido de hidrogênio, e em processos ambientais, a exemplo da fotodegradação de corantes orgânicos sob luz UV ou visível, reforçando sua versatilidade em aplicações energéticas e sustentáveis

Conclusão

4 Conclusões

Demonstramos que o Ni(OH)₂ pode ser sintetizado com sucesso por duas rotas distintas: hidrotérmica e precipitação química. A primeira rota evidenciou a influência do tempo no crescimento das partículas, enquanto a segunda, inédita, destacou-se pela eficiência na redução do tamanho por meio do controle da temperatura.

A obtenção de nanofolhas a partir da fragmentação do material sintetizado permitiu a formação de estruturas ainda menores, de grande potencial para aplicações em energia e catálise.

As análises de DRX e medidas magnéticas confirmaram as diferenças estruturais e magnéticas entre as amostras, reforçando o papel da precipitação química como rota inovadora para síntese de Ni(OH)₂.

Referências

Referências

dfghjklç] çlkjhgfds

CÓDIGO: ET0767

AUTOR: WANDERLEY DE OLIVEIRA BEZERRA

COAUTOR: MEYRELLE FIGUEIREDO LIMA

ORIENTADOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

TÍTULO: ANÁLISE FÍSICA, TÉRMICA E MECÂNICA DE FILMES
POLIMÉRICOS À BASE DE ALGINATO DE SÓDIO E COROA DE ABACAXI
(Ananas comosus (L.) Merr.)

Resumo

Os filmes poliméricos biodegradáveis têm despertado crescente interesse como alternativa sustentável aos plásticos sintéticos, de difícil degradação. Este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes à base de alginato de sódio e pó de coroa de abacaxi, avaliando suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. O resíduo agroindustrial da coroa foi tratado, seco, moído e peneirado, sendo incorporado em diferentes formulações pelo método casting. O planejamento experimental utilizou um delineamento composto central rotacional, variando as concentrações de alginato, pó de coroa e glicerol. As amostras foram analisadas quanto ao teor de umidade, solubilidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas, estabilidade térmica por termogravimetria (TG), morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e interações químicas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os resultados indicaram que a adição do pó de coroa possibilitou a obtenção de filmes homogêneos, com variação significativa das propriedades em função da composição. As formulações reformuladas (P1 e P2) apresentaram menores valores de solubilidade e umidade, além de maior resistência mecânica e estabilidade térmica em comparação aos controles. Assim, os filmes produzidos mostram potencial promissor para aplicação em embalagens biodegradáveis, favorecendo a valorização de resíduos agroindustriais e contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis.

Palavras-chave: Biopolímeros; poliméricos; Alginato;Coroa de abacaxi;Sustentabilidade.

TITLE: TITLE: PHYSICAL, THERMAL AND MECHANICAL ANALYSIS OF
POLYMERIC FILMS BASED ON SODIUM ALGINATE AND PINEAPPLE
CROWN (Ananas comosus (L.) Merr.)

Abstract

Biodegradable polymer films have attracted increasing interest as a sustainable alternative to synthetic plastics, which are difficult to degrade. This study aimed to develop and characterize films based on sodium alginate and pineapple crown powder, evaluating their physical, mechanical, and thermal properties. The agro-industrial residue from the crown was treated, dried, ground, and sieved, then incorporated into different formulations using the casting method. The experimental design followed a central composite rotational scheme, varying the concentrations of alginate, crown powder, and glycerol. The films were characterized in terms of moisture content, solubility, thickness, water vapor permeability, mechanical properties, thermal stability by thermogravimetry (TG), morphology by scanning electron microscopy (SEM), and chemical interactions by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Results showed that the incorporation of pineapple crown powder enabled the production of homogeneous films, with significant variations in their properties depending on composition. Reformulated samples (P1 and P2) exhibited lower solubility and moisture content, as well as higher mechanical resistance and thermal stability compared to controls. Therefore, the developed films demonstrate promising potential for application in biodegradable packaging, contributing to the valorization of agro-industrial residues and the advancement of more sustainable materials.

Keywords: Biopolymers; Polymeric films; Alginate; Pineapple crown; Sustainability

Introdução

Os filmes poliméricos têm sido amplamente aplicados em diversos setores, como agricultura, embalagens e áreas biomédicas. Atualmente, os filmes mais utilizados são derivados de polímeros sintéticos oriundos do petróleo, como polietileno (PE), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET) e cloreto de polivinila (PVC). O uso excessivo desses materiais não biodegradáveis tem causado sérios impactos ambientais, incluindo a poluição de ecossistemas aquáticos e terrestres, além da liberação de compostos tóxicos resultantes de sua exposição prolongada ao ar, à água e à luz solar. Diante disso, o desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis com alto desempenho é essencial para promover a sustentabilidade energética e a proteção ambiental (He, W. et al., 2023; Thomas et al., 2015).

Nos últimos anos, a comunidade científica tem demonstrado uma crescente preocupação com os efeitos dos materiais não biodegradáveis tanto na saúde humana quanto no meio ambiente. Como resposta a essa problemática e à crescente demanda por alternativas ecologicamente corretas, os biopolímeros, materiais obtidos de fontes renováveis, vêm sendo amplamente estudados como substitutos promissores dos polímeros sintéticos (Thomas et al., 2015; Nasrollahzadeh, M et al., 2021).

Biopolímeros são materiais poliméricos produzidos a partir de fontes naturais, como biomassa, amido de milho, óleos vegetais ou polímeros modificados. Além de serem biodegradáveis e ecologicamente seguros, esses materiais apresentam propriedades mecânicas ajustáveis e biocompatibilidade, o que os torna candidatos ideais para substituir polímeros convencionais em diversas aplicações (Baran, T. & Nasrollahzadeh, 2023; Geoge et al., 2020).

Entre as etapas mais relevantes na preparação de filmes biopoliméricos destaca-se o processo de secagem, que influencia diretamente as propriedades finais dos materiais. Embora já existam estudos relacionados a filmes e à atuação de plastificantes na migração de umidade, o impacto da secagem em biofilmes comestíveis ainda é pouco explorado, sobretudo no que diz respeito à taxa de difusão de umidade e à composição da solução filmogênica (Blácido, D., et al., 2013). Para viabilizar a produção de biopolímeros em larga escala, é fundamental o uso de matérias-primas de baixo custo, abundantes, renováveis e biodegradáveis. Polissacarídeos como amido, gomas, quitosana, pectina, celulose e alginato têm sido amplamente empregados, podendo ser extraídos de resíduos gerados pela indústria alimentícia, como cascas, sementes, talos, restos de polpa e bagaço (Fu, Z. et al., 2022; Silva, V. et al., 2020). O descarte inadequado desses resíduos representa um desafio ambiental, mas também uma oportunidade de transformação em subprodutos de alto valor agregado para os setores alimentício, cosmético, farmacêutico e de biomateriais, devido à presença de compostos bioativos com potencial tecnológico (Alvarez et al., 2015; Kowalska et al., 2017).

Dentre os frutos tropicais com alto índice de geração de resíduos destaca-se o abacaxi (*Ananas comosus*), pertencente à família Bromeliaceae. Cerca de 49% do volume total da fruta é composto por resíduos, como casca e coroa. A casca é rica em fibras insolúveis, compostos fenólicos e antioxidantes, enquanto o caule e a coroa concentram extratos com alta atividade proteolítica, como a bromelaína. Apesar do grande potencial desses subprodutos, principalmente das coroas, seu aproveitamento ainda é pouco investigado na literatura científica (Morais et al 2015; Ketnawa et al., 2012).

Diante desse contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver e caracterizar filmes poliméricos biodegradáveis à base de alginato de sódio e extrato de coroa de abacaxi, avaliando suas propriedades físicas, mecânicas e de barreira. A pesquisa possibilitou otimizar formulações e processos, favorecendo o avanço de materiais sustentáveis com aplicações promissoras.

Metodologia

Este estudo utilizou as seguintes matérias-primas: alginato de sódio (ACS Científica, Brasil), cloreto de cálcio di-hidratado (Dinâmica, Brasil), glicerol P.A. (Química Moderna, Brasil), Tween 20 (Synth, Brasil), óleo de coco (Copra, Brasil) e coroas de abacaxi (*Ananas comosus* (L.) Merr.), adquiridas na CEASA de Natal (RN).

Pré-tratamento da matriz dos biopolímeros

As coroas de abacaxi foram removidas manualmente, cortadas e lavadas em água corrente. Em seguida, foram secas em estufa a 60 °C por 48 horas, conforme Miranda et al. (2019). Após a secagem, foram trituradas em moinho de bolas e peneiradas em malha de 200 mesh para obtenção do pó.

Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

A CMC do Tween 20 foi determinada por meio de medições da tensão superficial usando o método do anel de Du Noüy, com tensiômetro Kruss K-20 (Alemanha). Foi preparada uma solução inicial de 0,02 g/mL de Tween 20, agitada a 150 rpm até solubilização. A CMC foi obtida a partir da curva de tensão superficial em função da concentração, identificando o ponto de inflexão da curva conforme Muhammad et al. (2020).

Preparação da Emulsão

A emulsão foi elaborada pelo método de inversão de fases, onde a fase oleosa (óleo de coco + Tween 20) foi homogeneizada em agitador magnético a 1000 rpm e 27 °C. Em seguida, a água destilada foi adicionada gota a gota (1 gota/2 s), sob agitação contínua, até a formação de uma emulsão homogênea (Muhammad, 2020).

Preparo dos Filmes e Planejamento Experimental

Os filmes foram produzidos via método casting (Santana e Kieckbusch, 2013). Utilizou-se um planejamento experimental do tipo desenho rotacional composto central (DCCR), com 17 ensaios (8 pontos fatoriais, 6 axiais e 3 centrais), variando-se: massa de alginato de sódio (AS), massa da coroa de abacaxi (CA) e volume de glicerol (G). Os componentes foram solubilizados na emulsão sob agitação mecânica (Fisaton, modelo 711) a 40 °C. Após homogeneização, adicionou-se 30 mL de solução reticulante (CaCl_2 1%) sob agitação constante, elevando a temperatura para 70 °C até gelificação da matriz. A solução foi mantida em agitação por mais 10 minutos, então vertida (15 mL) em placas de Petri (diâmetro: 9 cm) e secada em estufa microprocessada (Quimis Q317M-32) a 43 °C por 24 h. Após secagem, os filmes foram armazenados em dessecadores com UR controlada (52%). A matriz experimental foi organizada via software Statistica.

Caracterização dos Biopolímeros

Teor de Umidade

Determinado gravimetricamente conforme AOAC 926.12, em estufa a vácuo (105 °C, 24 h). A umidade (ω) foi calculada com base na massa inicial (mi) e final (mf) do material seco.

Solubilidade em Água
Amostras dos filmes foram imersas em 50 mL de água destilada a 25 °C sob agitação (175 rpm) por 24 h. Após a secagem, a solubilidade (S) foi determinada pela diferença entre as massas inicial (mi) e final (mf), conforme Gontard (1993).

Espessura

Mediu-se a espessura média dos filmes em cinco pontos aleatórios utilizando micrômetro eletrônico de 0,001 mm de resolução (Schut, Alemanha), conforme Hadimani (2023).

Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)
Seguindo o método ASTM E95-96 (ASTM, 1995), os filmes foram fixados em células acrílicas com cloreto de cálcio (0% UR) e colocadas em recipientes com NaCl saturado (75% UR). O ganho de massa (G) foi monitorado por até 72 h. A PVA foi calculada conforme Santana e Kieckbusch (2013).

Análise Termogravimétrica (TG)
Utilizou-se o TG 209 F3 Tarsus – NETZSCH, com aquecimento de 30 °C a 450 °C (10 °C/min), sob atmosfera de nitrogênio (20 mL/min). Os dados foram representados em gráficos de variação de massa x temperatura (Tarique et al., 2022).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
A MEV foi usada para caracterização morfológica. As amostras foram fixadas em fita de carbono e metalizadas com ouro para melhor condução.

Espectroscopia FTIR
As análises foram conduzidas na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com 40 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, conforme Stuart (1986), para identificação de interações moleculares e grupos funcionais.

Resultados e Discussões

3.1. Concentração Micelar Crítica (CMC)

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) é fundamental em processos que envolvem tensoativos, uma vez que a formação de micelas acontece somente quando essa concentração é ultrapassada. A Figura 4 apresenta o comportamento da tensão superficial em função da concentração do Tween 20, evidenciando o ponto de transição relacionado à CMC.

Figura 5 - ilustra a concentração micelar crítica (CMC) do Tween 20 em água destilada, identificada pela mudança na tensão superficial conforme a concentração do tensoativo aumenta.

A concentração micelar crítica (CMC) foi determinada no ponto de inflexão da curva, que marca o início da formação de micelas no sistema. Para o Tween 20, o valor encontrado neste estudo foi de $7,555 \times 10^{-5}$ g/mL. Essa mudança na curva ocorre porque, abaixo da CMC, os monômeros do tensoativo atuam como eletrólitos fortes, enquanto as micelas, formadas acima da CMC, apresentam associação parcial dos contra-íons, o que reduz a condutância total da solução em relação ao estado em que todos os monômeros estão dispersos (Daltin, 2012).

3.2 Aspecto visual dos filmes e planejamento experimental

Os filmes exibiram boa aparência visual, com colorações que variaram do alaranjado ao amarronzado, conforme a concentração de pó de coroa de abacaxi incorporada. Além disso, demonstraram facilidade no desprendimento do molde durante o manuseio. A Tabela 2 reúne os resultados das propriedades físicas dos filmes elaborados a partir de

alginato de sódio, pó de coroa de abacaxi, glicerol e emulsão, com todas as análises realizadas em triplicata.

A Tabela 2 evidencia variações nas propriedades físicas de cada formulação, demonstrando que os resultados estão diretamente relacionados às proporções dos componentes alginato de sódio (AS), pó de coroa de abacaxi (CA) e glicerol (G) presentes nos filmes. Em relação ao teor de umidade, os valores médios oscilaram entre 16,795% e 61,727%. As formulações 5 e 13 apresentaram os menores teores de umidade, caracterizadas por concentrações elevadas de alginato de sódio e reduzidas de glicerol. Esse comportamento ocorre porque o aumento do alginato favorece a formação de uma rede polimérica mais densa e reticulada, que limita a permeabilidade à água e reduz sua absorção (Hao et al., 2024). Em contrapartida, maiores concentrações de glicerol interferem na eficiência da reticulação do alginato, devido à interação do plastificante com os grupos hidroxila do polímero, comprometendo a formação da rede e aumentando a permeabilidade à umidade (Belun, 2024). A presença do pó de coroa de abacaxi não alterou significativamente as propriedades de umidade, uma vez que não promoveu alterações químicas ou estruturais relevantes na rede do alginato reticulado com cálcio (Lopes et al., 2020). Em estudos similares, Lopes et al. observaram teores de umidade entre 4,2% e 14% em filmes de alginato reticulados, reforçando a influência do alginato na estrutura dos biopolímeros.

Quanto à solubilidade, a maioria dos filmes apresentou valores superiores a 30%, especialmente os ensaios 1 a 4, 6, 8, 9 e 14 a 17. Por outro lado, os filmes 5, 7, 10, 11, 12 e 13 exibiram menores índices de solubilidade, geralmente associados a menores quantidades de glicerol (Prakash Verma et al., 2024). Entretanto, os filmes 1 e 3, que possuem teores similares de glicerol às formulações de baixa solubilidade, mostraram maior solubilidade, o que pode ser atribuído à menor concentração de alginato, resultando em reticulação insuficiente de Ca^{2+} e consequente maior interação do filme com a água. Assim, a reticulação mais eficiente reduz a solubilidade por promover ligações intermoleculares estáveis entre os polímeros. A fibra, por sua vez, não exerceu papel significativo na solubilidade, sendo o alginato e o glicerol os principais determinantes.

A espessura dos filmes variou entre 0,138 mm e 0,344 mm, com medições realizadas em cinco pontos distintos para avaliar a uniformidade. Os filmes 3, 9 e 13 apresentaram maior consistência dimensional, enquanto os filmes 6, 15 e 17 mostraram variações acentuadas, indicando possíveis falhas no processo de fabricação que podem impactar negativamente suas propriedades mecânicas e funcionais. A espessura é um parâmetro crucial, influenciando diretamente a resistência mecânica, a barreira contra gases e líquidos, além da biodegradabilidade dos filmes. Portanto, o controle rigoroso do processo produtivo é fundamental para assegurar a qualidade dos biopolímeros aplicados (Mahcene et al., 2020), que relataram espessuras entre 0,109 mm e 0,160 mm em filmes de alginato de sódio com óleos essenciais. A espessura final depende da composição, método de preparo e condições de secagem adotadas durante a fabricação.

3.3 Filmes Reformulados

Com base nos resultados previamente obtidos, duas formulações de filmes, denominadas P1 e P2, foram aprimoradas para otimização de suas propriedades. Adicionalmente, foram preparadas formulações controle, identificadas como BP1 e BP2, nas quais a água

destilada foi utilizada como solvente. A Figura 2 apresenta o aspecto visual dos filmes produzidos.

3.3.1 Propriedades Físicas dos Filmes Reformulados

A Tabela 3 reúne os resultados das propriedades físicas dos filmes reformulados e seus respectivos controles, com todas as análises realizadas em triplicata. Os parâmetros avaliados incluem solubilidade (S), teor de umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA).

A análise dos resultados indica que a incorporação da emulsão promoveu a redução dos teores de umidade e solubilidade dos filmes poliméricos. Tal efeito pode ser atribuído à capacidade da emulsão em formar uma estrutura mais compacta e homogênea, diminuindo os espaços vazios no filme e, conseqüentemente, limitando a absorção de água e a exposição da superfície ao meio aquoso, o que resulta em menor solubilidade. Observou-se que o filme P1 apresentou valores inferiores de umidade e solubilidade em comparação ao P2, fato relacionado à menor concentração de glicerol em sua composição. Embora o glicerol confira flexibilidade aos filmes, sua alta afinidade por água favorece a retenção de umidade em concentrações elevadas, aumentando a absorção do material (Nolasco et al. 2024; Bu et al., 2023).

Além disso, o processo de reticulação do alginato de sódio pelo cloreto de cálcio contribui significativamente para a redução da umidade e solubilidade. A substituição dos íons sódio (Na^+) pelos íons cálcio (Ca^{2+}) nas cadeias poliméricas do alginato gera ligações cruzadas que formam uma rede tridimensional estável e rígida. Essa estrutura limita a mobilidade das cadeias poliméricas e reduz a disponibilidade dos grupos hidrofílicos para interação com a água, diminuindo a absorção de umidade. Dessa forma, quanto maior a concentração de alginato, mais densa será a rede formada, resultando em menores valores de umidade e solubilidade nos filmes.

3.3.2 TG

As curvas termogravimétricas apresentadas nas Figuras 7a, 7b, 7c e 7d ilustram o comportamento térmico dos filmes analisados. O filme identificado como P1 demonstra uma perda inicial de massa em torno de 100 °C, enquanto o BP1 apresenta essa perda na faixa de 50 a 120 °C. Essa etapa está associada à eliminação de umidade e de compostos voláteis. Em seguida, observa-se uma significativa redução de massa entre 150 e 300 °C para o P1 e entre 150 e 250 °C para o BP1, faixa relacionada à degradação térmica de constituintes orgânicos como os polissacarídeos da coroa de abacaxi, o alginato de sódio e o glicerol. A partir de 350 °C, o P1 exibe uma taxa de degradação mais estável, enquanto o BP1 estabiliza sua perda de massa entre 300 e 450 °C, sugerindo a formação de estruturas carbonizadas termicamente mais resistentes. Embora ambos os filmes apresentem significativa perda de massa acima de 250 °C, o P1 destaca-se por uma decomposição mais progressiva (Johansson 2024; Rojas 2024; Qiao 2024; Kumar 2025). Essas distinções podem ser atribuídas à presença da emulsão no P1, na qual o óleo de coco atua como isolante térmico, retardando a volatilização dos componentes. Além disso, o surfactante Tween 20 pode ter favorecido uma dispersão mais homogênea da fase lipídica, contribuindo para um perfil de degradação mais regular. Dessa forma, o filme

P1 apresenta vantagens para aplicações em embalagens por exibir maior estabilidade térmica (Affandy 2024).

Quanto aos filmes P2 e BP2, os dados termogravimétricos indicam uma etapa inicial de perda de umidade entre 50 e 120 °C, influenciada pela elevada concentração de glicerol. A segunda fase de degradação térmica ocorre entre 150 e 250 °C, período em que se observa a decomposição acelerada do alginato, do glicerol, cuja elevada concentração favorece a volatilização, e dos compostos derivados da coroa de abacaxi. Na faixa de 300 a 450 °C, ocorre a formação de resíduos carbonizados e a desaceleração do processo de degradação, indicando a conversão dos componentes orgânicos em estruturas mais estáveis. O excesso de glicerol, no entanto, contribui para uma degradação mais completa, resultando em menor quantidade de resíduos finais, mas também em menor resistência térmica dos filmes (Figueiredo 2020; Giuseppe 2022).

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 8 ilustra as morfologias superficiais dos filmes analisados. Em baixa ampliação, o filme P1 revela áreas com rugosidade e leve irregularidade, atribuídas à presença de partículas da coroa de abacaxi e à estrutura reticulada formada pela interação entre alginato de sódio e cloreto de cálcio (Fitriani, 2025). Em maior aumento (500x), é possível visualizar porosidade e domínios esféricos ou de formas irregulares dispersos na matriz, os quais correspondem às inclusões de óleo de coco estabilizadas com Tween 20.

No caso do filme P2, observam-se microporos e microfissuras na superfície, resultantes da evaporação do solvente e da formação de pontes iônicas entre o alginato de sódio e os íons cálcio, responsáveis pela reticulação da estrutura (Santos, Luan 2022). A incorporação da coroa de abacaxi contribui para o reforço estrutural sem prejudicar a uniformidade do filme.

A micrografia do filme controle BP1 mostra zonas de gel de alginato de cálcio e resíduos de coroa de abacaxi, além de fissuras que podem reduzir a resistência mecânica local. A superfície apresenta regiões porosas e não é completamente uniforme. Já o filme BP2 revela uma dispersão homogênea dos componentes, com as partículas da coroa de abacaxi bem distribuídas na matriz, sugerindo um processo de incorporação eficiente e ausência de aglomerações significativas (Charles, 2025).

3.3.7 Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho (FTIR)

A Fig. 9a e a Fig. 9b apresentam os espectros de FTIR das amostras dos filmes, bem como dos componentes isolados, alginato de sódio e coroa de abacaxi, evidenciando que a incorporação da emulsão induz alterações estruturais nas matrizes dos filmes poliméricos biodegradáveis. Essas modificações são perceptíveis pelas variações nas bandas de absorção, indicando interações entre os constituintes da formulação.

Ambos os filmes apresentam bandas largas na região de 3000 a 3600 cm^{-1} , atribuídas à presença de grupos hidroxila (–OH), comuns em estruturas poliméricas ricas em água ou polissacarídeos. Na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} , observa-se no filme P1 a vibração C–H de grupos metila, o que indica a presença de cadeias lipídicas provenientes do óleo de coco adicionado à formulação. Já a banda próxima a 1730 cm^{-1} , característica do

estiramento C=O típico de polissacarídeos como o alginato, apresenta variações em intensidade e posição no filme P1, sugerindo interações entre os componentes da emulsão e a matriz polimérica.

Na região de 1000 a 1200 cm^{-1} , observa-se a vibração C–O–C, atribuída às ligações glicosídicas do alginato de sódio, indicando a presença de estruturas de polissacarídeos e éteres. A variação na transmitância entre os espectros demonstra alterações na rede polimérica, especialmente no filme P1, sugerindo maior complexidade estrutural devido às interações entre seus constituintes (Luan, 2024; Meité, 2024).

Por outro lado, o espectro do filme controle BP1 se assemelha mais ao do alginato puro, indicando uma rede polimérica mais uniforme e com menor interferência de aditivos. Os filmes P2 e BP2 apresentaram espectros semelhantes entre si, o que sugere que, nessas formulações com maior teor de glicerol, a adição da emulsão não gerou alterações significativas nas interações químicas.

O espectro do alginato de sódio, analisado isoladamente, apresenta uma banda larga entre 3200 e 3600 cm^{-1} , característica das ligações O–H envolvidas em pontes de hidrogênio. Além disso, bandas entre 1600 e 1650 cm^{-1} indicam a presença de grupos carboxilato (COO^-), confirmando a natureza aniônica do polissacarídeo, fundamental para a formação de géis em presença de íons Ca^{2+} (Abdullah, 2022; Ruggero, 2020; Xiao, 2014).

No espectro da coroa de abacaxi, destacam-se bandas entre 3200 e 3600 cm^{-1} , atribuídas aos grupos hidroxila presentes em polissacarídeos como celulose, hemicelulose e pectina, bem como possíveis contribuições de grupos N–H da enzima bromelina. Já os picos na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} correspondem às ligações C–H de cadeias de carboidratos como a lignina. Essas características estruturais indicam que a coroa de abacaxi possui potencial como agente reforçador em filmes poliméricos, contribuindo tanto para a estabilidade mecânica quanto para a funcionalidade do material final (Yanuhar, 2025; Alzura, 2025).

Conclusão

Este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes poliméricos biodegradáveis à base de alginato de sódio e pó de coroa de abacaxi, avaliando suas propriedades físicas, térmicas e mecânicas. Através da aplicação de um planejamento experimental do tipo DCCR e da caracterização aprofundada das formulações, foi possível atender plenamente aos objetivos propostos.

Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação do pó de coroa de abacaxi às matrizes de alginato de sódio permitiu a obtenção de filmes homogêneos, com propriedades ajustáveis em função da composição dos componentes. As análises físicas revelaram que o aumento na concentração de alginato e a presença da emulsão contribuíram significativamente para a redução da umidade e da solubilidade dos filmes, promovendo uma estrutura mais densa e resistente à absorção de água. A espessura dos

filmes mostrou-se adequada e compatível com aplicações em embalagens biodegradáveis, embora o controle do processo de secagem tenha se mostrado essencial para garantir uniformidade.

Do ponto de vista mecânico, os filmes reformulados (P1 e P2), em especial o P1, apresentaram maior resistência à tração e menor deformação, atributos diretamente relacionados à maior eficiência na reticulação da matriz polimérica e à menor concentração de glicerol. O uso do óleo de coco e do surfactante Tween 20 na formulação do P1 ainda conferiu vantagens em termos de estabilidade térmica, como evidenciado pela análise termogravimétrica, que demonstrou maior resistência à degradação térmica em comparação aos filmes controle.

A análise morfológica por MEV confirmou a presença de uma matriz polimérica contínua, com boa dispersão dos componentes e ausência de grandes falhas estruturais nos filmes reformulados, especialmente em P1. Complementarmente, a espectroscopia FTIR evidenciou interações moleculares entre os constituintes do filme, como ligações entre o alginato, os compostos da coroa de abacaxi e os componentes da emulsão, resultando em redes poliméricas mais complexas e estáveis.

Assim, conclui-se que os filmes poliméricos desenvolvidos, em especial a formulação P1, apresentam características físicas, térmicas e mecânicas adequadas para aplicações como embalagens biodegradáveis. O aproveitamento da coroa de abacaxi, um resíduo agroindustrial de baixo custo e abundante, demonstra potencial significativo para a substituição parcial de polímeros convencionais, contribuindo tanto para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis quanto para a valorização de resíduos agrícolas, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade ambiental.

Referências

ABDULLAH, A. M. et al. Glycerol as an efficient plasticizer to increase the DC conductivity and improve the ion transport parameters in biopolymer based electrolytes: XRD, FTIR and EIS studies. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 15, n. 6, p. 103791, 2022.

AFFANDY, M. A. M; ROVINA, K. Characterization of chitosan derived from mushroom sources: Physicochemical, morphological, thermal analysis. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 40, p. 101624, 2024.

ALVAREZ-PÉREZ, O. B. et al. Pectin – candelilla wax: an alternative mixture for edible films. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, v. 5, n. 2, p. 167- 171, 2015.

ALZURA, S. P. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles-carbon composite derived from pineapple peel wastes for adsorption of methylene blue from

solution and photocatalytic activity. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 11, p. 101113, 2025.

ASTM D882-18, Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.

BARAN, T.; KARAOGLU, K.; NASROLLAHZADEH, M. Nano-sized and microporous palladium catalyst supported on modified chitosan/cigarette butt composite for treatment of environmental contaminants. Environmental Research, v. 220, 2023.

BELUN, S. et al. Sustainable foams from hemp, lignin, xylan, pectin, and glycerol: tunable via reversible citric acid crosslinking for absorption and insulation applications. Giant, v. 19, 2024.

BLÁCIDO, D. R. T.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. LWT - Food Science and Technology, v. 50, p. 392-400, 2013.

BU, Y. et al. Improvement of biodegradable polymer film properties by incorporating functionalized few-layer graphene. Food Packaging and Shelf Life, v. 40, p. 101205, 2023.

CHARLES, A. L. et al. Characterization of a biocomposite film using coconut jelly powder to improve arrowroot starch and sodium alginate film forming properties. International Journal of Biological Macromolecules, v. 292, p. 139161, 2025.

DALTIN, D. Tensoativos, química, propriedades e aplicações. São Paulo: Ed. Blucher, 2012.

FIGUEIREDO, J. A. et al. Encapsulation of camu-camu extracts using prebiotic biopolymers: Controlled release of bioactive compounds and effect on their physicochemical and thermal properties. Food Research International, v. 137, p. 109563, 2020.

FITRIANI, F. et al. Development of hybrid biodegradable polymer based on polyvinyl alcohol and whey protein isolate reinforced with cellulose nanocrystal from pineapple crown leaf. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 11, p. 101061, 2025.

FU, Z. et al. Structural, Thermal, Mechanical, and Physicochemical Properties of Corn Starch and Tremella fuciformis Polysaccharide Based Composite Films. Starch – Stärke, v. 74, p. 2100255, 2022.

GEORGE, Ashish et al. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. International Journal of Biological Macromolecules, v. 154, p. 329-338, 2020.

GIUSEPPE, F. A. et al. Physical properties of active biopolymer films based on chitosan, sodium caseinate, and rosemary essential oil. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 32, p. 100817, 2022.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

HAO, J. et al. High-strength alginate fibers wet-spun from pre-crosslinked sodium alginate solutions. *Carbohydrate Polymers*, v. 342, 2024.

HADIMANI, Shiva et al. Biodegradable hybrid biopolymer film based on carboxy methyl cellulose and selenium nanoparticles with antifungal properties to enhance grapes shelf life. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 237, 2023.

HE, W. et al. Construction of fully biodegradable poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid)-poly(lactide-co-caprolactone) block polymer films: Viscoelasticity, processability and flexibility. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 236, 2023.

JOHANSSON, M; SKRIFVAR, M; KADI, N; DHAKAL, H. N. Lignin-poly(lactic acid) biopolymer blends for advanced applications – Effect of impact modifier. *Composites Part C: Open Access*, v. 14, p. 100502, 2024.

KUMAR, N; RAWAT, P; KANDASAMI, R. K. Enhancing the characteristics of natural coir fiber yarns using biopolymer for textile reinforced cementitious composites. *Construction and Building Materials*, v. 470, p. 140427, 2025.

KETNAWA, S.; CHAIWUT, P.; RAWDKUEN, S. Pineapple wastes: A potential source for bromelain extraction. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, p. 385-391, 2012.

KOWALSKA, H.; CZAJKOWSKA, K.; CICHOWSKA, J.; LENART, A. What's new in biopotential of fruit and vegetable by-products applied in the food processing industry. *Trends in Food Science & Technology*, v. 67, p. 150-159, 2017.

LOPES, A. I. et al. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. *Carbohydrate Polymers*, v. 234, 2020.

LUAN, Q. Y. et al. Mechanism of the G/M ratio and zein in enhancing the mechanical and hydrophobic properties of sodium alginate films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 280, p. 136079, 2024.

MAHCENE, Z. et al. Development and characterization of sodium alginate based active edible films incorporated with essential oils of some medicinal plants. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 145, p. 124-132, 2020.

MEITÉ, N. et al. Physical and chemical properties of cassava starch biopolymer reinforced with coconut fiber and/or metakaolin. *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 101, n. 8, p. 101185, 2024.

MIRANDA, R. C. M. et al. Pineapple crown delignification using low-cost ionic liquid based on ethanolamine and organic acids. *Carbohydrate Polymers*, v. 206, p. 302-308, 2019.

MORAIS, D. M. et al. Antioxidant activity, phenolics and UPLC–ESI(–)–MS of extracts from different tropical fruits parts and processed peels. *Food Research International*, v. 77, p. 392-399, 2015.

MUHAMMAD, D. et al. Development, in-vitro characterization and assessment of cosmetic potential of Beta vulgaris extract emulsion. *Journal of Herbal Medicine*, v. 23, 2020.

NASROLLAHZADEH, M.; BIDGOLI, N. S. S.; SHAFIEI, N.; MOMENBEIK, F. Biomass valorization: Sulfated lignin-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 182, p. 59-64, 2021.

NOLASCO, Z. et al. Optimization of sodium alginate, taro starch and lactic acid based biodegradable films: Antimicrobial effect on a meat product. *LWT*, v. 192, p. 115718, 2024.

PRAKASH, V. et al. Transformation of banana peel into biodegradable film added with starch and carboxymethyl cellulose and its characterization. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 37, p. 101356, 2024.

QIAO, D. et al. Enhancing thermal stability and mechanical resilience in gelatin/starch composites through polyvinyl alcohol integration. *Carbohydrate Polymers*, v. 344, p. 122528, 2024.

ROJAS, M. L; CAMPOS, D. A; ORTEGA, A. C; CHECCA, N. R. Physical and thermal improvement of bioplastics based on potato starch/agar composite functionalized with biogenic ZnO nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 282, p. 137468, 2024.

RUGGERO, F. et al. Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis. *Chemosphere*, v. 246, p. 125770, 2020.

STUART, B. *Modern Infrared Spectroscopy*. United States of America, USA,,: ACOI-Analytical Chemistry by Open Learning. John Wiley & Sons, 1986.

SANTANA, A. A. KIECKBUSH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 4, 2013.

Anexos



Figura 1: Coroas de abacaxi cortadas e lavadas.



Figura 2: Moinho de bolas e produto da coroa obtido após moagem.



Figura 3: Peneira granulométrica e pó da coroa de abacaxi.



Fig. 4 mostra o aparato experimental utilizado.



Tabela 1 - Matriz experimental com os níveis codificados das variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental.



Figura 5 - ilustra a concentração micelar crítica (CMC) do Tween 20 em água destilada, identificada pela mudança na tensão superficial conforme a concentração do tensoativo aumenta.



Tabela 2. Resultados experimentais obtidos para solubilidade (S), umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos 17 filmes confeccionados.



Tabela 2. Resultados experimentais obtidos para solubilidade (S), umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos 17 filmes confeccionados.



Fig 6. Aspecto visual dos filmes reformulados



Tabela 3 – Resultados experimentais referentes à solubilidade (S), umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes reformulados.



Tabela 4.



Figuras 7a, 7b, 7c e 7d



A Figura 8

CÓDIGO: ET0796

AUTOR: JADE OLIVEIRA PALEVICIUS RODRIGUEZ

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Efeito dos parâmetros operacionais na produção de hidrogênio por eletrólise da água usando um eletrolisador de membrana trocadora de prótons (PEM)

Resumo

A utilização de energias renováveis é essencial para diminuir os impactos ambientais e auxiliar na diversificação energética em diferentes setores. Neste sentido, a geração de energia limpa, baseada na eletrólise, pode trazer diversas vantagens em um futuro próximo. Este trabalho investigou sistematicamente os efeitos de parâmetros operacionais na produção de hidrogênio utilizando um eletrolisador de membrana trocadora de prótons (PEM) em um meio ácido. O objetivo é selecionar os parâmetros ideais para produção de hidrogênio investigando os efeitos deles na eficiência da produção do hidrogênio verde. Os resultados demonstraram que a corrente elétrica tem influência direta na eficiência, alcançando valor máximo de 32,08% para 0,05 A. A tensão ideal para otimização da reação é de 2,1 V, enquanto valores superiores não proporcionaram ganhos adicionais. Entre os eletrólitos avaliados, o ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 0,15 M apresentou melhor desempenho, eficiência de 41,88%, em comparação ao ácido fosfórico (H₃PO₄) e a água destilada, em função da sua maior condutividade. O estudo determinou que os parâmetros essenciais para a maximização da eficiência na eletrólise da água são a corrente elétrica, a tensão aplicada e o tipo e concentração do eletrólito.

Palavras-chave: Eletrólise; Hidrogênio Verde; Energias renováveis;

TITLE: Study of the effect of the electrolyte type on the generation of hydrogen from proton exchange membrane electrolysis cell

Abstract

The use of renewable energy is essential to reduce environmental impacts and support energy diversification across different sectors. In this context, clean energy generation based on electrolysis can offer several advantages in the near future. This work systematically investigated the effects of operational parameters on hydrogen production using a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer in an acidic medium. The objective was to select the optimal parameters for hydrogen production by

examining their effects on the efficiency of green hydrogen generation. The results showed that the electric current has a direct influence on efficiency, reaching a maximum value of 32,08% at 0,05A. The ideal voltage for optimizing the reaction was 2,1 V, while higher values did not provide additional gains. Among the electrolytes evaluated, sulfuric acid (H_2SO_4) at 0,15 M exhibited the best performance, with an efficiency of 41,88%, compared to phosphoric acid (H_3PO_4) and distilled water, due to its higher conductivity. The study determined that the essential parameters for maximizing efficiency in water electrolysis are the electric current, applied voltage, and the type and concentration of the electrolyte.

Keywords: Renewable energy; Electrolysis; Green Hydrogen;

Introdução

O crescimento da população mundial urbana e o avanço de novas tecnologias resultaram em um aumento da demanda energética mundial [1]. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a matriz energética mundial atual é composta em grande parte por energias não renováveis, com 27,6 % de carvão mineral, 30,2 % de petróleo e derivados e 23,1 % de gás natural, sendo as energias renováveis como eólica, solar geotérmica, hidráulica e da biomassa apenas 14 % desta participação [IEA, 2023]. Os combustíveis derivados do petróleo (hidrocarbonetos), utilizados desde a revolução industrial são os principais responsáveis pelo aquecimento global, efeito da excessiva emissão de gases do efeito estufa na atmosfera [1, 2]. Diante disso, é de interesse encontrar alternativas de fontes renováveis que sejam seguras, eficientes e viáveis economicamente [3,4]. O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, possui poder calorífico de 141,86 kJ/g, a 25 °C e 1 atm, e é o elemento mais leve da Tabela Periódica, com isso surge a ideia de armazenar energias renováveis em um vetor energético como o hidrogênio, que pode ser armazenável, transportável e utilizável [1,3]. O hidrogênio é classificado de acordo com a emissão de carbono na sua produção, o hidrogênio cinza é produzido através da reforma de hidrocarbonetos e emite dióxido de carbono e outros poluentes, já o hidrogênio azul apesar de ser produzido pelo metano ou gás natural ele utiliza da tecnologia de captura e armazenamento de carbono para diminuir o impacto ambiental. Entretanto o hidrogênio verde é produzido a partir de fontes renováveis e via eletrólise da água utilizando a eletricidade dessas fontes e obtendo como subproduto água, que se enquadram nos interesses de desenvolvimento sustentável [3, 2].

A eletrólise da água é um processo eletroquímico não espontâneo, onde ocorre a decomposição de uma substância pela passagem da corrente elétrica nos eletrodos que gera uma diferença de potencial que promove a difusão de íons na célula [5, 3]. As células eletroquímicas são compostas por dois eletrodos, onde ocorrem as reações de oxidação e redução, imersos em um meio condutor (eletrólito) [6, 7]. Os eletrolisadores mais utilizados são: eletrolisador alcalino, eletrolisador de óxido sólido e eletrolisador de membrana de eletrólito polimérico (PEM) [8]. O eletrolisador PEM apresenta diversas vantagens como baixas temperaturas de trabalho, alta confiabilidade, elevada pureza do hidrogênio produzido e capacidade de operar em alta densidade de corrente [8,3].

Este trabalho tem como objetivo realizar uma investigação experimental sistemática dos efeitos dos parâmetros de tensão, corrente, tempo, pH, concentração do eletrólito e do tipo de eletrólito envolvidos na eletrólise da água via célula eletrolítica de eletrólito polimérico sólido (PEM) para melhorar a eficiência da produção de hidrogênio em condições ideais. Se enquadrando assim em dois dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ODS), sendo eles: Energia Limpa e Acessível (7) e Cidades e Comunidades Sustentáveis (11) (Figura 2).

Metodologia

2.1 Química

O funcionamento do eletrolisador é baseado em um eletrólito polimérico sólido condutor de prótons, que conduz os prótons de hidrogênio dissociados da água no cátodo pela membrana por meio do mecanismo de troca iônica [7].

Em uma solução ácida, as semi reações químicas que ocorrem no cátodo e no ânodo são representadas a seguir [8]:

Semirreação do cátodo : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Semirreação do ânodo : $H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^- + 2H^+$

Reação global : $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$

Uma corrente elétrica contínua é necessária para quebrar a molécula de água nos gases hidrogênio e oxigênio, e o eletrólito possibilita a condutividade iônica do meio [9]. As soluções de eletrólito em diferentes concentrações foram preparadas de acordo com a equação a seguir:

$$V_i = (c_f \times V_f \times M) / (n \times d \times p_e) \quad (1)$$

Onde V_i é o volume inicial (em mL), V_f é o volume final (em mL), M é a massa molar (em g/mol), d é a densidade do reagente (g/cm^3), n é a pureza do reagente e p_e é a densidade da água ($1 g/cm^3$).

2.2 Processo de Eletrólise (Protocolo Experimental da Eletrólise)

O eletrolisador comercial utilizado para avaliar os parâmetros operacionais é constituído por placas externas, coletores de corrente, juntas de vedação, camadas de difusão de gás (gas diffusion layers – GDL) e a Membrane Electrode Assembly (MEA), que é formada pela membrana trocadora de prótons e os catalisadores. Os componentes são mostrados na Figura 2. A MEA possui uma área ativa de produção de hidrogênio de 625 mm^2 ($25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) e capacidade total de 1,5 mL de eletrólito de cada lado.

O experimento foi realizado conforme a representação esquemática mostrada na Figura 3. Uma fonte de alimentação de tensão constante (JT-DPM8605, saída: 0 - 60 V) é ligada em paralelo com o eletrolisador que está em série com um amperímetro (multímetro digital MD-180L), possibilitando assim medir a corrente aplicada ao sistema. Os gases obtidos no cátodo e no ânodo são coletados separadamente em um recipiente graduado e o volume é medido pelo deslocamento da água, que foi utilizado para calcular a eficiência. O experimento foi conduzido em uma pressão constante de 1 atm e temperatura ambiente de 25°C.

2.3 Parâmetros da eletrólise que influenciam o processo

Neste estudo foi avaliado o desempenho da produção de hidrogênio pelo eletrolisador variando parâmetros de tensão, corrente, pH, concentração de eletrólito e tipo de eletrólito, calculando a eficiência da geração do gás hidrogênio.

Para avaliação da tensão ideal para produção de hidrogênio foi utilizado um eletrólito de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com 0,15 M, para tensões de 1,7 ; 1,9; 2,1 e 2,3 V, os valores de corrente obtidos foram registrados a cada 5 min por 30 min. A cada parâmetro analisado o eletrolisador PEM foi limpo com água destilada e a solução de eletrólito trocada. Seguindo o mesmo procedimento a corrente foi variada de 0,01 A a 0,05 A e a influência do pH foi avaliada variando o parâmetro de 1 a 5.

Um dos principais parâmetros avaliados foi o eletrólito. Os eletrólitos utilizados foram ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido fosfórico (H₃PO₄). Para o H₂SO₄ as concentrações variaram entre 0,05; 0,1; 0,15 e 0,20 M, e para o ácido fosfórico concentrações de 0,1; 0,15 e 0,2 M.

2.4 Determinação da eficiência de H₂

A eficiência de hidrogênio produzido durante o processo de eletrólise é calculado pela razão entre a quantidade de hidrogênio experimentalmente medida pelo sistema (V_{Hreal}) e a quantidade teórica (V_{Hideal}) que deveria ter sido produzida pela potência aplicada [8,5] :

$$Ef (\%) = ((VH \text{ real})/(VH \text{ ideal})) \times 100 \quad (2)$$

O volume teórico de gás é calculado pela lei de Faraday da eletrólise (5):

$$VH_2 = (I \times V_m \times t) / (2 \times F) \quad (3)$$

Onde I é a corrente (em A), t é o tempo (em s), V_m é o volume molar do gás sob condições padrões (298,15K e 1 atm) e F é o número de Faraday (96485 C/mol).

Resultados e Discussões

Na eletrólise da água a corrente desempenha um papel fundamental, possibilitando avaliar a velocidade da reação. Na Figura 4a, podemos observar o impacto da corrente na eficiência da produção de hidrogênio em função do tempo, variando de 0,01 A a 0,05 A, utilizando uma solução suporte de H_2SO_4 a 0,15 M. É evidente que a variação da corrente resultou no aumento da eficiência da produção de hidrogênio. Após 25 min de processo, as eficiências obtidas foram 9,57 %, 25,99%, 29,14%, 29,32% e 32,08%, para as correntes de 0,01 A a 0,05 A, respectivamente, sendo a melhor eficiência registrada em 0,05 A. Após 15 minutos de reação, todas as curvas apresentaram uma redução na produção de hidrogênio e uma tendência a um estado estacionário, o que pode ser atribuído à menor disponibilidade de íons no eletrólito, consumidos durante a reação [8]. Na Figura 4b, é apresentada a vazão de produção de hidrogênio pela corrente. Por meio de um ajuste linear foi determinado que a taxa de eficiência foi de 2,7 mL/min/A.

O potencial desempenha um papel crucial na eletrólise, pois determina a tensão mínima aplicada ao sistema para que ocorra a quebra da molécula de água. Neste estudo, a tensão foi variada de 1,7 a 2,3 V durante a eletrólise, com o objetivo de determinar o potencial ideal para alcançar a maior eficiência. Na Figura 5, é possível observar que as curvas apresentaram um comportamento semelhante, com um aumento inicial da eficiência até atingir um estado de estabilização. O potencial que resultou na maior eficiência foi 2,1 V. Para valores de tensões inferiores, foi possível observar um aumento da eficiência com o aumento da tensão até esse ponto, enquanto que tensões maiores não proporcionaram ganhos adicionais, se manteve igual ou menor. Concluimos, que o potencial mais adequado para a produção de hidrogênio é 2,1 V, não sendo necessário tensões mais elevadas, que podem ocasionar formação de espécies indesejadas e desperdício de energia [5,10].

Para avaliar a influência do tipo de eletrólito na eficiência, foram utilizados: ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Na Figura 6a, está indicada a eficiência utilizando H_2SO_4 . É possível observar um aumento progressivo da eficiência com o incremento da concentração do eletrólito até 0,15 M, valor no qual foi registrada a maior eficiência. Na Figura 6b, a concentração de H_3PO_4 foi variada de 0,1 M até 0,2 M. Em todos os casos, as curvas apresentaram tendência a um estado estacionário após 20 minutos de processo. Os resultados demonstraram que as melhores eficiências foram obtidas com a concentração de 0,15 M para ambos os eletrólitos, sendo que o H_2SO_4 apresentou o melhor desempenho, com eficiência de 41,88%.

A concentração de eletrólito determina a quantidade de íons disponíveis para participar da reação de eletrólise, além de influenciar diretamente na condutividade da solução [9]. Neste contexto, o ácido fosfórico (H_3PO_4) é mais forte que o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e libera mais íon H^+ na solução, entretanto, mesmo em concentrações iguais, as curvas apresentaram resultados diferentes. Dessa forma, foi avaliada a condutividade de ambas as soluções e da água destilada, apresentados na Tabela 1. Na Figura 7, foi comparada a eficiência do processo utilizando água destilada, H_2SO_4 e H_3PO_4 . Foi verificado que a água destilada, que apresenta a menor condutividade, também apresentou a menor eficiência. Já o H_2SO_4 , na mesma concentração do H_3PO_4 , apresentou maior condutividade e, conseqüentemente, maior eficiência da produção de hidrogênio.

Utilizando o eletrólito de melhor desempenho (H_2SO_4), foi investigado o efeito da acidez do meio na eficiência de produção de H_2 . Na Figura 8, é possível observar que não houve uma diferença significativa na eficiência com a variação do pH.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que a eletrólise da água é fortemente influenciada por parâmetros operacionais como corrente, tensão aplicada, tipo e concentração de eletrólito. Foi possível observar que o aumento da corrente elétrica proporcionou incremento na eficiência de produção de hidrogênio, alcançando valor máximo de 32,08 % para 0,05 A, com tendência a um estado estacionário após 15 minutos de reação. Em relação ao potencial, a tensão de 2,1 V foi o valor ideal para maximizar a eficiência, pois tensões superiores não proporcionaram ganhos adicionais e podem gerar espécies indesejadas e o aumento do consumo energético.

A avaliação do tipo e da concentração do eletrólito revelou que o ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,15 M apresentou melhor desempenho em comparação ao ácido fosfórico (H_3PO_4) e a água destilada, devido à maior condutividade elétrica da solução, resultando em uma eficiência que alcançou 41,88%. A eletrólise é dependente da concentração, porém concentrações muito elevadas podem danificar a membrana eletrolítica por corrosão e contribuir para o aumento da resistência ôhmica. Por outro lado, a avaliação do pH, utilizando H_2SO_4 como eletrólito, não apresentou efeito significativo na eficiência de produção de hidrogênio.

Os parâmetros críticos para a otimização da eletrólise da água neste estudo foram a corrente elétrica, a tensão aplicada e a escolha do eletrólito, sendo a corrente de 0,05 A, tensão de 2,1 V e eletrólito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,15 M a condição ideal para maximizar a produção de hidrogênio.

Referências

- [1] FURAT DAWOOD, Martin; ANDA, G. M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 7, p. 3847–3869, 2020.
- [2] LI, G.; SONG, C.; HAN, G.; CHEN, Z.; HUANG, J. Optimization of Hydrogen Production System Performance Using Photovoltaic/Thermal-Coupled PEM. *Energies*, v. 17, n. 21, p. 5405, 2024.
- [3] YOSHIZAKI, Amanda Sayuri Lopes; SANTOS, Luiza Valentina De Souza; SANTOS, Manuella Gotardi dos; SILVA, Mariana Tavares da; SOARES, Matheus Carvalho. Estudo comparativo da eficiência energética do hidrogênio: análise da

combustão e produção do hidrogênio pela eletrólise da água. 2024. (Trabalho de Conclusão do Curso Técnico em Química integrado ao Ensino Médio) - ETEC de Praia Grande, Praia Grande, 2024.

[4] YUVARAJ, A. L.; SANTHANARAJ, D. A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode. *Materials Research*, [S.l.], v. 16, n. 5, 2013.

[5] CHAKIK, Fatima Ezzahra; KADDAMI, Mohammed; MIKOU, Mohammed. Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 40, p. 25550-25557, 2017.

[6] NOOR AZAM, A. M. I.; LI, N. K.; ZULKEFLI, N. N.; MASDAR, M. S.; MAJLAN, E. H.; BAHARUDDIN, N. A.; MOHD ZAINOODIN, A.; MOHAMAD YUNUS, R.; SHAMSUL, N. S.; HUSAINI, T.; et al. Parametric Study and Electrocatalyst of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Electrolysis Performance. *Polymers*, v. 15, n. 3, p. 560, 2023.

[7] PALHARES, Dayana D'Arc de Fátima. Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar. 2016.101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

[8] ALZOHBI, G. An Analysis of the Conceptual and Functional Factors Affecting the Effectiveness of Proton-Exchange Membrane Water Electrolysis. *ChemEngineering*, v. 8, n. 6, p. 116, 2024.

[9] DOMGA, D.; DOMGA, R.; NOUMI, G.; TCHATCHUENG, J. Study of Some Electrolysis Parameters for Chlorine and Hydrogen Production Using a New Membrane Electrolyzer. [S.l.: s.n.], 2017. p. 1-8.

[10] BAZARAH, A.; MAJLAN, E. H.; HUSAINI, T.; ZAINOODIN, A. M.; ALSHAMI, I.; GOH, J.; MASDAR, M. S. Factors influencing the performance and durability of polymer electrolyte membrane water electrolyzer: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 85, p. 35976-35989, 2022.

[11] MAZLOOMI, S. K.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 4257-4263, 2012.

Anexos



Figura 1: Dois dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.



Figura 2: eletrólizador PEM comercial a) placas terminais, b) coletores de corrente, c) camadas de difusão de gás, d) juntas, e) MEA (Membrane Electrode Assembly – Conjunto Eletrodo-Membrana).



Figura 3: Diagrama esquemático do experimento.



Figura 4: a) Efeito da corrente e b) Vazão da produção de hidrogênio em função da corrente. Parâmetros: temperatura 25 oC, pH=2 e H₂SO₄ 0,15 M.



Figura 5: a) Efeito da Tensão. Parâmetros: temperatura 25 oC, pH=2 e H₂SO₄ 0,15 M.



Figura 6: a) Efeito da concentração de H₂SO₄ e b) Efeito da concentração de H₃PO₄. Parâmetros: temperatura 25 oC e pH=2.



Tabela 1. Condutividade dos eletrólitos medidas a 25 0C.



Figura 7: Efeito do tipo de eletrólito. Parâmetros: temperatura 25 oC, pH=2.



Figura 8: a) Efeito do pH. Parâmetros: temperatura 25 oC e H₂SO₄ 0,15 M.

CÓDIGO: ET0809

AUTOR: RAYANE FERREIRA DA COSTA

ORIENTADOR: CRISTIANO PRESTRELO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Avaliação do Impacto dos Extremos Climáticos na Disponibilidade Hídrica do Estado do Rio Grande do Norte

Resumo

O presente estudo buscou investigar quais os impactos dos extremos climáticos na disponibilidade hídrica no estado do Rio Grande do Norte, com foco em quatro reservatórios estratégicos: Armando Ribeiro Gonçalves, Santa Cruz do Apodi, Pau dos Ferros e Itans. A partir da análise de séries temporais de precipitação e volume armazenado, foram identificadas variações sazonais e interanuais marcantes, com destaque para os períodos de seca prolongada entre 2012 e 2016. As anomalias de precipitação e volume revelaram a forte influência de fenômenos de grande escala, como El Niño, La Niña e variações da TSM no Atlântico Tropical, sobre a dinâmica hídrica regional. Os resultados evidenciam a vulnerabilidade dos reservatórios frente aos eventos extremos, ressaltando a importância de estratégias eficazes de monitoramento e gestão dos recursos hídricos em regiões semiáridas.

Palavras-chave: Extremos climáticos, disponibilidade hídrica, semiárido, reservatório.

TITLE: Assessment of the Impact of Climate Extremes on Water Availability in the State of Rio Grande do Norte

Abstract

This study investigated the impacts of climate extremes on water availability in the state of Rio Grande do Norte, focusing on four strategic reservoirs: Armando Ribeiro Gonçalves, Santa Cruz do Apodi, Pau dos Ferros, and Itans. Based on time series analysis of precipitation and stored volume, significant seasonal and interannual variations were identified, particularly during periods of prolonged drought between 2012 and 2016. Precipitation and volume anomalies revealed the strong influence of large-scale phenomena, such as El Niño, La Niña, and tropical Atlantic SST variations, on regional water dynamics. The results highlight the vulnerability of reservoirs to extreme events, highlighting the importance of

effective water resource monitoring and management strategies in semiarid regions.

Keywords: Climatic extremes, water availability, semi-arid, reservoir.

Introdução

A variabilidade da Temperatura da Superfície do Mar (TSM) sobre os oceanos tropicais pode modular a distribuição de precipitação sobre a região continental tropical do planeta. Alguns destes estudos forneceram evidências de que os oceanos Atlântico e Pacífico desempenham um papel significativo nas flutuações climáticas que ocorrem na América do Sul (AS) (Grimm et al., 1998; Diaz et al., 1998; Grimm, 2003). Algumas destas flutuações climáticas são descritas como anomalias de precipitação em grandes áreas dos trópicos e subtropicais e estas estão relacionadas a Anomalias da circulação atmosférica que atinge quase todo o globo associadas ao El Niño/Oscilação Sul (ENOS) (Kousky et al., 1984; Ropelewski e Halpert, 1987, Kayano et al., 1988; Ropelewski e Halpert, 1989). A academia se debruçou sobre este tema a alguns anos e foi possível concluir que existem sobre a AS três grandes áreas cuja precipitação pode ser modulada pelo ENOS: costa oeste (incluindo Peru e Equador), setor nordeste (Venezuela, Guiana, Suriname, Guiana Francesa, norte e nordeste do Brasil - NEB) e sudeste (sul do Brasil, Uruguai, norte da Argentina e áreas subtropicais do Chile). Dentre estas grandes áreas, a região do Nordeste do Brasil é aquela cuja variação de precipitação tem relação mais forte com o ENOS (Kousky e Ropelewski, 1989). No entanto, a partir da década de 90 alguns pesquisadores mostraram que as anomalias de precipitação relacionadas ao ENOS podem também ser moduladas por modos de mais baixa frequência (Gershunov e Barnett, 1998). Um deles é a Oscilação Decenal do Pacífico (ODP), a escala decenal caracteriza oscilações que persistem por mais de 10 (dez) e menos de 100 (cem) anos. Podemos explicar a baixa disponibilidade hídrica do NEB devido ao curto período chuvoso e totais pluviométricos muito baixos, a região apresenta altas temperaturas do ar e altas taxas de evaporação (Cabral Júnior et al., 2019; Medeiros et al., 2020a). Portanto, este padrões climáticos caracterizam a maior parte da região do NEB como sendo semiárido, consequentemente tornando a maioria dos rios existentes intermitentes (Rosa et al., 2004; Santos et al., 2019). Dessa forma, ao analisarmos de maneira simples o ciclo hidrológico da região NEB notamos que existe um déficit hídrico entre os meses de maio a novembro (Llopart et al., 2020), ou seja uma maior ocorrência de evapotranspiração do que precipitação e durante os meses de dezembro a abril é possível observar as condições mais úmidas da região. Historicamente a região NEB sofre com eventos de secas severas e se adicionarmos o fato do solo da região ser predominantemente cristalino, ou seja, impermeável, deixando o solo e o ar mais secos torna o NEB dependente da construção de estruturas hidráulicas, como reservatórios (Finan e Nelson, 2001). A Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) monitora atualmente 500 reservatórios na região NEB, no entanto, 98% desse total é de médio e/ou pequeno porte, ou seja, com capacidade de 500hm³ de armazenamento (ANA, 2018). Boa parte destes 500 reservatórios monitorados pela ANA encontram-se no Norte da região NEB

(NNEB) sendo que aproximadamente 55% e 25% da demanda de água são para uso humano e agrícola, respectivamente (ANA, 2018). A região NNEB é caracterizada pela escassez de chuvas, alta variabilidade espacial e temporal da precipitação e condições de aridez, aspectos climáticos que contribuem para tornar a área uma das mais vulneráveis às mudanças climáticas e eventos extremos no país, principalmente aqueles relacionados às condições de secas (Moura e Shukla, 1981; Marengo e Bernasconi, 2015; Medeiros et al., 2020b) e portanto muito vulnerável. Portanto, estudos em escala regional ou local que investiguem como a disponibilidade hídrica do NEB pode se comportar no futuro tornam-se de extrema importância para o planejamento da gestão dos recursos hídricos, principalmente devido à vulnerabilidade hídrica da região e a alta recorrência de secas.

Metodologia

2.1 Área de estudo A área de estudo compreendeu quatro reservatórios que estão localizados no estado do Rio Grande do Norte (Figura 01). O estado do Rio Grande do Norte está localizado no Nordeste do Brasil (NEB), possui uma área de aproximadamente 52.809,59 km² e uma população de 3,3 milhões de habitantes, de acordo com o censo do IBGE de 2022. A escolha desses reservatórios ocorreu devido à sua importância social e econômica para a população da região, além de uma disponibilidade considerável de dados para a análise. Sendo eles, Armando Ribeiro Gonçalves (ARG), Santa Cruz do Apodi (SCA), Pau dos Ferros (PF) e Itans (ITA).

A maior parte do território do estado é predominantemente composta por clima semiárido em sua parte mais interiorana e seu litoral de clima tropical. Sendo fortemente caracterizada por sua sazonalidade da precipitação, concentrada em poucos meses do ano. Além disso, sendo uma região que apresenta uma alta taxa de evapotranspiração, com registro de diversos eventos extremos de precipitação, que se alternam com períodos de seca prolongada (Brito et al., 2018; Marengo et al., 2017).

2.2 Dados

Para compreender a disponibilidade dos recursos hídricos do estado, foram utilizados dados mensais expressos em porcentagem (considerando 0% a capacidade mínima e 100% a capacidade máxima) do volume de água armazenada em cada reservatório. Com a obtenção do banco de dados que abrange um período de 39 anos para o ARG (1985–2023), 22 anos para o SCA (2002–2023) e 27 anos para os reservatórios PF e ITA (1997–2023). Os dados utilizados nesta pesquisa foram obtidos da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) e da Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte (SEMARH).

Já para entender o comportamento da precipitação, foram utilizados dados mensais para o período de 1985 a 2023, do conjunto de dados do CHIRPS (Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station data), que é baseado em dados de estimativas de satélite e de medições de estações pluviométricas. O CHIRPS cobre uma área entre 50°N e 50°S, com resolução espacial de aproximadamente 0,05° (aproximadamente 5 km). Sendo considerado um conjunto de dados representativo, pois identifica os padrões sazonais de

precipitação da região nordeste, sendo assim muito útil diante da dificuldade na disponibilidade de uma série histórica mais longa de dados observados (Santos et al., 2021).

2.3 Extração dos dados de precipitação

A extração dos dados de precipitação para o período definido foi feita para sete pontos específicos próximos aos reservatórios (Tabela 01), estabelecidos com base em sua localização em relação aos corpos d'água e à área de captação da bacia hidrográfica de cada reservatório. Para o ARG, foram considerados quatro pontos, devido à sua maior extensão territorial e à longa série de dados obtidos. Para os demais reservatórios, SCA, PF e ITA, utilizou-se um ponto por reservatório, devido a menor extensão de suas bacias hidrográficas e séries temporais mais curtas.

2.4 Cálculos feitos para a análise

Para a precipitação, foram calculadas as médias mensais (Eq. 01) utilizando a climatologia de 1990 a 2020 para os determinados pontos e a anomalia de precipitação (Eq. 02) para a série temporal de cada ponto, com a finalidade de identificar desvios consideráveis em relação à climatologia da região. Levando em consideração as diferenças nos períodos de dados dos reservatórios ao comparar os resultados no tempo e espaço.

Para o estudo da disponibilidade hídrica, foram calculadas as médias mensais (Eq. 03) para a série temporal e anomalia para cada reservatório (Eq. 04), com a finalidade de verificar padrões de aumento e diminuição da água armazenada, avaliando a ligação entre a quantidade de chuva e o volume desses reservatórios.

2.5 Software e pacotes utilizados na análise

Para a análise dos dados utilizados de precipitação e de volume armazenado nos reservatórios, foi utilizado o software R, com o auxílio de pacotes como o forecast, dplyr e ggplot2 para organizar as informações das séries temporais e criação de gráficos.

Resultados e Discussões

3.1 Análise da Precipitação nas Proximidades dos Reservatórios Armando Ribeiro Gonçalves, Santa Cruz do Apodi, Pau dos Ferros e Itans.

Ao longo do período de análise para as proximidades do ARG (Figura 02 a 05), foram registrados picos mensais de precipitação ultrapassando os 400 mm, que se alternam com meses de baixa ou nenhuma chuva registrada. Ressaltando os anos de 1985, 1989, 1996, 2004, 2008, 2009, 2018 e 2022 que mostram meses com chuvas superiores a 300 mm, considerados anos chuvosos. No entanto, os anos de 1993, 1998, 2001, 2012, são os anos com os menores totais da série, sendo que os meses com maior índice pluviométrico, nestes anos, foram inferiores a 150 mm, com destaque para os anos de 2012 a 2017, caracterizado por uma sequência de anos consecutivos com os menores valores de precipitação da série temporal.

Esse padrão também é notado nas redondezas do reservatório SCA (Figura 06), com anos como 2004, 2008, 2009, 2019 e 2022 se destacando por serem mais úmidos, com excedentes de 300 mm mensais. Por outro lado, foram identificados com menor incidência de precipitação os anos de 2003, 2006, 2010, 2012, 2014

e 2016, corroborando com as Figuras 02 a 05 que também mostram uma queda na precipitação entre os anos de 2012 a 2017. No entorno do reservatório PF (Figura 07), os anos de 2004, 2007, 2008, 2009, 2020 e 2023 destacam-se com precipitação mensal acima dos 300 mm, com 2008 se destacando por ultrapassar os 500 mm em um único mês. No entanto anos como 1998, 2003, 2010, 2012, 2013 e 2016 se sobressaem com uma pluviosidade baixa, corroborando com o período já descrito em outros reservatórios (Figura 02 a 06) de anos seguidos com baixo registro de chuvas (2012 a 2017).

Para o ponto próximo ao ITA (Figura 08) identificam-se anos com picos elevados de precipitação, com destaque para 2004, 2008, 2009, 2011 e 2018, onde os totais mensais ultrapassam os 300 mm, sendo que em 2008 o volume de precipitação superou os 450 mm em um único mês. Contudo, há ocorrência de anos com baixos volumes de precipitação, como em 1998, 2003, 2012, 2013 e 2015, nos quais os máximos mensais não ultrapassaram os 200 mm, sendo evidenciado um período prolongado de seca entre 2012 e 2017.

Os eventos secos e úmidos no semiárido brasileiro são frequentemente relacionados a fenômenos de grande escala, como a ocorrência de eventos de El Niño e La Niña, ou a variação de temperatura da superfície do mar (TSM) sobre o Atlântico tropical. Durante os eventos de El Niño, há uma maior ocorrência de inibição da atividade convectiva sobre o Atlântico tropical ocidental, o que está associado à predominante redução da precipitação no norte do NEB. Em contrapartida, nos eventos de La Niña, há predominantemente uma intensificação na atividade convectiva sobre o oceano Atlântico tropical, resultando assim em um aumento significativo na precipitação da região (Rodrigues e McPhaden, 2014; Rodrigues et al., 2011; Marengo et al., 2016). Analisando a distribuição mensal da precipitação para os pontos localizados nos arredores do reservatório ARG (Figura 09 a 12), é perceptível um padrão altamente sazonal que é uma forte característica do semiárido nordestino, mostrando assim uma concentração da chuva em alguns meses do ano, com predominância no primeiro semestre anual. Sendo os meses de fevereiro a maio com uma maior concentração de chuva, sendo denominado como a quadra chuvosa da região. Identificado a partir da distribuição de precipitação com mediana e média mais elevadas, com presença de eventos extremos de precipitação (outliers). Para todos os pontos (Figura 09 a 12) de análise o mês de março se destacou com os maiores valores de mediana, destacando-se como o pico do período chuvoso. Já os meses entre junho e novembro evidencia a estação seca, com os meses de dezembro a janeiro sendo uma transição entre os períodos seco e chuvoso. Definindo esse período seco entre os meses de agosto a novembro, com reduzidos índices de precipitação, mostrando uma dispersão baixa, com muitos valores próximos a zero em muitos anos, sendo observado alguns valores extremos de precipitação para esses meses. Sendo os meses de junho e julho os com maiores números de eventos extremos. É notável que os locais examinados exibem um padrão parecido mas com algumas particularidades. Para o ponto 3 (Figura 11), por exemplo, a pluviosidade oscila mais em março e abril, chegando a ultrapassar 500 mm em certos momentos, o que denota anos de eventos extremos acentuados. Para a posição 4 (Figura 12), por outro lado, não é observado nenhum extremo de precipitação em março, o que aponta que as ocorrências de precipitação para esse mês estiveram

próximas à média. Essas diferenças destacam a distribuição assimétrica da precipitação, mesmo em locais muito próximos.

Observando o comportamento da distribuição mensal nas proximidades dos reservatórios SCA (Figura 13), PF (Figura 14) e ITA (Figura 15) é notória a semelhança do padrão sazonal. Pois para esses pontos os meses de fevereiro a maio, com março sendo o mês com maior registro de precipitação, visto que possui média e mediana elevadas. Com presença de eventos extremos de precipitação, mostrando chuvas muito acima da média para o local, com os meses de agosto a novembro sendo o período seco, com chuvas na maioria dos anos sendo próximas a zero.

No estudo realizado por Reboita et al. (2016), destaca-se a importância de compreender como ocorre a distribuição anual de precipitação na região semiárida do NEB, onde foi identificado que a região possui um verão chuvoso, que corresponde aos meses entre janeiro e maio com eventos de precipitação mais frequentes se iniciando em dezembro.

Em contrapartida, Nóbrega e Santiago (2014) comprovaram que a precipitação dessa região está ficando cada vez mais irregular, sendo assim, o volume anual de precipitação tem se concentrado em poucos dias do ano, em especial na quadra chuvosa da região. Dessa forma é importante destacar que o ciclo anual e o volume de precipitação é fortemente impactado pelo principal sistema que atua na região (ZCIT), que tem seu pico de atuação na região em meados de janeiro a maio, ocasionando linhas de instabilidades e chuvas orográficas (Moura e Vitorino, 2012) o que favorece para essa irregular distribuição temporal anual da precipitação na região.

Essas características do regime de precipitação, que se manifesta de maneira intensa e em épocas específicas, traz diversos desafios quando se trata da gestão dos recursos hídricos. A necessidade de depender de um intervalo breve de precipitação pluvial dificulta a administração da água, a agricultura que não utiliza irrigação e a proteção contra crises hídricas graves. A análise das figuras 16 a 19 expõe o comportamento das anomalias de precipitação mensal para as proximidades do reservatório ARG. As anomalias expressam os desvios positivos (em azul) e negativos (em vermelho) da precipitação. Constata-se que a uma variabilidade interanual para todos os pontos analisados (Figura 16 a 19), sendo perceptível os anos chuvosos e mais secos. Salientando anos como 1993, 1998, 2012 e 2016, que expõem anomalias negativas proeminentes, apontando que houve escassez de chuva. Sob outra perspectiva, os anos como 2004, 2008 e 2020 mostram anomalias positivas significativas, refletindo eventos de precipitação acima da média. Analisando mais a fundo os períodos nos quais a precipitação esteve abaixo da média climatológica para a região (1992-1993, 1997-2003 e 2012-2018) onde é perceptível uma queda acentuada em anos seguidos no regime pluviométrico. A avaliação desses ciclos indicam uma provável associação com a atuação de fenômenos climáticos de grande escala. Como entre 1992 e 1993, que ocorreu um El Niño forte (entre 1991 e 1992) seguido por um período de neutralidade durante todo o ano de 1993, onde as anomalias negativas foram predominantemente negativas, o que mostra essa redução na precipitação para todos os pontos analisados (Figura 16 a 19). Entre 1997 e 2003, sobressai um El Niño muito forte (1997–1998), dois eventos de La Niña forte (1998–1999 e 1999–2000), e um El Niño moderado (2002–2003), período no qual foi evidente uma predominância de anomalias negativas de

precipitação na maioria dos anos. O período entre 2011 a 2018 foi marcado por anos consecutivos registrando totais pluviométricos muito abaixo da média, houve um evento de La Niña Moderado (2011-2012), um período de neutralidade durante o ano de 2013, um El Niño Fraco (2014-2015), incluindo o evento de El Niño muito forte de 2015–2016, que coincidiu com um dos anos mais secos do período, dois eventos de La Niña Fraco (2016-2017 e 2017-2018) e um El Niño Fraco (2018-2019). Durante o evento de La Niña de 2011 e 2012 houve uma diminuição significativa na precipitação não só do RN mas em todo NEB, esse evento em especial não condiz com o padrão geral esperado em um evento como este, evidenciando que a interação entre o Pacífico e o Atlântico é essencial para determinar a resposta regional. Sendo assim, a influência da TSM do Atlântico pode anular ou inverter os efeitos típicos da La Niña, especialmente quando há um forte gradiente meridional desfavorável à migração da ZCIT para o sul. Esses fenômenos de grande escala que impactam na atuação da ZCIT, podem ter resultado nesses anos com baixa incidência de precipitação na região (Rodrigues e McPhaden, 2014).

O estudo da anomalia de precipitação para as proximidades do reservatório SCA (Figura 20) evidencia um comportamento parecido com o notado para o ARG. Com anos úmidos se destacando como 2004, 2008, 2009, 2011 e 2019, onde a anomalia positiva chegou a mais de 200 mm em alguns anos. Esse padrão sugere que a atuação da ZCIT favoreceu a região. No entanto, anos como 2010, 2012 a 2019 apresentaram anomalias negativas recorrentes, em alguns anos chegando a -100 mm. Devido a região já ser naturalmente propícia a uma vulnerabilidade à escassez de precipitação, esses déficits representam um risco significativo para a segurança hídrica no local. Coincidentemente com a análise nas proximidades do ARG, a anomalia de precipitação para o SCA (Figura 20) evidencia que o período de 2012 a 2018 teve uma predominância de anos com anomalias de precipitação negativas, chegando a -150 mm.

Para a avaliação do comportamento da anomalia de precipitação para as redondezas do reservatório PF (Figura 21), foi identificado que os períodos com maiores anomalias negativas registradas foram 1998, 1999, 2010, e os anos entre 2012 a 2019, com anomalias superiores a -100 mm. Com os anos de 2004, 2008, e 2020 sendo ressaltados por sua predominância de anomalias positivas, com picos de anomalia superiores a 200 mm, indicando possível favorecimento pela ZCIT. As anomalias negativas entre 2012 e 2016 é coerente com o padrão observado nos demais reservatórios (Figura 16 a 20), evidenciando uma seca que atingiu grande parte da região semiárida.

Portanto, as margens do reservatório ITA (Figura 22) apresentam padrão semelhante aos pontos já analisados (Figura 16 a 21). Com anos como 2004, 2008 e 2009 se destacando com anomalias positivas, que chegaram a ser superiores a 250 mm, refletindo os períodos de precipitação acima da média. Sendo notório uma predominância de anos secos com 1997, 1998 e entre 2012 e 2017, com anomalias negativas persistentes ao longo dos anos. A alternância entre anos secos e úmidos é evidente, e o comportamento das anomalias ao longo do tempo reforça o papel de fenômenos climáticos globais na distribuição da precipitação regional.

3.2 Análise do Volume dos Reservatórios Armando Ribeiro Gonçalves, Santa Cruz do Apodi, Pau dos Ferros e Itans.

O rio Piranhas-Açu é o principal afluente que abastece o reservatório ARG. Assim, os períodos nos quais o regime de precipitação regional é alterado vão impactar diretamente as oscilações do volume armazenado do reservatório (Medeiros et al., 2022). Durante o período de análise (1985 a 2023) foi observado que entre 1985 e 1991 o reservatório ARG permaneceu com seu volume variando entre 75 e 100%, se mantendo com um volume regular. Entretanto, após 1991 o reservatório passou por períodos específicos onde houve quedas acentuadas de seu nível de água armazenada. O primeiro aconteceu entre 1992 e 1993, quando houve uma queda de 100% para aproximadamente 59,7% de sua capacidade em um período de cerca de um ano e sete meses. Essa diminuição no volume armazenado não atingiu um nível crítico, mas acendeu um alerta da vulnerabilidade desse reservatório, levando em consideração a sua importância para o abastecimento da região (Medeiros et al., 2018; Medeiros et al., 2022).

Após essa queda considerável, o volume do reservatório voltou a aumentar, levando aproximadamente um ano e quatro meses para chegar a sua capacidade máxima novamente. O segundo período de decaimento ocorreu entre os anos de 1997 e 2003, chegando a 42,6% de sua capacidade total de armazenamento, o que levou quatro anos e dez meses para acontecer. Durante o período, houve algumas tentativas de recuperação do volume sem sucesso, e assim o reservatório continuou a perder seu volume constantemente. Conseguindo recuperar sua capacidade total após dois anos e dois meses, o que acendeu ainda mais o alerta de um possível evento ainda mais extremo no futuro. Já o terceiro período de declínio no nível do reservatório (área destacada em bege na Figura 23) foi ainda mais extremo que os observados anteriormente, sendo ainda mais prolongado e com impacto ainda maior no reservatório, chegando a 11,1% de sua capacidade máxima.

Essa diminuição drástica do volume ocorreu continuamente durante seis anos e sete meses, o que reflete a ocorrência de uma das secas mais severas que já atingiu o NEB, que ocorreu entre 2012 e 2016 (Martins et al., 2018). Após essa queda o volume do reservatório voltou a recuperar seu volume muito lentamente. Até o último ano de análise (2023) o reservatório ainda não havia recuperado sua capacidade total de armazenamento. Esses três episódios analisados coincidem com períodos de anomalias negativas de precipitação (Figuras 16 a 19), reforçando a relação entre estiagens prolongadas e o declínio no armazenamento hídrico (Medeiros et al., 2020; Hounsou-Gbo et al., 2020; Medeiros et al., 2022).

Analisando a série temporal que mostra o comportamento do volume armazenado no reservatório SCA (Figura 24), nota-se que o comportamento hidrológico também reflete a influência direta da precipitação regional próxima à bacia hidrográfica que capta a água que abastece o reservatório, que no caso do SCA é abastecido pelo Rio Apodi. Foi identificado que entre 2002 e 2003 o reservatório esteve com seu volume entre 10 e 20% de sua capacidade. Entretanto, em 2004 houve uma recuperação de sua capacidade total (chegando a 100%), e durante os anos seguintes permaneceu variando entre 100 e 70%, o que corrobora com as anomalias positivas de precipitação (Figura 20) (Medeiros et al., 2018; Medeiros et al., 2022). Mostrando que com a precipitação a recarga do reservatório foi suficiente para manter o volume acima dos 70%. Em meados de 2011 o volume do reservatório começou a decair ao longo dos anos, saindo

de aproximadamente 80% a 20% de sua capacidade máxima de armazenamento (demarcado por um quadro bege na Figura 24), correspondendo com o período de anomalias predominantemente negativas de precipitação (Figura 21) (Medeiros e Oliveira, 2021; Medeiros et al., 2022). Até o final da série histórica em análise (2023), embora o volume do reservatório dê sinais de recuperação, o volume não retorna aos níveis observados no início da década de 2000. Essa trajetória demonstra a vulnerabilidade do reservatório frente a eventos extremos de seca (Brito et al., 2017; Medeiros et al., 2022).

Analizando a série temporal que mostra o comportamento do volume armazenado no reservatório PF (Figura 25), abastecido pelo Rio Apodi/Mossoró. Entre o início da série histórica analisada (1997) e meados de 2011, o reservatório apresentou variações, com períodos onde a recarga do reservatório atingiu valores próximos ou iguais a 100% da capacidade total e outros de grande diminuição, chegando a muito próximo de zero. No entanto, a partir de 2012, o volume armazenado passa por uma queda acentuada que persiste até o ano de 2018, saindo de aproximadamente 70% para níveis próximos de 0% em um intervalo de poucos anos. Sendo um período marcado por anomalias negativas de precipitação consecutivas (Figura 21) (Martins et al., 2018; Medeiros et al., 2022). Essa queda de nível do reservatório contínua, destacada pela área bege na Figura 24, revela a vulnerabilidade do reservatório diante de eventos de seca prolongadas. Após 2019 o reservatório foi recuperando sua capacidade, a recuperação foi lenta e parcial. Evidenciando assim as dificuldades de recuperação frente a eventos extremos e necessitando de ações de gestão mais eficazes para garantir a segurança hídrica da população local (Mutti et al., 2019; Medeiros et al., 2022).

A partir da série temporal que evidencia o comportamento do volume armazenado no reservatório ITA (Figura 26), é possível identificar um padrão similar ao observado nos demais reservatórios do estado. O Itans capta seus recursos hídricos no leito do rio Piranhas, rio este perenizado pelo sistema hídrico Curemas-Mãe D'água. O reservatório ITA entre os anos de 1997 e 2003 passou por uma queda acentuada de seu volume, conseguindo se recuperar a partir do ano de 2004. Em 2005 o nível de água armazenada voltou a cair até o ano de 2008, quando foram registradas anomalias positivas superiores a 250 mm, o reservatório apresentou recargas frequentes, atingindo níveis próximos de 100% de sua capacidade (Medeiros et al., 2022). Entretanto, a partir de 2012, o volume armazenado começa a cair drasticamente, alcançando níveis inferiores a 10% da capacidade em consecutivos anos (destacado pela área bege na Figura 26). Esse intervalo coincide com os anos de anomalias negativas de precipitação (Figura 22), corroborando com a relação entre os eventos extremos de seca meteorológica e o colapso que anos seguidos de seca causam nos recursos hídricos (Martins et al., 2018; Hounsou-Gbo et al., 2020; Medeiros et al., 2022). Durante os anos de 2012 a 2019, a situação hídrica do Itans foi crítica, com registros do volume próximo de zero em mais de um ano, impactando fortemente o abastecimento de água da população atendida pelo sistema. Após 2019, o reservatório apresentou pequenos sinais de recuperação, até o ano de 2023, o volume permaneceu muito próximo de zero.

Os reservatórios analisados apresentam forte influência do regime chuvoso no semiárido. O ARG (Figura 27) concentra maiores volumes entre maio e agosto, com redução de setembro a março e elevada variabilidade interanual, refletindo

atraso na recarga em relação às chuvas. O SCA (Figura 28) tem padrão semelhante, com volumes mais altos em maio-julho e menores entre outubro-fevereiro, registrando anos críticos. O PF (Figura 29) também mostra recarga entre maio e julho, mas com maior variabilidade ao longo do ano e forte sensibilidade às secas. O ITA (Figura 30) é o mais vulnerável, com volumes geralmente baixos, pequenas elevações entre abril e julho e dificuldade de recuperação após a seca.

As anomalias revelam períodos críticos: no ARG (Figura 31), destacam-se quedas acentuadas entre 2012-2018, com valores abaixo de -50% . No SCA (Figura 32), o período de 2013-2021 mostra anomalias negativas persistentes, mesmo após leve recuperação em 2022. No PF (Figura 33), há oscilações mais bruscas, mas entre 2014-2019 os desvios ultrapassam -60% , evidenciando forte impacto da seca. Já o ITA (Figura 34) apresentou anomalias positivas até 2011, mas desde 2012 predomina situação crítica, com quedas superiores a -40% e persistência da seca até 2023.

Conclusão

A análise da variabilidade do volume armazenado e da precipitação nos arredores dos reservatórios do RN entre 1985 e 2023 revelou uma forte influência da sazonalidade climática sobre a disponibilidade hídrica da região. Mostrando como períodos de seca prolongada, como entre 2012 e 2016, impactam severamente os volumes, especialmente no ARG, evidenciando a vulnerabilidade desses sistemas a eventos extremos. Destacando-se as diferenças espaciais na precipitação, mesmo em áreas próximas, também revelam como a recarga dos reservatórios depende de múltiplos fatores locais. Esses resultados reforçam a importância do monitoramento hidrometeorológico e da gestão estratégica dos recursos hídricos diante das mudanças climáticas e da irregularidade das chuvas no semiárido.

Referências

- BRITO, S. S. B. et al. Frequency, duration and severity of drought in the Semi-arid Northeast Brazil region. *International Journal of Climatology*, v. 38, n. 2, p. 517–529, 17 ago. 2017.
- CHAHINE, M. T. The hydrological cycle and its influence on climate. *Nature*, v. 359, n. 6394, p. 373–380, out. 1992.
- CUNHA, A. P. M. A. et al. Changes in the spatial-temporal patterns of droughts in the Brazilian Northeast. *Atmospheric Science Letters*, v. 19, n. 10, p. e855, 19 set. 2018.
- DIAZ, A. F.; STUDZINSKI, C. D.; MECHOSO, C. R. Relationships between precipitation anomalies in Uruguay and Southern Brazil and sea surface temperature in the Pacific and Atlantic Oceans. *Journal of Climate*, v.11, n.2, p.251-271, 1998.
- GERSHUNOV, A., BARNETT, T.P., Interdecadal modulation of ENSO teleconnections. *Bulletin American Meteorological Society*, v.79, n.12, p.2715-2725, 1998.

- GETIRANA, A. Extreme Water Deficit in Brazil Detected from Space. *Journal of Hydrometeorology*, v. 17, n. 2, p. 591–599, 27 jan. 2016.
- GETIRANA, A.; LIBONATI, R.; CATALDI, M. Brazil is in water crisis — it needs a drought plan. *Nature*, v. 600, n. 7888, p. 218–220, 1 dez. 2021.
- GRIMM, A. M. The El Niño Impact on the Summer Monsoon in Brazil: Regional Processes versus Remote Influences. *Journal of Climate*, v.16, n.2, p.263– 280, 2003.
- GRIMM, A. M.; FERRAZ, S. E. T.; GOMES, J. Precipitation anomalies in Southern Brazil associated with El Niño and La Niña events. *Journal of Climate*, v.11, n.11, p.2863-2880, 1998.
- HOUNSOU-GBO et al. Summer and winter Atlantic Niño: connections with ENSO and implications. *Climate Dynamics*, v. 55, n. 11-12, p. 2939–2956, 29 ago. 2020.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio Grande do Norte: Censo 2022: População e Domicílios – Primeiros Resultados. Rio de Janeiro: IBGE, 2023.
- KAYANO, M.T., RAO, V.B, MOURA, A.D., Tropical circulations and the associated rainfall anomalies during two contrasting years. *Journal of Climatology*, v.8, p.477-488, 1988.
- KOUSKY, V.E., CAVALCANTI, I.F.A., Evento El Niño Oscilação Sul: características, evolução e anomalias de precipitação. *Ciência e Cultura*, v.36, n. 11, p. 1888- 1899. 1984.
- KOUSKY, V.E., ROPELEWSKI, C.F., Extremes in the Southern Oscillation and their relationship to precipitation anomalies with emphasis on the South American region. *Revista Brasileira Meteorologia*, v.4, n.2, p.351-363, 1989.
- 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, 9 jun. 2016.
- MARTINS, E. S. P. R. et al. A Multimethod Attribution Analysis of the Prolonged Northeast Brazil Hydrometeorological Drought (2012–16). *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 99, n. 1, p. S65–S69, 1 jan. 2018.
- MEDEIROS, F. J. et al. Impact of the Interannual Variability of Precipitation on the Reservoirs of the Semiarid Northeast Brazil Region. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, v. 41, n. 3, p. 731–741, 4 dez. 2018.
- MEDEIROS, F. J. et al. Meteorological droughts and water resources: Historical and future perspectives for Rio Grande do Norte state, Northeast Brazil. *International Journal of Climatology*, 5 abr. 2022.
- MEDEIROS, F. J.; OLIVEIRA, C. P. Dynamical Aspects of the Recent Strong El Niño Events and Its Climate Impacts in Northeast Brazil. *Pure and Applied Geophysics*, v. 178, n. 6, p. 2315–2332, 17 maio 2021.
- MEDEIROS, F. J.; OLIVEIRA, C. P.; TORRES, R. R. Climatic aspects and vertical structure circulation associated with the severe drought in Northeast Brazil (2012–2016). *Climate Dynamics*, v. 55, n. 9-10, p. 2327–2341, 18 jul. 2020.
- MOURA, A.D., SHUKLA, J., On the dynamics of droughts in Northeast Brazil: observations, theory, and numerical experiments with a general circulation model. *Journal Atmospheric Science*, v.38, n. 12, p.2653-2675, 1981.

MOURA, M. DO N.; VITORINO, M. I. Variabilidade da precipitação em tempo e espaço associada à Zona de Convergência Intertropical. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 27, p. 475–483, 1 dez. 2012.

MUTTI et al. Basin scale rainfall-evapotranspiration dynamics in a tropical semiarid environment during dry and wet years. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, v. 75, p. 29–43, 1 mar. 2019.

NÓBREGA, R. S.; SANTIAGO, G. A. C. F. sea surface temperature trend in the Atlantic and Pacific Oceans and rainfall variability in Pernambuco. *Mercator*, v. 13, n. 1, p. 107–118, 30 abr. 2014.

OKI, T.; KANAE, S. Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science*, v. 313, n. 5790, p. 1068–1072, 25 ago. 2006.

PAHL-WOSTL, C. Transitions towards adaptive management of water facing climate and global change. *Water Resources Management*, v. 21, n. 1, p. 49–62, 29 ago. 2007.

REBOITA, M. S. et al. CAUSAS DA SEMI-ARIDEZ DO SERTÃO NORDESTINO (THE CAUSES OF SEMI-ARIDITY IN THE NORTHEAST “SERTÃO”). *Revista Brasileira de Climatologia*, v. 19, 17 out. 2016.

RODRIGUES, R. R. et al. The Impacts of Inter–El Niño Variability on the Tropical Atlantic and Northeast Brazil Climate. *Journal of Climate*, v. 24, n. 13, p. 3402–3422, 1 jul. 2011.

RODRIGUES, R. R.; MCPHADEN, M. J. Why did the 2011-2012 La Niña cause a severe drought in the Brazilian Northeast?. *Geophysical Research Letters*, v. 41, n. 3, p. 1012–1018, 11 fev. 2014.

ROPELEWSKI, C.H., HALPERT, S., Global and regional scale precipitation patterns associated whit the El Niño/Southern Oscillation. *Monthly Weather Review*, v.115, n.8, p.1606-1626, 1987.

ROPELEWSKI, C.H., HALPERT, S., Precipitation patterns associated with the high index phase of Southern Oscillation. *Journal of Climate*, v.2, n.3, p.268-284, 1989.

SANTOS, S. R. Q.; CUNHA, A. P. M. DO A.; RIBEIRO-NETO, G. G. AVALIAÇÃO DE DADOS DE PRECIPITAÇÃO PARA O MONITORAMENTO DO PADRÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA SECA NO NORDESTE DO BRASIL. *Revista Brasileira de Climatologia*, v. 25, 9 ago. 2019.

Anexos



Figura 01: Localização dos reservatórios analisados no estudo, localizados no estado do Rio Grande do Norte.



Tabela 01: Pontos utilizados para a análise de precipitação próxima aos reservatórios.



Figura 02: Série Temporal da Precipitação para o ponto 1, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 03: Série Temporal da Precipitação para o ponto 2, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 04: Série Temporal da Precipitação para o ponto 3, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 05: Série Temporal da Precipitação para o ponto 4, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 06: Série Temporal da Precipitação nas proximidades do reservatório Santa Cruz do Apodi, para o período de 2002 a 2023.



Figura 07: Série Temporal da Precipitação nas proximidades do reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 08: Série Temporal da Precipitação nas proximidades do reservatório Itans, para o período de 1997 a 2023.



Figura 09: Distribuição de precipitação para o ponto 1, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 10: Distribuição de precipitação para o ponto 2, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 11: Distribuição de precipitação para o ponto 3, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 12: Distribuição de precipitação para o ponto 4, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 13: Distribuição de precipitação nas proximidades do reservatório Santa Cruz do Apodi, para o período de 2002 a 2023.



Figura 14: Distribuição de precipitação nas proximidades do reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 15: Distribuição de precipitação nas proximidades do reservatório Itans, para o período de 1997 a 2023.



Figura 16: Anomalia de Precipitação para o ponto 1, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 17: Anomalia de Precipitação para o ponto 2, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 18: Anomalia de Precipitação para o ponto 3, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 19: Anomalia de Precipitação para o ponto 4, próximo ao Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 20: Anomalia de Precipitação para as proximidades do reservatório Santa Cruz do Apodi, para o período de 2002 a 2023.



Figura 21: Anomalia de Precipitação para as proximidades do reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 22: Anomalia de Precipitação para as proximidades do reservatório Itans, para o período de 1997 a 2023.



Figura 23: Série temporal do volume do reservatório Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 24: Série temporal do volume do reservatório Santa Cruz do Apodi, para o período de 2002 a 2023.



Figura 25: Série temporal do volume do reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 26: Série temporal do volume do reservatório Itans, para o período de 1997 a 2023.



Figura 27: Distribuição mensal do volume armazenado no reservatório Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 28: Distribuição mensal do volume armazenado no reservatório Santa Cruz do Apodi, para o período de 2002 a 2023.



Figura 29: Distribuição mensal do volume armazenado no reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 30: Distribuição mensal do volume armazenado no reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 31: Anomalia do volume do reservatório Armando Ribeiro Gonçalves, para o período de 1985 a 2023.



Figura 32: Anomalia do volume do reservatório Santa Cruz do Apodi, para o período de 2002 a 2023.



Figura 33: Anomalia do volume do reservatório Pau dos Ferros, para o período de 1997 a 2023.



Figura 34: Anomalia do volume do reservatório Itans, para o período de 1997 a 2023.

CÓDIGO: ET0811

AUTOR: IVO MIGUEL TARGINO BEZERRA

ORIENTADOR: MARCO ANTONIO MORALES TORRES

TÍTULO: Produção de nanofolhas de de MoS₂ e estudo das suas propriedades físico-químicas

Resumo

Este trabalho descreve a produção de nanofolhas de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) por meio de esfoliação assistida por ultrassom de alta energia em meio líquido, utilizando uma solução hidroalcoólica (etanol/água) como dispersante. Após a separação por centrifugação, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de investigar transformações estruturais e químicas resultantes do processo de esfoliação. Os resultados de DRX indicaram redução do tamanho médio dos cristalitos e aumento da desordem estrutural, confirmando a obtenção de estruturas bidimensionais. A análise por FTIR revelou a introdução de grupos oxigenados, como hidroxilas e ligações Mo–O, na superfície das nanofolhas. Em uma segunda etapa, as nanofolhas de MoS₂ foram funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro (Fe₂O₃) sintetizadas em meio aquoso sob atmosfera inerte, visando aplicações em catálise e remediação ambiental.

Palavras-chave: Dissulfeto de molibdênio , Nanofolhas, Materiais bidimensio

TITLE: Production of MoS₂ nanosheets and study of their physicochemical properties

Abstract

This work describes the production of molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets by high-energy ultrasound-assisted exfoliation in liquid media, using a hydroalcoholic solution (ethanol/water) as a dispersant. After centrifugation

separation, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to investigate structural and chemical transformations resulting from the exfoliation process. The XRD results indicated a reduction in the average crystallite size and an increase in structural disorder, confirming the production of two-dimensional structures. FTIR analysis revealed the introduction of oxygenated groups, such as hydroxyls and Mo–O bonds, on the surface of the nanosheets. In a second step, the MoS₂ nanosheets were functionalized with iron oxide (Fe₂O₃) nanoparticles synthesized in aqueous medium under an inert atmosphere, aiming at applications in catalysis and environmental remediation.

Keywords: Molybdenum disulfide, Nanosheets, Two-dimensional (2D) materials

Introdução

Nos últimos anos, materiais bidimensionais (2D), especialmente na forma de nanofolhas, têm sido crescente o interesse da comunidade científica, devido às suas propriedades físico-químicas únicas e às diversas aplicações tecnológicas associadas. Esses materiais são caracterizados por fortes ligações covalentes e interações intracamadas relativamente fracas, o que permite sua esfoliação em estruturas ultrafinas. Embora o grafeno seja o exemplo mais amplamente estudado, outros compostos, como o dissulfeto de molibdênio (MoS₂), o nitreto de boro hexagonal (h-BN), o Bi₂Te₃ e o Bi₂Se₃, vêm sendo explorados por suas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas.

O MoS₂, encontrado naturalmente na forma de molibdenita, é um material lamelar com significativa facilidade de esfoliação, o que permite sua obtenção em monocamadas ou poucas camadas. Em sua forma bulk, o MoS₂ apresenta um gap eletrônico indireto, mas quando reduzido a uma única camada, esse gap se torna direto, com valor aproximado de 1,9 eV. Essa transição o torna particularmente promissor para aplicações em nanoeletrônica, optoeletrônica, sensores e dispositivos flexíveis. Além disso, as nanofolhas de MoS₂ têm sido utilizadas como matrizes para a incorporação de nanopartículas, o que amplia ainda mais seu leque de aplicações, incluindo catálise e armazenamento de energia.

Diversas abordagens têm sido utilizadas para a obtenção de nanofolhas 2D, incluindo a esfoliação mecânica, química e líquida. Técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopias ópticas, difração de raios X (DRX) e o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) vêm sendo empregadas para caracterizar essas estruturas, possibilitando o estudo detalhado de suas propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas.

Neste trabalho, propõe-se a obtenção de nanofolhas de MoS₂ a partir da esfoliação de cristais de molibdenita utilizando ultrassom de alta energia em meio líquido com solventes apropriados. As nanofolhas obtidas serão separadas do

meio por centrifugação e, em seguida, caracterizadas por meio de DRX e FTIR (Fourier-transform infrared). O objetivo é investigar tanto a transformação estrutural do material quanto sua capacidade de acomodar nanopartículas de Fe_2O_3 baseando-se nos dados obtidos e comparando com as informações disponíveis nos artigos usados como referência.

Metodologia

Produção das Nanofolhas de Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)

A produção das nanofolhas de MoS_2 foi realizada a partir da esfoliação líquida do material em estado bulk. Foram utilizados 0,180 g de MoS_2 , dispersos em 60 mL de uma solução composta por 45% de etanol e 55% de água destilada. A mistura foi submetida à esfoliação por meio de uma lavadora ultrassônica durante 4 horas contínuas, à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

Após esse período, a suspensão permaneceu em repouso por 1 hora, a fim de permitir a decantação do material não esfoliado. O sobrenadante foi então coletado, realizado a 8000 rpm. O material resultante foi submetido à secagem em uma estufa a 80°C por 6 horas, com o objetivo de remover os solventes residuais. O produto final consistiu em nanofolhas de MoS_2 prontas para as etapas subsequentes de funcionalização.

Síntese de Nanopartículas de Hematita (Fe_2O_3) nas Nanofolhas de MoS_2

A funcionalização das nanofolhas de MoS_2 com nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) foi realizada por meio de uma síntese química em meio aquoso, sob atmosfera inerte de argônio. Para esta etapa, foram utilizados 0,010 g das nanofolhas de MoS_2 previamente preparadas, dispersas em água destilada em um sistema reacional montado em balão de três bocas.

Inicialmente, com o auxílio de uma bomba de vácuo ocorreu a remoção do ar atmosférico e, em seguida, purgado com gás argônio, assegurando uma atmosfera inerte durante todo o processo de síntese. Após a estabilização do sistema, foram adicionados sucessivamente os sais de ferro, onde 0,017 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 0,030 g de nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) seguidos de 0,040 g de hidróxido de sódio (NaOH).

A reação foi conduzida sob agitação magnética contínua durante 2 horas, à temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 1 hora para a formação e deposição das nanopartículas sobre a superfície das nanofolhas. Após esse período, a suspensão foi submetida a centrifugação a 8000 rpm, e o material precipitado foi lavado com água destilada para remoção de resíduos de sais. Por fim, o material obtido foi seco em forno tubular a 80°C .

por 8 horas, resultando nas amostras finais, contendo nanopartículas de Fe_2O_3 depositadas sobre nanofolhas de MoS_2 .

Métodos de caracterização

Para determinar a estrutura e a composição de fases, medidas de difração de raios X (XRD) foram feitas usando um difratômetro Rigaku Miniflex II, fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda_{\text{average}} = 1,5481 \text{ \AA}$, faixa de varredura de $10\text{--}70^\circ (2\theta)$ a uma velocidade de $3^\circ/\text{min}$ e um tamanho de passo de $0,02^\circ$. O estudo vibracional das amostras foi feito em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do espectrômetro Bruker FT-IR VERTEX 70.

A equação de Scherrer (equação 1), foi empregada para estimar o tamanho médio dos cristalitos do MoS_2 em diferentes estágios morfológicos: na forma bulk, após a esfoliação para nanofolhas e após a funcionalização com nanopartículas de hematita (Fe_2O_3). Os cálculos foram realizados com base na largura dos picos mais intensos observados nos difratogramas de DRX, localizados em $2\theta \approx 14^\circ$, 44° e 60° , os quais são característicos da estrutura cristalina hexagonal do MoS_2 . Para o material na forma bulk, os tamanhos estimados dos cristalitos foram de aproximadamente 111 nm (14°), 43 nm (44°) e 264 nm (60°).

Após o processo de esfoliação ultrassônica, observou-se uma redução significativa nesses valores, indicando a diminuição do número de camadas e da ordem cristalina, com tamanhos de 43 nm, 15 nm e 40 nm, respectivamente. Por fim, após a funcionalização com nanopartículas de Fe_2O_3 , os tamanhos médios dos cristalitos reduziram-se ainda mais, chegando a 35 nm (14°), 2 nm (44°) e 23 nm (60°), sugerindo que a interação entre as nanopartículas e a superfície das nanofolhas promoveu tensões estruturais adicionais e maior desordem, o que contribuiu para a fragmentação das estruturas cristalinas. Esses resultados corroboram a eficácia da esfoliação e da funcionalização em modificar a morfologia e as propriedades estruturais do MoS_2 .

Resultados e Discussões

Análise da estrutura cristalina do MoS_2

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada em três diferentes amostras de MoS_2 : na forma bulk, após o processo de esfoliação líquida (nanofolhas), e após a funcionalização com nanopartículas de hematita (Fe_2O_3). Os padrões de difração obtidos estão apresentados nas Figuras 1 e 2, evidenciando as modificações estruturais ocorridas ao longo do processo de produção.

Na Figura 1, observa-se o padrão de DRX do MoS_2 em estado bulk, no qual os picos característicos estão localizados em $2\theta \approx 14^\circ$, 44° e 60° , esses picos são

típicos da estrutura hexagonal do MoS_2 e indicam alta cristalinidade do material de partida[3].

Após o processo de esfoliação, os padrões de DRX revelam alterações significativas. Apesar de os picos principais em 14° , 44° e 60° ainda estarem presentes, sua intensidade relativa diminuiu consideravelmente, o que está associado à redução do número de camadas e ao tamanho cristalino das nanofolhas. Além disso, novos picos emergem com maior intensidade, especialmente em torno de $2\theta \approx 40^\circ$, 50° e 58° . Tais alterações são indicativas da desordem induzida pela esfoliação e da exposição de diferentes planos cristalográficos, os quais eram menos evidentes na amostra bulk[8]. Essas observações corroboram com a literatura, que aponta o aumento da contribuição de planos secundários e a ampliação dos picos como sinais típicos da transição de materiais lamelares para estruturas bidimensionais esfoliadas.

Na Figura 2, são apresentados os difratogramas comparativos entre as nanofolhas de MoS_2 e as amostras funcionalizadas com nanopartículas de hematita ($\text{MoS}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$). A presença da hematita é confirmada pelos picos localizados em $2\theta \approx 33^\circ$ e 36° [5]. Observa-se que esses picos coincidem parcialmente com regiões já presentes no padrão do MoS_2 , o que resulta em sobreposição e intensificação dos sinais nessas regiões.

Além disso, o processo de funcionalização promoveu uma nova redução no tamanho médio dos cristalitos. Essa diminuição pode ser atribuída à interação das nanopartículas com a superfície das nanofolhas, gerando tensões estruturais e favorecendo o rearranjo das camadas de MoS_2 [9]. A presença das nanopartículas também pode ter contribuído para o aumento da desordem estrutural, resultando em alargamento de picos e perda parcial da ordenação cristalina.

As alterações observadas nos padrões de DRX estão em concordância com os dados obtidos por FTIR, que indicaram a introdução de grupos oxigenados na superfície das nanofolhas — tais como hidroxilas e ligações Mo--O — os quais podem atuar como sítios de ancoragem para as nanopartículas de Fe_2O_3 . Essa compatibilidade entre as análises reforça a hipótese de que as modificações estruturais e químicas promovidas pela esfoliação facilitam a funcionalização superficial, tornando o MoS_2 esfoliado um substrato altamente funcional para aplicações em catálise e remediação ambiental[3, 7].

Análise do modo vibracional do MoS_2

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizadas neste estudo foram aplicadas tanto ao MoS_2 na forma bulk quanto às nanofolhas obtidas por esfoliação líquida. O objetivo dessa caracterização foi investigar as alterações estruturais resultantes do processo de produção, com ênfase na identificação de grupos funcionais e possíveis modificações químicas superficiais.

Na Figura 3, é apresentado o espectro de FTIR na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} . Observam-se bandas distintas atribuídas a diferentes modos vibracionais, cuja interpretação permite inferir aspectos relevantes da estrutura do material. Os picos localizados entre 799 e 805 cm^{-1} são característicos de alongamentos S–S[1-2], indicativos da presença de ligações entre átomos de enxofre, comuns em estruturas baseadas em MoS_2 . Já as bandas entre 1005 e 1007 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais atribuídos a um alongamentos S–O[1-2], sugerindo a possível oxidação superficial do MoS_2 durante o processo de esfoliação ou exposição ao meio reacional, onde há presença de água na solução, no qual foi produzidas a amostra que gerou os dados apresentados na figura 3.

Na região entre 1100 e 1600 cm^{-1} , observam-se bandas de absorção associadas à presença de grupos hidroxila, ou seja -OH, possivelmente introduzidos durante a esfoliação líquida, como resultado da interação do material com a solução que foi descrita anteriormente[1-2]. Ainda nessa faixa, a presença de picos com possíveis ligações Mo–O sugere a ocorrência de uma leve oxidação do molibdênio em algumas regiões da amostra. Especificamente, os picos em 1621 e 1657 cm^{-1} reforçam a presença de alongamentos relacionados ao grupo –OH[1-2].

Por fim, as bandas observadas acima de 3500 cm^{-1} são atribuídas aos alongamentos O–H, indicando uma quantidade residual de hidroxilas na superfície das nanofolhas[1-2]. A presença desses grupos pode ser vantajosa para etapas subsequentes de funcionalização, como a ancoragem de nanopartículas, uma vez que fornece sítios ativos adicionais para interação química[5].

Esses resultados indicam que o processo de esfoliação por ultrassom, embora preserve as principais ligações características do MoS_2 , também promove modificações superficiais relevantes, como a introdução de grupos oxigenados. Tais alterações podem influenciar diretamente a interação com as nanopartículas de Fe_2O_3 sintetizadas na etapa posterior, favorecendo sua adesão e distribuição sobre a superfície das nanofolhas[4].

A identificação dos picos para toda a discussão apresentada, levou a criação da tabela 2, modos vibracionais, assim, tornando mais detalhados os tipos de alongamentos presentes nas amostras.

Conclusão

Neste trabalho, foi demonstrada com sucesso a produção de nanofolhas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) por meio de esfoliação assistida por ultrassom em meio líquido, utilizando uma solução hidroalcoólica como meio dispersante. A análise estrutural por DRX evidenciou a transição do material da forma bulk

para estruturas bidimensionais, marcada pela redução da intensidade e alargamento dos picos, além do surgimento de novos sinais, atribuídos à exposição de diferentes planos cristalográficos e ao aumento da desordem estrutural. A aplicação da equação de Scherrer permitiu quantificar a redução do tamanho médio dos cristalitos após a esfoliação, confirmando a efetividade do método empregado.

A caracterização por FTIR revelou a presença de grupos oxigenados na superfície das nanofolhas, como hidroxilas e ligações Mo–O, introduzidos durante o processo de esfoliação. Essas modificações químicas superficiais favoreceram a funcionalização das nanofolhas com nanopartículas de Fe_2O_3 , como confirmado pelos novos picos observados nos difratogramas de DRX e pela intensificação de sinais atribuídos à hematita. A redução adicional no tamanho dos cristalitos e o aumento da desordem após a funcionalização sugerem uma forte interação entre as nanopartículas e a matriz de MoS_2 .

Portanto, os resultados obtidos indicam que a metodologia adotada é eficaz para a produção de nanofolhas funcionalizadas de MoS_2 , com propriedades físico-químicas potencialmente ajustáveis para aplicações em catálise heterogênea e processos de remediação ambiental[4-5]. O controle estrutural e químico alcançado neste estudo abre caminho para o desenvolvimento de novos nanomateriais baseados em MoS_2 com funcionalidades específicas e desempenho aprimorado em aplicações tecnológicas diversas.

Referências

1. Raza, A., Ikram, M., Aqeel, M. et al. Enhanced industrial dye degradation using Co doped in chemically exfoliated MoS_2 nanosheets. *Appl Nanosci* 10, 1535–1544 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01239-3>
2. Nagaraju, G., Tharamani, C., Chandrappa, G. et al. Hydrothermal synthesis of amorphous MoS_2 nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. *Nanoscale Res Lett* 2, 461 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9087-z>
3. BANG, G. S. et al. Effective Liquid-Phase Exfoliation and Sodium Ion Battery Application of MoS_2 Nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 10, p. 7084–7089, 6 maio 2014.
4. WANI, A. A. et al. Facile synthesis of layered superparamagnetic Fe_3O_4 - MoS_2 nanosheets on chitosan for efficient removal of chromium and ciprofloxacin from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, v. 51, p. 103340, 29 nov. 2022.
5. SONG, Y. et al. Decoration of defective MoS_2 nanosheets with Fe_3O_4 nanoparticles as superior magnetic adsorbent for highly selective and efficient mercury ions (Hg^{2+}) removal. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 737, p. 113–121, 12 dez. 2017.

6. VARRLA, E. et al. Large-Scale Production of Size-Controlled MoS₂ Nanosheets by Shear Exfoliation. Chemistry of Materials, v. 27, n. 3, p. 1129–1139, 23 jan. 2015.
7. KAROLINA SZYMANSKA et al. Enhancement of Thermal Stability, Conductivity and Smoke Suppression of Polyethylene Composites with Exfoliated MoS₂ Functionalized with Magnetite. Polish Journal of Chemical Technology, v. 24, n. 2, p. 27–34, 1 jun. 2022.
8. Gao et al.: Ferromagnetism in freestanding MoS₂ nanosheets. Nanoscale Research Letters 2013 8:129.
9. BEHTAJ LEJBINI, M.; SANGPOUR, P. Hydrothermal synthesis of α-Fe₂O₃-decorated MoS₂ nanosheets with enhanced photocatalytic activity. Optik, v. 177, p. 112–117, jan. 2019.
10. PRABHAKAR VATTIKUTI, S. V. et al. Synthesis and structural characterization of MoS₂ nanospheres and nanosheets using solvothermal method. Journal of Materials Science, v. 50, n. 14, p. 5024–5038, 28 abr. 2015.

Anexos



Equação 1



figura 1



figura 2



figura 3



tabela 1



tabela 2

CÓDIGO: ET0823

AUTOR: YSA BEATRIZ DANTAS MARINHO

ORIENTADOR: RAQUEL FRANCO DE SOUZA

TÍTULO: Hidroquímica de águas subterrâneas em uma região de cobertura sedimentar na Paraíba

Resumo

Este trabalho analisou a ocorrência de flúor em águas subterrâneas da Bacia sedimentar do Rio do Peixe, inserida na Província Borborema, relacionando os teores observados com aspectos litológicos, hidrogeoquímicos e estruturais regionais. Foram consultados bancos de dados institucionais, relatórios técnicos e literatura científica, abrangendo parâmetros físico-químicos como pH, condutividade elétrica, cátions e ânions. Os resultados indicaram predomínio de águas sódio-bicarbonatadas, com pH alcalino e baixas concentrações de cálcio, condições que favorecem a dissolução de fluorita e o enriquecimento em flúor. Observou-se ainda que a sazonalidade climática exerce influência significativa na composição hidroquímica, intensificando a salinidade e o acúmulo de íons em períodos secos. Conclui-se que o enriquecimento em flúor decorre de processos geogênicos, sem vínculo direto com atividades antrópicas, e representa risco à saúde pública em áreas dependentes exclusivamente dessas águas para consumo humano.

Palavras-chave: flúor; hidrogeoquímica; aquíferos sedimentares; bacia sedimentar

TITLE: Hydrochemistry of groundwater in a sedimentary cover region in Paraíba

Abstract

This study analyzed the occurrence of fluoride in groundwater from the Rio do Peixe sedimentary basin, located in the Borborema Province, relating the observed concentrations to lithological, hydrogeochemical, and regional structural aspects. Institutional databases, technical reports, and scientific literature were consulted, covering physicochemical parameters such as pH, electrical conductivity, cations, and anions. The results indicated a predominance of sodium-bicarbonate waters, with alkaline pH and low calcium concentrations, conditions that favor fluorite dissolution and fluoride enrichment. It was also observed that climatic seasonality exerts a significant influence on hydrochemical composition, intensifying salinity and ion accumulation during dry

periods. It is concluded that fluoride enrichment results from geogenic processes, with no direct link to anthropogenic activities, and represents a public health risk in areas that rely exclusively on these waters for human consumption.

Keywords: fluoride; hydrogeochemistry; sedimentary aquifers; sedimentar basin

Introdução

A presença de flúor em águas subterrâneas representa um desafio significativo na interseção entre geociências e saúde pública, especialmente em regiões semiáridas, como o Nordeste brasileiro. Nesses ambientes, onde a escassez hídrica condiciona o uso intensivo de águas subterrâneas de aquíferos cristalinos, a elevação das concentrações naturais de flúor pode comprometer a qualidade da água potável. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2011), o limite máximo recomendado para o flúor em água de consumo humano é de $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A ingestão crônica de água com teores acima deste valor está diretamente associada ao desenvolvimento de fluorose dentária, uma condição hipomineralizante que afeta a formação do esmalte dental, especialmente em crianças. Clinicamente, a fluorose manifesta-se por meio de manchas brancas opacas, sulcos e coloração acastanhada, além de aumento da porosidade e fragilidade mecânica dos dentes, podendo causar comprometimento estético e funcional (BRINDHA; ELANGO, 2015).

Na Província Borborema, concentrações de até $5,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ foram registradas em águas de poços tubulares (SOUZA et al., 2013). Na Bacia do Rio do Peixe, levantamentos hidrogeológicos detectaram valores entre 0,1 e mais de $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, com muitos pontos acima do limite recomendado (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2020). Acredita-se que a origem desse flúor seja essencialmente geogênica e dependa de uma interação complexa entre características litológicas, condições hidrogeoquímicas e estruturas geológicas regionais.

O primeiro fator determinante para a presença de flúor pode ser a litologia local e seus minerais. A dissolução destes minerais ao longo do tempo contribui diretamente para o enriquecimento natural das águas subterrâneas. O segundo fator é de ordem hidrogeoquímica. Ambientes com pH alcalino (superior a 8,0) e baixa concentração de cálcio ($< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) favorecem a dissolução da fluorita, promovendo maior liberação do ânion fluoreto para a fase aquosa (CHAE et al., 2007). Além disso, o tempo de residência prolongado das águas subterrâneas em zonas fraturadas permite maior interação água-rocha, o que intensifica o enriquecimento iônico e, conseqüentemente, o acúmulo de flúor (SELINUS et al., 2013).

Por fim, o controle estrutural também exerce papel fundamental na mobilização do flúor. Rapozo et al. (2021) citam a rede de fraturas herdada de eventos tectônicos anteriores, em especial os sistemas de falhas orientadas na direção NW–SE associados ao rifteamento cretáceo – como o Lineamento Patos. Esta rede pode atuar como canais preferenciais para o fluxo de águas profundas, geralmente mais antigas e quimicamente enriquecidas. Esses fatores combinados podem explicar os altos teores de flúor observados em determinadas áreas, muitas vezes sem qualquer relação com atividades antrópicas.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo central realizar uma análise integrada da ocorrência de flúor em águas subterrâneas da área compreendida pela bacia sedimentar do Rio do Peixe, com base em dados físico-químicos, mineralógicos e estruturais, a fim de compreender os mecanismos de enriquecimento do elemento e suas implicações para a saúde pública regional. A partir da consulta e compilação de dados secundários, pretende-se organizar um banco de dados hidrogeoquímico que permita não apenas a visualização espacial da distribuição do flúor, mas também a identificação de áreas prioritárias para monitoramento e intervenção.

Metodologia

A presente pesquisa, de caráter essencialmente bibliográfico e documental, adota uma abordagem qualitativa e descritiva, com foco na presença de flúor em águas subterrâneas na Bacia sedimentar do Rio do Peixe. Inicialmente, foi realizada uma ampla consulta bibliográfica em nível federal, contemplando fontes como o Serviço Geológico do Brasil (Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais – CPRM), por meio dos sistemas SIAGAS (Sistema de Informações sobre Águas Subterrâneas) e RIGEO (Repositório Institucional de Geociências), bem como a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA).

Paralelamente, foi feito o levantamento de produções acadêmicas pertinentes ao tema, incluindo dissertações de mestrado e teses de doutorado disponíveis nos repositórios institucionais de universidades localizadas nos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Ceará, Pernambuco e Sergipe. Também foram consultados artigos científicos publicados em periódicos de circulação nacional e internacional, com ênfase naqueles indexados ao Portal de Periódicos da CAPES, visando consolidar o estado da arte sobre a ocorrência de flúor em recursos hídricos e sua relação com os aspectos geológicos regionais.

Em seguida, foi realizada a compilação dos resultados analíticos obtidos na literatura consultada. Foram priorizados dados referentes às concentrações de flúor e parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas, tais como pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos (STD), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), cloreto (Cl^-), bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}), além das coordenadas geográficas dos poços e outras informações hidrogeológicas relevantes.

Após a compilação, os dados foram sistematizados em bancos de dados organizados em planilhas eletrônicas, de modo a facilitar a análise estatística e a visualização gráfica. A representação gráfica incluiu a elaboração de tabelas, histogramas e figuras interpretativas, como diagramas de Piper, diagrama de mistura e de razões iônicas, com o intuito de auxiliar na caracterização hidrogeoquímica dos aquíferos da região e na identificação de padrões relacionados à ocorrência natural ou antrópica de flúor nas águas subterrâneas.

Resultados e Discussões

Os dados analisados foram de águas subterrâneas em diferentes pontos da Bacia do Rio do Peixe nos meses de novembro de 2005, dezembro de 2005, fevereiro de 2006, maio de 2006, agosto de 2006, novembro de 2006 e fevereiro de 2007 adquiridos de CPRM e UFCG (2007). Os parâmetros físico-químicos avaliados por esses autores incluíram pH, condutividade elétrica, cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), dureza, alcalinidade, ferro, oxigênio dissolvido e nutrientes (NH_4^+ , nitritos e nitratos). Os dados obtidos permitiram a construção da Tabela 1, que apresenta os valores médios, mínimos e máximos dos principais parâmetros físico-químicos (cátions, pH, condutividade elétrica e ânions) das águas subterrâneas amostradas na Bacia do Rio do Peixe entre novembro de 2005 e fevereiro de 2007.

Tabela 1 – Valores médios, mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas da Bacia do Rio do Peixe, Paraíba, em diferentes campanhas de monitoramento.

[1]

Fonte: Adaptado de CPRM; UFCG (2007).

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas da Bacia do Rio do Peixe, entre novembro de 2005 e fevereiro de 2007, revelam um padrão marcado pela predominância de águas sódico-bicarbonatadas e alcalinas. Os valores de pH variaram entre 7,83 (fevereiro de 2007) e 8,76 (novembro de 2005), situando-se sistematicamente em condições alcalinas. Esse comportamento é relevante, pois águas com pH acima de 8 favorecem a dissolução de minerais fluoretados, como a fluorita (CaF_2), contribuindo para o enriquecimento em flúor já descrito em estudos como o de Chae et al. (2007).

A condutividade elétrica (CE) apresentou valores médios entre 887,97 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (dezembro de 2005) e 1222,19 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (novembro de 2005), indicando variações no grau de mineralização das águas associadas à intensificação da evapotranspiração. Tais variações estão alinhadas com observações de Selinus et al. (2013), informando que quando a evapotranspiração é elevada, a água da superfície e das camadas superiores do solo evapora-se intensamente, enquanto os sais dissolvidos permanecem no volume remanescente de água. Esse processo aumenta a concentração de íons na água subterrânea, elevando sua condutividade elétrica. Valores mais elevados no período seco (ex.: novembro/2005) sugerem maior tempo de residência e acumulação de íons, situação análoga à reportada por Brindha e Elango (2015).

Entre os cátions analisados, o sódio (Na^+) se destacou como o íon majoritário, com médias entre 171,53 mg/L (dezembro de 2005) e 230,94 mg/L (fevereiro de 2006). Os teores de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) foram consistentemente menores, variando, respectivamente, entre 21,63–36,60 mg/L e 12,57–25,49 mg/L. Essa discrepância confirma o predomínio de águas sódicas e pobres em cálcio, favorecendo a mobilização do flúor pela redução da atividade de Ca^{2+} em solução, uma vez que o cálcio é o principal regulador da solubilidade da fluorita (BRINDHA; ELANGO, 2015). O potássio (K^+), por

sua vez, apresentou valores médios baixos (3,18–8,19 mg/L), como esperado em sistemas aquíferos onde sua presença é geralmente limitada.

No que se refere aos ânions, o bicarbonato (HCO_3^-) foi o predominante em todas as campanhas, com médias variando entre 268,63 mg/L (novembro de 2006) e 350,01 mg/L (agosto de 2006). Esse comportamento confirma o caráter bicarbonatado das águas, reforçando a assinatura hidrogeoquímica sódico-bicarbonatada. O cloreto (Cl^-) apresentou flutuações significativas, oscilando entre 111,76 mg/L (agosto de 2006) e 188,24 mg/L (novembro de 2005). As concentrações mais elevadas nos meses de novembro podem indicar maior influência da evapoconcentração ou dissolução de sais facilmente solúveis em períodos de menor recarga. O sulfato (SO_4^{2-}), por sua vez, apresentou valores relativamente baixos (44,48–81,35 mg/L), sem tendência marcante ao longo do monitoramento.

A análise temporal evidencia diferenças marcantes entre períodos secos e chuvosos. Nos meses secos (novembro e agosto), os valores mais elevados de condutividade elétrica e cloretos sugerem maior tempo de residência e evapoconcentração, o que intensifica a acumulação de íons dissolvidos. Já nos meses chuvosos (fevereiro), a composição tende a ser mais homogênea e diluída, refletindo maior recarga e fluxo mais ativo. Esse contraste confirma que a sazonalidade climática exerce forte influência sobre a dinâmica hidroquímica local concordando com as observações de Selinus et. al (2013) e Brindha e Elango (2015)

De maneira geral, os resultados corroboram a hipótese de que as águas subterrâneas da região apresentam composição química dominada por Na^+ e HCO_3^- , com pH alcalino e baixos teores de Ca^{2+} . Essa assinatura hidrogeoquímica, aliada às condições estruturais e ao tempo de residência das águas em aquíferos fraturados, constitui um cenário propício ao enriquecimento em flúor (SILVA et al., 2020).

Os diagramas de Piper confirmam o predomínio de águas sódio-bicarbonatadas, , apresentados na figura 1:

Figura 1 – Diagramas de Piper para a região de estudo. Fonte: autoria própria, com os dados reportados por CPRM; UFCG (2007).

[2]

É observado a variação durante os meses de coleta. Em A amostras do mês de novembro de 2005; B amostras de dezembro de 2005; C amostras de fevereiro de 2006; D amostras de maio de 2006; E amostras de maio de 2006; E amostras de agosto de 2006; F amostras de novembro de 2006; e G amostras de fevereiro de 2007.

Observa-se que, de modo geral, as amostras se agrupam no campo das águas sódio-bicarbonatadas, onde o intemperismo de silicatos alcalinos (como feldspatos sódicos) domina a composição iônica (SELINUS, et al., 2013). Contudo, há dispersão em alguns períodos, principalmente em novembro de 2005 e agosto de 2006, quando parte das amostras apresenta tendência em direção ao enriquecimento em cloreto e sulfato, indicando influência de maior tempo de residência da água e/ou processos de evapoconcentração associados a condições de baixa recarga, conforme documentado em

contextos similares por CHAE et al. (2007). Em contraste, nos meses de fevereiro de 2006 e fevereiro de 2007 nota-se uma composição mais homogênea, sugerindo maior contribuição de recarga recente e fluxo mais ativo.

O diagrama de mistura confirma essa interpretação, como demonstrado na figura 2 abaixo:

Figura 2 – Diagrama de mistura mostrando a influência nos materiais que foram intemperizados pelas águas e contribuíram para sua carga iônica

[3]

Observa-se predominantemente a influência da dissolução de silicatos. As amostras mais próximas ao campo “Evaporitos” podem indicar uma alta salinidade pelo grande tempo de residência das águas no aquífero.

A principal fonte de íons dissolvidos está relacionada à dissolução de silicatos, coerente com a mineralogia da bacia sedimentar ou das rochas do embasamento cristalino subjacente. Amostras que se posicionam mais próximas do campo associado a evaporitos sugerem águas com maior salinidade e tempo de permanência prolongado no aquífero, condição típica de aquíferos fraturados sob clima semiárido, onde a evapoconcentração e a estagnação do fluxo favorecem o acúmulo de sais (SELINUS, et al., 2013). Essa condição favorece a acumulação de íons como Na^+ e Cl^- , o que está em concordância com as altas condutividades elétricas registradas em determinados pontos, sinalizando ambientes propícios à mobilização de flúor por dissolução de fluorita em meio com baixa atividade de Ca^{2+} (CHAE et al., 2007).

Por fim, as razões iônicas, apresentadas na figura 3, fornecem informações adicionais sobre a interação água-rocha.

Figura 3 – Razões iônicas para entendimento da química das águas a partir dos ambientes percolados por elas

[4]

Em A o limite em vermelho para a razão é aproximadamente 0,5. Isso demarca o normal para fluxo através de rochas cristalinas; Em B o limite em vermelho para a razão é aproximadamente 0,2 e demarca fluxo através de rochas cristalinas. Acima, até 1,5 são águas continentais; Em C o limite em vermelho para a razão é aproximadamente 0,09 e até 0,6 demarca águas que circulam por rochas graníticas.

A relação $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$, inferior a 0,5 na maioria das amostras, evidencia a dominância de fluxos em rochas cristalinas, sem influência marinha ou antrópica significativa (BRINDHA; ELANGO, 2015). Já a relação Na^+/Cl^- , consistentemente acima de 1, indica enriquecimento por intemperismo de silicatos alcalinos. Por fim, a relação K^+/Na^+ , entre 0,09 e 0,6, sugere que as águas circulam por rochas onde a dissolução de minerais potássicos (como K-feldspato e biotita) contribui para a assinatura iônica observada (BRINDHA; ELANGO, 2015). Essa condição, aliada ao pH alcalino e à baixa

concentração de Ca^{2+} , favorece a dissolução de minerais com flúor e o seu enriquecimento no meio aquoso.

De forma integrada, os resultados apontam que as águas subterrâneas da Bacia do Rio do Peixe apresentam assinatura hidrogeoquímica caracterizada pelo predomínio de águas sódico-bicarbonatadas, pH alcalino ou neutro e baixas concentrações de cálcio. Essas condições refletem principalmente o intemperismo de silicatos e o prolongado tempo de residência da água nos aquíferos fraturados, favorecendo a dissolução de minerais fluoretados, como a fluorita. A variação observada entre os períodos de coleta indica que, durante os meses secos, o efeito da evapoconcentração e da estagnação hídrica intensifica a salinidade e o acúmulo de íons, enquanto nos meses chuvosos há maior homogeneidade química associada à recarga (BRINDHA; ELANGO, 2015).

Já de forma comparativa, os resultados obtidos para a Bacia do Rio do Peixe são consistentes com observações em outros aquíferos localizados em regiões semiáridas ao redor do mundo. Estudos conduzidos na Índia e em Gana, por exemplo, demonstraram padrões similares de águas sódico-bicarbonatadas, pH alcalino e baixos teores de cálcio, condições que favorecem a mobilização do flúor (CHAE et al.). De maneira análoga, Brindha e Elango (2015) reportaram que a dissolução de silicatos alcalinos em sistemas de fraturas profundas constitui o principal mecanismo geoquímico para enriquecimento de íons sódio e liberação de flúor em solução, o que se assemelha aos resultados aqui obtidos. No caso específico da Bacia do Rio do Peixe, a combinação de alta condutividade elétrica, predomínio de bicarbonato e baixa concentração de cálcio indica não apenas a forte influência da litologia silicatada, mas também o papel do tempo de residência prolongado das águas subterrâneas na intensificação do processo. Esses fatores, já bem documentados em outros contextos hidrogeológicos, reforçam a necessidade de um monitoramento contínuo na região, dado que a presença de flúor em níveis superiores ao recomendado pela OMS representa risco direto à saúde pública, especialmente para populações que dependem exclusivamente dessas águas para consumo.

Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que as águas subterrâneas da Bacia do Rio do Peixe apresentam composição química típica de aquíferos em regiões semiáridas, caracterizada pelo predomínio de águas sódico-bicarbonatadas, pH alcalino e baixos teores de cálcio. Essa assinatura hidrogeoquímica, associada às condições estruturais da Província Borborema, constitui o principal fator controlador do enriquecimento natural em flúor. As análises indicaram ainda que a condutividade elétrica e a variabilidade temporal dos íons dissolvidos refletem processos de evapoconcentração, dissolução de silicatos e maior tempo de residência das águas subterrâneas em zonas fraturadas, aspectos que favorecem a mobilização do ânion fluoreto.

De maneira comparativa, os padrões observados são consistentes com os reportados em aquíferos de regiões semiáridas, como Índia e Gana, confirmando a relevância de mecanismos geogênicos comuns no controle das concentrações de flúor.

Assim, conclui-se que a presença de flúor na Bacia do Rio do Peixe decorre de uma interação complexa entre litologia, hidrogeoquímica e tempo de residência das águas subterrâneas, não estando relacionada a fontes antrópicas diretas. A compreensão desses processos é fundamental para subsidiar políticas públicas de gestão de recursos hídricos em regiões semiáridas, permitindo a identificação de áreas prioritárias para intervenções e a definição de alternativas de abastecimento que minimizem os riscos associados à ingestão crônica de flúor.

Referências

BRINDHA, K.; ELANGO, L. Fluoride in weathered rock aquifers of southern India: managed aquifer recharge for mitigation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 8304-8316, 2015.

CHAE, G. T. et al. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment*, v. 385, n. 1–3, p. 272-283, 2007.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). *Guidelines for drinking-water quality*. 4. ed. Genebra: WHO, 2011.

RAPOZO, B. F. et al. Tectono-stratigraphic evolution of a cretaceous intracontinental rift: example from Rio do Peixe Basin, north-eastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology*, v. 126, p. 104899, 2021.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM); UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE (UFCG). *Hidrogeologia da Bacia Sedimentar do Rio do Peixe: Meta D – Caracterização Hidroquímica e de Vulnerabilidade*. Outubro, 2007. 92 p.

SILENUS, O. et al. Fluoreto na água subterrânea. In: SELINUS, O. et al. (Org.). *Essentials of Medical Geology*. 2. ed. Springer, 2013. p. 311-336.

SILVA, C.; VIGLIO, E.; QUINTARELLI, J. Geochemical megaprovince of fluorine and endemic fluorosis in the middle São Francisco river, Minas Gerais-Bahia, Brazil. *Journal of the Geological Survey of Brazil*, v. 3, p. 211-224, 2020.

SOUZA, C. F. M. et al. Assessment of groundwater quality in a region of endemic fluorosis in the northeast of Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 4735-4743, 2013

Anexos



Tabela 1 – Valores médios, mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas da Bacia do Rio do Peixe, Paraíba, em diferentes campanhas de monitoramento.



Figura 1 – Diagramas de Piper para a região de estudo. Fonte: autoria própria, com os dados reportados por CPRM; UFCG (2007).



Figura 2 – Diagrama de mistura mostrando a influência nos materiais que foram intemperizados pelas águas e contribuíram para sua carga iônica



Figura 3 – Razões iônicas para entendimento da química das águas a partir dos ambientes percolados por elas

CÓDIGO: ET0830

AUTOR: NATALIA VITORIA NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NEVES MENEZES

TÍTULO: Uso de imagens digitais e quimiometria para identificação e quantificação de cocaína em amostras de apreensão policial.

Resumo

Este trabalho propõe a utilização de imagens digitais combinadas com análise quimiométrica como uma alternativa de baixo custo e rápida, para identificação e quantificação de cocaína em amostras apreendidas. A metodologia se baseia na reação entre a lidocaína (modelo químico para otimização do método) e o tiocianato de cobalto (reagente de Scott), cuja coloração azul do produto formado é registrada digitalmente e analisada por histogramas RGB. As imagens foram adquiridas em ambiente controlado e tratadas com ferramentas de análise multivariada, especialmente regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), visando correlacionar a intensidade da cor azul com a concentração da substância. Os resultados preliminares indicaram excelente correlação linear ($R^2 = 0,9969$), viabilizando o desenvolvimento do método. A abordagem se mostra promissora como suporte às análises forenses convencionais, principalmente em contextos onde há limitação de recursos tecnológicos e necessidade de resultados ágeis.

Palavras-chave: Química Forense;Análise multivariada;Imagens digitais;Teste de Scott.

TITLE: Use of Digital Images and Chemometrics for the Identification and Quantification of Cocaine in Seized Samples.

Abstract

This study proposes the use of digital imaging combined with chemometric analysis as a low-cost and rapid alternative for the identification and quantification

of cocaine in seized samples. The approach is based on the reaction between lidocaine (used as a chemical model for method optimization) and cobalt thiocyanate (Scott's reagent), producing a blue-colored complex digitally captured and analyzed through RGB histograms. Images were acquired under controlled conditions and processed using multivariate analysis, particularly partial least squares (PLS) regression, to correlate blue intensity with substance concentration. Preliminary results showed an excellent linear correlation ($R^2 = 0.9969$), demonstrating the feasibility of the method. This approach shows promise as a complementary tool to conventional forensic analyses, especially in resource-limited settings requiring rapid results.

Keywords: Forensic Chemistry; Multivariate Analysis; Digital images; Scott Test.

Introdução

Nos últimos anos, o combate ao tráfico de drogas no Brasil tem sido fortalecido por ações governamentais que exigem perícia técnica obrigatória para todas as apreensões, conforme a Lei nº 11.343/06. Essa legislação determina que a presença de substâncias ilícitas seja confirmada por análises laboratoriais que permitam identificação e quantificação, assegurando maior rigor investigativo e judicial. Nesse contexto, a química forense assume papel central, fornecendo dados técnico-científicos que fundamentam decisões judiciais e políticas de segurança (LIMA; PAULA, 2014).

A cocaína representa um dos maiores desafios para os órgãos de segurança. É a segunda droga mais consumida no Brasil e apresenta aumento contínuo nas apreensões, segundo o Ministério da Justiça e o Relatório Mundial sobre Drogas (UNODC). O protocolo pericial vigente envolve um teste presuntivo inicial e uma análise confirmatória laboratorial. O ensaio colorimétrico de Scott, principal método presuntivo, é amplamente utilizado pela simplicidade e rapidez, sendo caracterizado pela formação de um precipitado azul em resultado positivo (DE SOUZA et al., 2022; BORDIN et al., 2012). Contudo, apresenta baixa especificidade e pode gerar falsos positivos na presença de adulterantes e diluentes, como lidocaína, fenacetina e procaína (ELIAERTS et al., 2021; MARCELO et al., 2023).

As amostras apreendidas frequentemente variam em composição, influenciadas por fatores geográficos e econômicos, o que dificulta análises conclusivas (DE SOUZA et al., 2016). Para confirmação, recorrem-se a técnicas instrumentais como CG-EM e CLAE-EM, altamente precisas, mas de custo elevado, demanda de mão de obra especializada e infraestrutura avançada, inviáveis para muitos laboratórios forenses brasileiros (GROBÉRIO et al., 2015; LIU et al., 2018).

Diante da alta demanda por análises e limitações estruturais, torna-se essencial buscar métodos alternativos que unam confiabilidade, rapidez e baixo custo.

Nesse cenário, a análise de imagens digitais surge como abordagem promissora. Essas imagens, obtidas facilmente por smartphones ou scanners, permitem avaliar parâmetros como cor e intensidade. Associadas à quimiometria, possibilitam extração de informações quantitativas e qualitativas relevantes (SOLOMON; BRECKON, 2013).

Assim, a integração de ensaios colorimétricos tradicionais com tecnologias acessíveis pode transformar a rotina pericial. Este estudo propõe um método para quantificação de cocaína a partir da análise digital da coloração do teste de Scott, utilizando imagens de smartphone e tratamento quimiométrico. A proposta resulta de parceria entre o Instituto de Química da UFRN e o Instituto Técnico-Científico de Perícia (ITEP/RN), responsável pela perícia no estado, e visa fortalecer as políticas públicas de segurança, oferecendo uma alternativa inovadora, simples e aplicável mesmo em contextos de infraestrutura limitada.

Metodologia

1. Construção do aparato para aquisição das imagens digitais

A metodologia para execução do trabalho primeiramente inclui a construção de um aparato simples e de baixo custo para obtenção das imagens digitais, visando garantir a qualidade e reprodutibilidade das imagens obtidas com mínima influência de variações de posição e iluminação. Para tanto, uma caixa de isopor, tamanho médio, cercada em seu interior por papel ofício branco, com uma lâmpada modelo “ring light” (uma vez que esta possui uma frequência diferente das lâmpadas de LED convencional, de 60Hz), e um suporte para tubo de ensaio feito com isopor, foram utilizados para montagem do aparato de suporte, conforme ilustrado na Figura 1. Um smartphone modelo “moto g23” foi acoplado ao exterior da caixa para aquisição das imagens (fotografias) digitais.

2. Construção da curva analítica para quantificação de lidocaína

Em tubos de ensaio, preparou-se um conjunto contendo seis amostras de cloridrato de lidocaína puro em ordem crescente de massa (1mg, 3mg, 5mg, 7mg, 9mg e 11mg) para ser utilizado na construção da curva de calibração. Adicionou-se a cada amostra 1,2 mL da solução teste de Scott e observou-se a formação do precipitado azul. Em seguida, os precipitados foram solubilizados pela adição de 2,0 mL de acetato de etila, conforme Figura 2. As soluções resultantes foram posicionadas dentro do aparato construído para aquisição das imagens digitais, e os tubos de ensaio foram devidamente fotografados (Figura 1). Cada imagem digital fotografada foi transformada e salva no formato JPEG e direcionada para uma interface gráfica desenvolvida no software MATLAB, onde foram processadas para seleção da região de pixels a serem utilizados, conforme Figura 3. Em seguida, a região de interesse em cada imagem foi extraída em formato RGB (Red Blue Green) e decomposta na forma de um histograma de frequência por intensidade de cor (Figura 4). Finalmente, os

histogramas foram analisados através de um tratamento quimiométrico, utilizando o algoritmo Partial Least Squares (PLS), para construção de um modelo de quantificação.

3. Simulação das amostras de apreensão policial

Na intenção de simular as amostras de apreensão encontradas no tráfico de drogas no Brasil, utilizou-se para a realização dos experimentos lidocaína como molécula padrão, visto que é um anestésico local que apresenta estrutura química e reatividade similar à cocaína frente ao teste de Scott, servindo, portanto, como modelo químico para desenvolvimento do método e análise da sua viabilidade para cocaína. Para isso, foram preparadas amostras de pós brancos, simulando os materiais comumente obtidos em operações de apreensão policial e direcionados ao ITEP/RN, contendo diferentes substâncias comumente encontradas nas amostras de cocaína comercializadas no tráfico, tais como Diltiazem, Creatina, Paracetamol, Cafeína, Benzocaína, Leite em pó, Amido e Fermento.

O planejamento experimental buscou variar as concentrações de lidocaína e diltiazem, em uma faixa de 20% à 80%, para as demais amostras variou de 30% à 70% em diferentes proporções. Dessa forma, as amostras preparadas incluem substâncias puras e misturas das mesmas (binárias e ternárias), conforme a Tabela 1. Nesse contexto, o teste de Scott foi preparado seguindo o modelo fornecido pelo Instituto de Perícia, em concordância com a tabela 2. Seguindo o protocolo padrão já realizado no ITEP-RN, para realização do ensaio colorimétrico, com 10 mg da amostra, foi adicionado 2,4 mL da solução de Scott, em seguida, o precipitado azul foi solubilizado em 2,0 mL de acetato de etila. Para isso, foram realizadas 3 réplicas autênticas da mesma, uma vez que a repetibilidade minimiza o erro sistemático.

Resultados e Discussões

Criado em 1973 por L. J. Scott Jr, o teste de Scott, é amplamente utilizado para identificar o cloridrato de cocaína em campo e em laboratório como pré-teste (ou triagem). Neste processo, este teste é realizado utilizando uma solução em meio ácido de tiocianato de cobalto, que na presença de cocaína, produz um complexo de cobalto II de coloração azul (Vitor et al., 2014).

Embora seja amplamente empregado in loco para a identificação de cocaína, esse teste apresenta baixa especificidade diante dos adulterantes e diluentes comumente presentes em amostras apreendidas no Brasil, o que pode levar à ocorrência de falsos positivos ou a resultados inconclusivos. Além disso, mesmo quando a cocaína é corretamente detectada, o método não fornece informações sobre o teor da droga na amostra, uma vez que se trata de uma análise estritamente qualitativa. Diante disso, o desenvolvimento de um procedimento capaz de assegurar a identificação da substância e, simultaneamente, permitir

sua quantificação representa um avanço relevante, com potencial para aumentar a eficiência das análises químicas periciais. Nessa perspectiva, o teste colorimétrico de Scott, tradicionalmente utilizado de forma qualitativa, é tomado como ponto de partida para a proposição de um método analítico mais robusto, que combina a reação química de identificação com o uso de imagens digitais e o tratamento de dados por meio de ferramentas quimiométricas.

Para garantir a aquisição reproduzível das imagens, foi construído um aparato de suporte para posicionamento do smartphone e dos tubos de ensaio contendo as amostras (Figura 1). Os tubos foram fixados em suportes localizados no interior da caixa, enquanto o smartphone modelo Moto g23 foi acoplado em uma abertura lateral proporcional ao tamanho da câmera. Essa disposição centralizada favoreceu a padronização da iluminação, do ambiente e da angulação durante a captura das fotografias.

O processamento das imagens foi realizado no software MATLAB por meio da interface gráfica “imagens_gui.m”, desenvolvida pelo Dr. Sófacles Carreiro Figueredo Soares e modificada por Adriano de Araújo Gomes (UFPB). A ferramenta permitiu a decomposição das imagens e a geração de histogramas em diferentes espaços de cor: escala de cinza (grayscale), RGB (Red, Green, Blue) e HSV (Hue, Saturation, Value). Em cada fotografia, obtida em formato JPEG, foi selecionada uma região de interesse padronizada correspondente à área azul do tubo de ensaio (Figura 3), relacionada à solução resultante da reação entre lidocaína e o reagente de Scott.

As regiões selecionadas (Figura 4) foram decompostas em histogramas de intensidade para os canais RGB e HSV, possibilitando a construção de uma matriz experimental empregada como entrada para a curva de calibração multivariada. O espaço RGB descreve as cores pela combinação das componentes Vermelho, Verde e Azul, enquanto o HSV representa matiz (H, comprimento de onda dominante), saturação (S, pureza da cor) e valor (V, brilho). Já o histograma corresponde à distribuição de frequência dos valores de pixel em uma imagem, constituindo uma forma de decomposição visual que facilita a análise quantitativa (Lima; Moraes; Neves, 2024).

Para avaliar a viabilidade do método na quantificação da cocaína (simulada inicialmente por lidocaína), foram preparadas seis soluções em concentrações crescentes, submetidas ao teste de Scott (Figura 2). Os precipitados obtidos, após diluição em acetato de etila, foram fotografados e processados conforme descrito anteriormente. A matriz resultante da decomposição das imagens foi submetida ao método de regressão multivariada PLS, gerando a curva de calibração (Figura 5). Os resultados evidenciaram excelente correlação linear (R^2) entre a intensidade da coloração azul e a concentração de lidocaína, confirmando a aplicabilidade do método para quantificação.

Com a viabilidade demonstrada, a etapa seguinte consistiu em simular cenários mais próximos de amostras apreendidas pela polícia, geralmente compostas por misturas complexas de diferentes adulterantes e diluentes. Para isso, foi realizado um planejamento experimental envolvendo 30 misturas binárias e

ternárias de lidocaína (analito) com substâncias frequentemente detectadas em apreensões: diltiazem, benzocaína, creatina, paracetamol, cafeína, leite em pó, amido de milho e fermento químico, conforme descrito nas Tabelas 1 e 2. Ressalta-se que nem todos os adulterantes formam o precipitado azul no teste de Scott; alguns apenas dificultam a interpretação dos resultados. Particularmente, o diltiazem foi incluído como interferente relevante por também reagir positivamente no teste, gerando precipitado azul semelhante ao da lidocaína. A escolha desse fármaco visou elevar o nível de complexidade das misturas e, assim, avaliar a especificidade do método para distinguir a lidocaína mesmo diante de substâncias com padrão reacional semelhante. Essa etapa é crucial, já que a lidocaína foi utilizada como substituto químico da cocaína durante o desenvolvimento inicial da metodologia. Após a otimização, os ensaios serão repetidos utilizando padrão de cocaína, incluindo misturas com lidocaína, um dos principais adulterantes detectados em apreensões no Brasil.

As misturas preparadas a partir do planejamento experimental foram submetidas ao teste de Scott, com posterior diluição em acetato de etila e, finalmente, fotografadas utilizando o aparato de suporte construído. Visando avaliar a precisão e a reprodutibilidade do método, todas as misturas do planejamento experimental foram preparadas em triplicata, resultando em um extenso conjunto de dados experimentais para tratamento quimiométrico. A etapa seguinte do estudo contempla a aplicação de diferentes algoritmos multivariados, entre os quais:

- **PCA (Principal Component Analysis)** – para análise exploratória e redução da dimensionalidade, aplicado antes dos modelos de regressão;
- **PLS (Partial Least Squares)** – para modelagem preditiva, correlacionando variáveis independentes (X) e dependentes (Y), mesmo em condições de multicolinearidade, com o objetivo de estimar concentrações;
- **SVM (Support Vector Machine)** – para classificação de padrões complexos, útil na análise de imagens pela definição de fronteiras de decisão em espaços de alta dimensão;
- **MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares)** – para decomposição das misturas em perfis puros, permitindo identificar adulterantes presentes nas amostras apreendidas.

Após a aplicação das diferentes abordagens multivariadas descritas aqui, espera-se obter um modelo quimiométrico que permita a quantificação de lidocaína (como modelo químico para cocaína) através da metodologia proposta, resultando em um método analítico alternativo capaz de identificar a presença da droga através do ensaio colorimétrico ao mesmo tempo em que determina o teor da substância via obtenção e tratamento das imagens digitais. Finalmente, para utilização do método na rotina do ITEP/RN, os ensaios serão repetidos utilizando o padrão de cocaína, para obtenção do modelo preditivo de quantificação da droga ilícita.

Conclusão

Os resultados preliminares deste estudo demonstram que a integração entre o teste de Scott, a captura de imagens digitais e a análise quimiométrica constitui uma estratégia viável para a identificação e quantificação de cocaína, utilizando a lidocaína como modelo químico. A análise de imagens no espaço de cor RGB, associada ao modelo de regressão PLS, apresentou excelente correlação com a concentração da substância, confirmando o potencial do método em estimar quantitativamente a droga a partir da intensidade de cor registrada nas imagens. Esses achados sustentam a continuidade da pesquisa, inicialmente com amostras simuladas contendo adulterantes e diluentes, e, posteriormente, com amostras reais de apreensão analisadas pelo ITEP/RN. Uma vez validada, a metodologia proposta poderá oferecer aos laboratórios forenses com infraestrutura limitada uma alternativa simples, econômica e confiável para agilizar a triagem de amostras suspeitas.

Referências

ANSARI, N.; et al. Lab-on-phone citrate-capped silver nanosensor for lidocaine hydrochloride detection from a biological matrix. *Analytical Methods*, v. 7, n. 21, p. 9084-9091, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/error/pageloaderror>. Acesso em: 03 jun. 2025.

BORDIN, D. C.; MESSIAS, M.; LANARO, R.; CAZENAVE, S. O. S.; COSTA, J. L. Análise forense: pesquisa de drogas vegetais interferentes de testes colorimétricos para identificação de canabinoides da maconha (*Cannabis sativa* L.). *Química Nova*, v. 35, p. 2040-2046, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012001000025>.

BRASIL. II relatório brasileiro sobre drogas: sumário executivo. Brasília: Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021.

BRASIL. Lei nº 11.343, de 23 de agosto de 2006. Institui o Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas (Sisnad). Disponível em: http://planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/lei/l11343.htm. Acesso em: 03 jun. 2025.

DE SOUZA, D. M.; MESSIAS, P. J. M.; SANTOS, I. S.; RAMALHO, E. D.; JÚNIOR, E. F.; MORAIS, P. A. O. Scott test associated with multivariate image analysis: a more selective alternative for cocaine research in forensic laboratories. *Forensic Science International*, v. 335, p. 111277, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111277>.

DE SOUZA, L. M.; RODRIGUES, R. R. T.; SANTOS, H.; COSTA, H. B.; MERLO, B. B.; FILGUEIRAS, P. R.; POPPI, R. J.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. A.

survey of adulterants used to cut cocaine in samples seized in the Espírito Santo State by GC-MS allied to chemometric tools. *Science and Justice*, v. 56, p. 73-80, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.11.006>.

ELIAERTS, J.; MEERT, N.; DURME, F. V.; DARDENNE, P.; CHARLES, S.; DE WAEL, K.; SAMYN, N. Challenges for cocaine detection in smuggling samples. *Forensic Science International*, v. 319, p. 110534, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110534>.

GROBÉRIO, T. S.; ZACCA, J. J.; BOTELHO, E. D.; TALHAVINI, M.; BRAGA, J. W. B. Discrimination and quantification of cocaine and adulterants in seized drug samples by infrared spectroscopy and PLSR. *Forensic Science International*, v. 257, p. 297-304, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.09.012>.

JAMES, H.; HONEYCHURCH, K. C. Digital image colorimetry smartphone determination of acetaminophen. *Journal of Chemical Education*, v. 101, n. 1, p. 187-196, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jchemed.3c00659>. Acesso em: 14 jul. 2025.

LIMA, G. P.; PAULA, C. T. O papel da perícia criminal da busca da verdade real. *Revista Científica Eletrônica do Curso de Direito*, v. 6, n. 1, 2014.

LIMA, K. M. G.; MORAIS, C. L. M.; NEVES, A. C. O. Chemometrics: a university course using the R language. [S. l.: s. n.], 2024.

LIU, C.; HAN, Y.; MIN, S.; JIA, W.; MENG, X.; LIU, P. Rapid qualitative and quantitative analysis of methamphetamine, ketamine, heroin and cocaine by near infrared spectroscopy. *Forensic Science International*, v. 290, p. 162-168, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.008>.

MARCELO, M. C. A.; MARIOTTI, K. C.; FERRÃO, M. F.; ORTIZ, R. S. Profiling cocaine by ATR-FTIR. *Forensic Science International*, v. 246, p. 65-71, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.11.011>.

MARCELO, M. C. A.; MARIOTTI, K. C.; ORTIZ, R. S.; FERRÃO, M. F.; ANZANELLO, M. J. Scott test evaluation by multivariate image analysis in cocaine samples. *Microchemical Journal*, v. 127, p. 87-93, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.012>.

MARTINY, A.; SABINO, B. D.; MALDANER, A. O. Química Forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados a documentos, copia, balística e drogas de abuso. *Química Nova*, v. 34, p. 1717-1723, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000005>.

MOTA, L.; DI VITTA, P. B. Química forense: utilizando métodos analíticos em favor do poder judiciário. *Revista Oswaldo Cruz*, v. 1, p. 1-10, 2012.

SOLOMON, C.; BRECKON, T. Fundamentos de processamento digital de imagens: uma abordagem prática com exemplos em Matlab. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. Disponível em: <https://durham-repository.worktribe.com/output/1123307>. Acesso em: 03 jun. 2025.

UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME (UNODC). World drug report 2021: drug market trends: cocaine, amphetamine-type stimulants. Viena: UNODC, 2021. Disponível em: <https://www.unodc.org/unodc/en/data-and-analysis/wdr2021.html>. Acesso em: 28 ago. 2025.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5



Tabela 1



Tabela 2

CÓDIGO: ET0848

AUTOR: PEDRO CORSO DE ALBUQUERQUE

ORIENTADOR: DAVI SERRADELLA VIEIRA

TÍTULO: Estudo in Silico das Propriedades Energéticas e Estruturais de Antagonistas de Orexinas com seus Receptores

Resumo

Os receptores de orexina desempenham um papel chave na modulação de processos fisiológicos essenciais. Suas atividades estão relacionadas à regulação de funções energéticas, homeostáticas e, principalmente, controle do ciclo sono-vigília. Quando em suas conformações ativas, estimuladas pela interação com os neuropeptídeos endógenos, as orexinas, ligadas em seus sítios ativos, promovem o estado de vigília, inibindo o sono. Por estas propriedades, a influência destes agentes nas terapias de distúrbios do sono vem sendo amplamente pesquisada, principalmente por meio de medicamentos antagonistas destes receptores, se mostrando como alternativas eficazes e menos danosas ao organismo. Com isto, o presente estudo visa analisar quantitativamente e qualitativamente os resultados obtidos de simulações de dinâmica molecular de sistemas envolvendo o receptor de orexina 1 e três antagonistas aprovados clinicamente, o daridorexant, o suvorexant e o lemborexant. As análises qualitativas foram feitas utilizando o software BIOVIA Discovery Studio e as quantitativas para determinação de energias foram feitas através do software GROMACS. As análises permitiram uma compreensão mais detalhada do perfil de interação fármaco-receptor, contribuindo para um melhor entendimento do comportamento químico destes sistemas

Palavras-chave: Química computacional; insônia; in silico; interações fármaco-receptor

TITLE: In Silico Study of the Energetic and Structural Properties of Orexin Antagonists with their Receptors

Abstract

Orexin receptors play a key role in modulating essential physiological processes. Their activities are associated with the regulation of energy, homeostatic functions, and, most notably, the control of the sleep–wake cycle. When in their active conformations—stimulated by interaction with the endogenous neuropeptides orexins bound to their active sites—these receptors promote wakefulness by inhibiting sleep. Due to these properties, the influence of orexin signaling in sleep disorder therapies has been widely

studied, particularly through the development of receptor antagonist drugs, which have proven to be effective and less harmful alternatives. In this context, the present study aims to qualitatively and quantitatively analyze molecular dynamics simulation results involving the orexin 1 receptor and three clinically approved antagonists: daridorexant, suvorexant, and lemborexant. Qualitative analyses were performed using the BIOVIA Discovery Studio software, while quantitative energy determinations were conducted using GROMACS. These analyses provided a deeper understanding of the drug–receptor interaction profile, contributing to a better comprehension of the chemical behavior of these systems.

Keywords: Computational chemistry; insomnia; in silico; Drug-receptor interaction

Introdução

Os distúrbios do sono representam um desafio global de saúde pública na sociedade contemporânea, afetando o ciclo sono-vigília e impactando na qualidade de vida e produtividade individuais. Sua forma mais comum, a insônia, é caracterizada, conforme a terceira edição da classificação internacional de distúrbios do sono, pela dificuldade de iniciar ou manter o sono mesmo com condições adequadas e consequências diurnas (Pitanga et al., 2024). Os sintomas da insônia afetam de 30% a 35% da população mundial e o seu transtorno, forma crônica do problema, atinge de 3,9% a 22,1% da população, variando de acordo com os critérios de classificação adotados (Pitanga et al., 2024).

Do ponto de vista neurológico, o ciclo sono-vigília é controlado por sistemas complexos que envolvem diferentes regiões cerebrais e neurotransmissores. O hipotálamo desempenha papel central neste processo, particularmente através de seus núcleos anterior, posterior e lateral, sendo este último a principal fonte de hipocretinas (Aloé; Azevedo; Hasan, 2005). As hipocretinas, também chamadas de orexinas, são neurotransmissores peptídicos produzidos no hipotálamo lateral, agem diretamente na promoção do estado de vigília, quando ocorre seu pico de atividade, estimulando todo o sistema responsável por mantê-lo, além de ter efeito estimulante do apetite.

São produzidos dois tipos de orexinas, chamados orexina A (OX-A) e orexina B (OX-B) que agem nos receptores de orexina-1 (OX1R) e receptores de orexina-2 (OX2R) (Roecker; Cox; Coleman, 2016). Receptores são proteínas que agem como interface para a interação de fármacos e mediadores fisiológicos solúveis com células, permitindo que estes atuem nas mesmas e dando início a uma dada cadeia de eventos. De uma forma mais geral, os receptores são definidos como moléculas, algumas situadas na membrana celular, que atuam nas interações intercelulares (Oliveira, 2011).

Após a comprovação da relação causal entre a disfunção do sistema de orexinas e os distúrbios do sono, particularmente a narcolepsia e insônia, o interesse farmacológico em fármacos moduladores desse sistema aumentou, com a busca por agonistas (fármacos que ativam o receptor e promovem uma resposta celular) e antagonistas (fármacos que bloqueiam seletivamente a ação de outras substâncias). A identificação de antagonistas dos receptores de orexina seletivos (SORAs) e duais (DORAs) trouxe a possibilidade do uso de medicamentos com essas características como uma alternativa para o tratamento de insônia. Estes fármacos têm se apresentado como uma alternativa vantajosa para manutenção do ciclo de sono, atuando de forma específica na inibição do estado de vigília e reduzindo efeitos colaterais em comparação com outras classes de

medicamentos (Roecker; Cox; Coleman, 2016).

O suvorexant foi o primeiro DORA a ser aprovado pela Food and Drug Administration (FDA) para o tratamento de insônia, tendo sido aprovado em 2014, ganhando assim o título de first-in-class (Roecker; Cox; Coleman, 2016). Em 2019 o DORA lemborexant também foi aprovado pela FDA, e em 2022 o DORA daridorexant, além de também ser aprovado pela FDA, se tornou o primeiro e único DORA aprovado para tratamento de insônia na Europa pela European Medicines Agency (EMA).

Com isto, não apenas a busca por novos fármacos SORA's e DORA's vêm ganhando mais interesse, mas também a investigação detalhada de seus mecanismos moleculares de interação. Devido a seu caráter de antagonistas, a eficácia destes fármacos está relacionada diretamente à natureza das interações mantidas com as proteínas receptoras, o que reflete a importância para sua eficácia e desenvolvimento racional de medicamentos mais seguros.

O presente estudo tem como objetivo analisar as interações intermoleculares estabelecidas entre o receptor de orexina-1, OX1-R, e os fármacos suvorexant, lemborexant e daridorexant a partir das trajetórias atômicas obtidas do projeto PVB22251-2024.

Metodologia

As estruturas tridimensionais dos complexos fármaco-receptor do receptor 1 de orexina com os fármacos daridorexant, lemborexant e suvorexant foram coletadas das trajetórias atômicas das simulações de dinâmica molecular do projeto PVB22251-2024. As análises das interações intermoleculares foram realizadas utilizando o software BIOVIA Discovery Studio 2022 para determinação dos resíduos principais, as ligações estabelecidas na interação fármaco-receptor, suas determinadas distâncias e categorias. Tais dados foram tabulados para comparação com as energias destas ligações.

As energias foram obtidas através da execução de uma análise de trajetória dos últimos 100 ns de simulação de dinâmica molecular utilizando o software GROMACS, versão 2023.1, para obtenção das energias médias (Coulombianas e Leonard-Jones). Os dados do mapeamento das interações e suas respectivas energias foram então comparados para os diferentes fármacos, e seus respectivos resíduos, com o receptor de orexina 1.

As estruturas dos fármacos investigados nesse estudo foram obtidas no banco de dados PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>), uma plataforma abrangente mantida pelo National Center for Biotechnology Information (NCBI) que fornece informações químicas validadas sobre pequenas moléculas, e a estrutura do receptor de orexina 1 (OX1-R) foi obtida do RCSB Protein Data Bank (<https://www.rcsb.org/>), associada ao código 6TOT, sendo uma estrutura de alta resolução obtida por cristalografia de raios-X por Rappas et al. Os complexos ligantes-receptores foram obtidos por meio de docking molecular, utilizando o HADDOCK (versão 2.2). As simulações foram realizadas utilizando o software GROMACS (versão 2023.1) cujo protocolo foi estruturado em duas etapas. Para a montagem do sistema de membrana para simulação foi utilizado o CHARMM-GUI, sendo aplicada uma bicamada hexagonal solvatada no modelo de água Transferable Intermolecular Potential 3 Point (TIP3P), íons Na⁺ e Cl⁻ e um pH de 7,40. Na etapa de equilíbrio foi aplicado o conjunto canônico NVT e a etapa de produção

(coleta de dados) o conjunto NpT, com tempo total de simulação de 700 ns para cada complexo. As estruturas utilizadas estão demonstradas na figura 9, com a estrutura do receptor OX1-R e as estruturas dos fármacos utilizados.

A identificação e caracterização dos tipos de interações intermoleculares foi feita através do software BIOVIA Discovery Studio v2022. Todas as análises foram realizadas considerando a última configuração gerada pela simulação por dinâmica molecular (700 ns). Foram analisadas todas as interações em um raio de 5 Å, identificadas pelo programa e categorizadas de acordo com suas características de interação. As energias das interações foram obtidas considerando os últimos 100 ns da simulação. Calcula-se as contribuições das energias Coulombianas e de Leonard-Jones, cuja soma nos fornece a energia total (Energia Potencial de Interação).

Resultados e Discussões

As análises serão apresentadas e discutidas separadamente para os três ligantes complexados com o receptor OX₁-R. Foram analisadas apenas as energias dos resíduos cuja interação com o fármaco foi identificada pelo software Discovery Studio, porém a análise de trajetória dos últimos 100 ns da simulação foi feita para todos os resíduos que o software considerou dentro da região de interação com o fármaco.

Análises das interações da OX₁-R com o daridorexant

O daridorexant demonstrou um perfil de ligação robusto com o receptor OX₁-R, estabelecendo um total de oito interações. A distância média dessas interações foi de 2,86 Å. A interação mais próxima observada foi uma ligação de hidrogênio convencional com a histidina 172 (HIS 172), apresentando uma distância notavelmente curta de apenas 2,00 Å. O resíduo que mais contribuiu para as interações do daridorexant foi o glutamato 160 (GLU 160). Este resíduo formou quatro interações distintas, sendo três delas mais próximas do que a média geral. Dentre essas, duas foram classificadas como eletrostáticas e as outras duas como ligações carbono-hidrogênio.

A relação entre a distância e a energia das interações foi consistente, com os dados de energia reforçando a tendência observada nas distâncias. O GLU 160 emergiu como o resíduo com a maior energia total, um resultado esperado, dado que ele foi o único a formar múltiplas interações (quatro no total), e duas delas estavam entre as mais próximas espacialmente. A energia total média observada foi de -67,23 kJ/mol. Com exceção do GLU 160 devido às suas múltiplas ligações, a energia dos demais resíduos seguiu a ordem de proximidade das interações. A HIS 172, por exemplo, que apresentou a ligação mais próxima, foi o segundo resíduo com maior energia.

Análises das interações da OX₁-R com o suvorexant

O Suvorexant apresentou 12 interações com o receptor, sendo 10 delas hidrofóbicas e tendo uma média de distâncias de 4,66 Å. Três resíduos apresentaram múltiplas

ligações: a prolina 79 (PRO 79), a valina 86 (VAL 86) e a histidina 268 (HIS 268), tendo feito duas ligações cada uma. A interação mais próxima foi a da asparagina 242 (ASN 242), medindo 2,47 Å. As quatro ligações mais próximas seguintes são as duas ligações da VAL 86 e da HIS 268; todas as demais ficaram acima da média de distâncias.

As análises de energia das interações entre os resíduos revelaram uma média de -11,48 kJ/mol. Dentre todos os resíduos analisados, apenas a HIS 268 e a PRO 79 apresentaram energias acima dessa média, ambas formando duas ligações. Curiosamente, a Metionina 139 (MET139), mesmo formando uma única ligação e estando mais distante do que outras interações, exibiu a terceira maior energia de interação. Por outro lado, a ASN242, que estabeleceu a ligação mais próxima em termos de distância, apresentou a segunda menor energia.

Análises das interações da OX₁-R com o lemborexant

O lemborexant estabeleceu um total de dez interações com a proteína, das quais nove são de natureza hidrofóbica. A distância média dessas interações foi de 4,57 Å. Observou-se que três resíduos contribuíram com múltiplas ligações: a Valina 86 (VAL 86) formou três interações, enquanto a Histidina 268 (HIS 268) e a Valina 271 (VAL 271) formaram duas interações cada. As interações mais próximas foram as duas estabelecidas pela HIS 268 e uma ligação com a Tirosina 272 (TYR 272).

A energia total média das interações foi de -10,9 kJ/mol. Dentre os resíduos analisados, a HIS 268 exibiu a maior energia total, seguida pela VAL 86. A HIS 268 participou de duas ligações, e a VAL 86 de três. Adicionalmente, a Isoleucina 238 (ILE 238) foi o único outro resíduo a apresentar um valor de energia acima da média.

Conclusão

O presente trabalho foi idealizado a partir da crescente atenção que os DORA's têm recebido nos últimos anos como uma alternativa superior, aos fármacos tradicionais, para o tratamento de distúrbios do sono. Como cada vez mais pesquisas voltadas à exploração deste tipo de medicamento a necessidade de informações e compreensão dos aspectos químicos que envolvem essas substâncias se torna vital para o avanço científico. Com isto, o presente trabalho teve como objetivo analisar as interações estabelecidas entre alguns dos DORA's comerciais de destaque para caracterizar as interações estabelecidas no sistema fármaco-receptor. Para tanto foram analisados os resultados de simulações de dinâmica molecular, através de técnicas computacionais, e determinadas as distâncias, energias e naturezas das interações estabelecidas. Foi possível então tabular todas as informações obtidas, atingindo-se o objetivo de disponibilizar dados acerca da natureza química do comportamento destes fármacos quando em sua região de atividade. Os resultados do presente trabalho estão contidos no artigo Molecular Insights into the Interaction of Orexin 1 Receptor Antagonists: A Comprehensive Study Using Classical and Quantum Computational Methods aceito para publicação na revista *Molecules* ISSN 1420-3049).

Referências

- ALÓE, F. T.; AZEVEDO, A. A.; HASAN, R. F. M. Mecanismos do ciclo sono-vigília. *Arquivos de Neuro-Psiquiatria*, v. 63, n. 2A, p. 188–192, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. *Farmacopeia Brasileira*. 7. ed. Brasília, DF: Anvisa, 2019. v. 1.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-química*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. v. 1.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- BAKER, E. N.; HUBBARD, R. E. Hydrogen bonding in globular proteins. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, v. 44, n. 2, p. 97–179, 1984.
- BIOVIA, Dassault Systèmes, BIOVIA Discovery Studio, v24.1.0.23298, San Diego: Dassault Systèmes, 2023.
- GROMACS. Hydrogen bonds. In: *GROMACS 2021.4 reference manual*. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://manual.gromacs.org/documentation/2021.4/reference-manual/analysis/hydrogen-bonds.html>. Acesso em: 15 jun. 2025.
- JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- LEACH, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. 2. ed. Harlow: Prentice Hall, 2001.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de bioquímica de Lehninger*. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- OLIVEIRA, M. F. *Introdução à farmacologia: conceitos básicos aplicados à enfermagem*. São Paulo: Yendis Editora, 2011.
- PITANGA, R. T. L. et al. Manejo do distúrbio do sono: uma revisão integrativa. *Brazilian Journal of Health Review*, v. 5, n. 1, p. 824–836, 2024.
- RAPPAS, Maro et al. Comparison of Orexin 1 and Orexin 2 Ligand Binding Modes Using X-ray Crystallography and Computational Analysis. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 63, n. 4, p. 1528-1543, 2020. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b01625.
- ROECKER, A. J.; COX, C. D.; COLEMAN, P. J. Orexin receptor antagonists: new therapeutic agents for the treatment of insomnia. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 59, n. 11, p. 5047–5062, 2016.

SANTOS, P. A. et al. Orexinergic receptor antagonists as a new therapeutic target to overcome limitations of current pharmacological treatment of insomnia disorder. *Cureus Journal of Medical Science*, v. 15, n. 2, e34802, 2023.

SOCIEDADE AMERICANA DE PSIQUIATRIA. International classification of sleep disorders: diagnostic and coding manual. 3. ed. Darien, IL: American Academy of Sleep Medicine, 2014.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025. Online version 5.0.0, 2025.
<https://doi.org/10.1351/goldbook.HT06964>

CÓDIGO: ET0853

AUTOR: MARCELO LACERDA DE CASTRO RIBEIRO

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: ZeoLytics v1: Cálculo de descritores estruturais e topológicos para zeólitas a partir de informações cristalográficas e cálculos mecânico-quânticos.

Resumo

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura microporosa, amplamente aplicados em adsorção, difusão molecular e separação de gases. A caracterização dessas estruturas depende de descritores topológicos e locais, parâmetros fundamentais para correlacionar geometria e propriedades eletrônicas. Neste trabalho, desenvolveu-se o *software* "ZeoLytics", voltado à extração de descritores estruturais e topológicos de arquivos *cif* e à leitura de arquivos *CUBE*, com visualização de poros via isosuperfícies. A interface gráfica (GUI) foi implementada em *Tkinter*, permitindo manipulação de múltiplos arquivos e exportação de dados em formatos organizados. O módulo de leitura *CUBE* gera representações gráficas consistentes com o *software VESTA*, enquanto a extração de descritores estruturais apresentou elevada concordância com a literatura, com divergências apenas residuais. Modelos de regressão foram testados para previsão do *band gap*, sendo a *Random Forest* o mais robusto frente à generalização. Apesar de ainda em desenvolvimento, o ZeoLytics mostrou-se uma ferramenta versátil para análise estrutural e eletrônica de zeólitas, com potencial para integração de técnicas de *machine learning* e futura disponibilização pública.

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

TITLE: ZeoLytics v1: Calculation of structural and topological descriptors for zeolites from crystallographic information and quantum mechanical calculations

Abstract

Zeolites are crystalline aluminosilicates with microporous structures, widely applied in adsorption, molecular diffusion, and gas separation. Their characterization relies on topological and local descriptors, essential parameters to correlate geometry with electronic properties. In this work, the ZeoLytics software was developed to extract structural and topological descriptors from CIF files and to process CUBE files, enabling pore visualization through isosurfaces. The graphical interface, implemented in Tkinter, allows batch processing and organized data export. The CUBE reading module produced graphical results consistent with VESTA, while structural descriptors exhibited strong agreement with literature values, with only residual deviations. Regression models were tested to predict the band gap, with Random Forest showing the most robust performance for generalization. Although still under development, ZeoLytics has proven to be a versatile tool for structural and electronic analysis of zeolites, with potential integration of machine learning techniques and future public availability.

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

Introdução

Zeólitas são materiais inorgânicos, especificamente aluminossilicatos cristalinos que possuem estrutura microporosa com canais e cavidades interconectados (PARMAR et al., 2025; KOOHSARYAN e ANBIA, 2016). Mais de 250 zeólitas de topologia única apresentam estruturas tetraédricas $[\text{SiO}_4]$, nas quais os átomos de oxigênio são compartilhados e conectam os poliedros pelos vértices, originando uma rede tridimensional. Entretanto, poucas dessas zeólitas foram obtidas na forma de compostos de sílica pura (EVANS e COUDERT, 2017).

Uma variedade de propriedades estruturais pode ser identificada na análise de zeólitas, incluindo a caracterização geométrica de seus poros. Essas propriedades, quando expressas de forma quantitativa e comparável, recebem o nome de “descritores”. Os descritores podem assumir caráter quantitativo ou qualitativo e são definidos a partir de estudos teóricos, experimentais ou computacionais, que permitem sua extração e validação (GÖLTL et al., 2017; KIM e MIN, 2022).

Em materiais porosos, como as zeólitas, os descritores representam parâmetros-chave, como volume de poro, área superficial específica, tamanho e forma das janelas ou canais, que permitem não apenas classificar diferentes topologias de zeólitas, mas também correlacionar a estrutura com o desempenho em aplicações práticas, como processos de adsorção, difusão molecular, separação de gases e avaliação de propriedades mecânicas (EVANS e COUDERT, 2017).

A determinação *ab initio* de propriedades de zeólitas por meio de cálculos computacionais requer a otimização estrutural do sistema em estudo, o que demanda elevado poder computacional (EVANS e COUDERT, 2017) a depender do nível de cálculo utilizado. Para propriedades eletrônicas, por exemplo, deve-se fazer uso de métodos como os baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Uma alternativa para mitigar esse custo é a aplicação de técnicas de *machine learning*, que permitem obter propriedades de

forma rápidas e em larga escala, desde que bem treinados em um banco de dados confiável. Nesse contexto, diversas propriedades como ponto de fusão, solubilidade, capacidade adsorptiva e tendência à cristalização podem ser previstas a partir da análise de descritores estruturais (EVANS e COUDERT, 2017).

Como as propriedades de materiais porosos estão intrinsecamente ligadas às características das suas cavidades, identificar características topológicas como o volume e área superficial poros é essencial para o entendimento das suas aplicações (EVANS e COUDERT, 2017). Na literatura, há *softwares* capazes de calcular essas propriedades a partir do arquivo de informações cristalográficas, como o *BIOVIA Materials Studio* e o *Zeo++* (WILLEMS et al., 2021), sendo este último um programa gratuito. Apesar de gerar arquivos para a visualização das áreas acessíveis nas cavidades do material poroso, o *Zeo++* não possui interface gráfica associada para o usuário, nem ferramentas de pós-processamento das informações topológicas.

O presente trabalho possui como objetivo a elaboração de um *software* para automatização de leitura de descritores estruturais de sistemas cristalinos, mais especificamente de materiais porosos zeolíticos compostos de pura sílica (SiO_2), e realização de cálculos de previsão de propriedades com base no banco de dados fornecido pela *International Zeolite Association* (IZA). Além disso, realizar a leitura de arquivos “*CUBE*” que permitem a visualização dos poros como isosuperfícies que correspondem às dimensões das moléculas de prova capazes de atravessar as cavidades do material zeolítico. Pretende-se, ainda, desenvolver um modelo de previsão utilizando estes descritores para uma propriedade eletrônica (*band gap*) de zeólitas obtidas por meio de cálculos DFT.

Metodologia

2.1 Seleção de estruturas

Os arquivos cristalográficos (*cif*) das diferentes topologias de zeólitas foram obtidos no banco de dados da IZA. Inicialmente, essas estruturas foram visualizadas no *software VESTA* (MOMMA & IZUMI, 2011), a fim de verificar a consistência dos parâmetros cristalográficos reportados.

2.2 Cálculos de estrutura eletrônica ao nível DFT

As otimizações de geometria foram realizadas no programa *CRYSTAL17* (DOVESI et al., 2018), empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a descrição dos orbitais atômicos, utilizaram-se funções de base gaussianas do tipo TZVP (*triple-zeta valence with polarization*). A amostragem da Zona de Brillouin foi feita em uma malha de pontos *k* do tipo Monkhorst–Pack, ajustada para cada material de acordo com seu grupo espacial e simetria. A convergência da malha de *k-points* foi verificada em relação à energia total, garantindo precisão nos resultados. As estruturas foram relaxadas até que a variação de energia total fosse inferior a 10^{-6} Hartree e as forças residuais em cada

átomo fossem menores que 0.0003 Hartree/Bohr. A partir das estruturas otimizadas, geraram-se novos arquivos *cif*, os quais foram utilizados para o cálculo dos respectivos *band gaps*, diretamente dependentes da geometria cristalina otimizada.

2.3 Descritores Topológicos de Poros

O *software Zeo++* foi utilizado para a obtenção das propriedades relacionadas à porosidade a partir dos arquivos cristalográficos (*cif*). Os resultados foram gerados no formato *CUBE*, contendo dados volumétricos e de acessibilidade do espaço poroso. Para o processamento desses arquivos, desenvolveu-se um módulo específico no *software*, destinado à leitura e visualização dos poros por meio de isosuperfícies. O valor padrão da isosuperfície foi fixado em 1,4 Å, correspondente ao raio de van der Waals do átomo de hélio, utilizado como parâmetro de referência em testes experimentais de porosidade, como a picnometria a hélio (NGUYEN et al., 2019).

2.4 Descritores Topológicos Locais de Estrutura

A biblioteca *Python Materials Genomics (Pymatgen)* (ONG et al., 2013) foi utilizada como principal ferramenta para a extração de informações estruturais a partir dos arquivos *cif*. Foram desenvolvidos submódulos específicos para o cálculo de propriedades locais utilizando funções já definidas da biblioteca, e os descritores são:

- Locais: ângulos internos e externos de poliedros, ângulos entre Si-O-Si e distância de ligação (máximo, mínimo, média, média geométrica, média harmônica, variância, desvio padrão e assimetria)
- Estruturais: massa, volume e densidade da célula; volume de poliedros (máximo, mínimo, média, média geométrica, média harmônica, variância, desvio padrão e assimetria).

Adicionalmente, foram testados modelos de regressão disponíveis na biblioteca *Python Scikit-learn* (PEDREGOSA et al., 2011), com o objetivo de prever o valor do *band gap* a partir da combinação de descritores locais e topológicos extraídos das estruturas cristalinas.

Uma interface gráfica de usuário (GUI) foi construída utilizando a biblioteca *Tk/Tkinter* (Van Rossum, 2025) para permitir a seleção dos descritores a serem calculados.

2.5 Escrita do Software ZeoLytics

O *software “ZeoLytics”* foi desenvolvido com foco em oferecer uma interface gráfica de usuário intuitiva, simplificando a interação com os módulos implementados. Inicialmente, foram criados dois módulos principais:

(a) Visualização de arquivos *CUBE* – destinado à leitura e representação gráfica de poros por meio de isosuperfícies. Nenhuma biblioteca específica foi utilizada para realizar a leitura e extração de dados relacionados à porosidade, volume e superfície para representação das cavidades dos materiais zeolíticos, apenas sua organização se deu pelo uso do módulo popular *Numpy* (HARRIS et al., 2020). Os dados são lidos pelo módulo *PLOTLY*, mais especificamente pelo submódulo de construção de isosuperfície com o

auxílio da biblioteca *Scikit-Image* (VAN DER WALT et al., 2014), dessa forma o usuário deve apenas escolher o valor do raio que deseja visualizar para atravessar o poro do material, sendo representado pelo valor da isosuperfície no programa desenvolvido. A imagem pode ser interativa (.html) ou estática (.png), esta última opção permite a leitura de múltiplos valores de isosuperfície com o mesmo passo entre imagens geradas.

(b) O segundo módulo é responsável pela leitura e processamento de arquivos *cif* – responsável pela extração de descritores estruturais e topológicos, servindo como base para análises quantitativas. As bibliotecas em destaque para a construção deste módulo foram duas: a previamente mencionada *Pymatgen* e *Pandas* (MCKINNEY, 2010), esta que contém a principal forma de organização e que permite a separação de dados para cálculos estatísticos: os “*Dataframes*”. A interface gráfica simples permite ao usuário o poder de escolha de quais descritores serão calculados. O *Pymatgen* realiza a leitura de arquivos *cif*, transformando-os em estruturas a serem lidas e organizadas em dicionários Python. Descritores locais e estruturais são convertidos nos previamente mencionados *Pandas Dataframes*, permitindo que sejam salvos como arquivos *CSV* ou *XLSX*.

Resultados e Discussões

3.1 Desenvolvimento do software

A biblioteca *Tk/Tkinter* foi a principal ferramenta para a construção da GUI, desempenhando papel essencial no desenvolvimento do projeto. Atualmente, o *software* conta com três telas básicas de destaque: a tela inicial (**Anexo 1**), a tela de leitura de descritores (**Anexo 2** e **Anexo 3**) e a de leitura de arquivos *CUBE* (**Anexo 4**). O uso de botões, caixas de seleção e outros elementos interativos torna a interface amigável e extremamente intuitiva. A possibilidade de selecionar múltiplos arquivos, controlar valores e variáveis e realizar a plotagem de imagens de forma fácil e prática contribui para uma experiência de uso eficiente e acessível, atendendo às necessidades do usuário de maneira direta e funcional.

3.2 Aplicações

O banco de dados IZA foi selecionado e seus *cifs* foram otimizados para posterior uso no *Zeo++*, formando arquivos *CUBE*. A extração de dados dos poros zeolíticos se dá através da leitura de arquivos neste formato: o ponto central, número de pontos e valor do passo em cada direção são processados e, em seguida, lê-se o número atômico, carga e coordenadas de cada átomo de forma isolada. A porosidade é calculada a partir dos dados de coordenadas e ao redor de espaços vazios, são criadas as isosuperfícies de forma a permitir a visualização do poro a depender do raio do átomo ou molécula que atravessará a cavidade da zeólita. Uma representação dessa análise encontra-se no **Anexo 5**, exemplificada pela isosuperfície de 1,4 Å da zeólita de topologia LTA. Os resultados obtidos foram comparados com a visualização disponível no *software VESTA*.

O mesmo banco de dados, além de ser uma fonte confiável de informações, também foi selecionado para corresponder e comparar com os dados de Evans e Coudert (2017). Em torno de 200 estruturas zeolíticas foram utilizadas para teste e análise comparativa. Os *cifs* contêm dados simples de estrutura da célula: as dimensões “a”, “b” e “c” e os ângulos “*alpha* (α)”, “*beta* (β)” e “*gamma* (γ)”. Descritores locais e estruturais são extraídos diretamente do arquivo com a biblioteca *Pymatgen*. Inicialmente são identificados os vizinhos dos átomos, armazenando suas localizações. Em seguida, a partir das informações dos vizinhos, são extraídas as distâncias de ligação e dados sobre formação de poliedros, sendo criadas funções para cada descritor que se deseja calcular. Os descritores calculados são comparados com a referência presente na literatura. Os dados extraídos e calculados foram organizados em planilhas exportáveis, como exemplificado no **Anexo 6**, que apresenta uma versão reduzida de conjunto de dados. Para análise de redundância, foi construída uma matriz de correlação, permitindo identificar e eventualmente descartar descritores altamente correlacionados, como ilustrado no **Anexo 7**.

Com o objetivo de prever o valor do *band gap* de materiais zeolíticos a partir de uma combinação de descritores locais e topológicos, foram testados diversos modelos de regressão disponíveis na biblioteca *Python Scikit-learn*. A performance de cada modelo foi avaliada em três cenários distintos, permitindo uma análise abrangente de sua capacidade preditiva.

O primeiro cenário, ilustrado no **Anexo 8**, avaliou o desempenho dos modelos quando treinados com o conjunto de dados completo, sem a divisão entre treino e teste. Neste caso, os modelos *Support Vector Regression* (SVR) e *Random Forest* apresentaram um suposto bom desempenho, com os valores previstos se alinhando de forma consistente com a linha de tendência linear, que representa os valores ideais. Contudo este comportamento não representa a capacidade real de generalização dos modelos, mas sim o fato de que, neste caso, o treinamento e a avaliação foram realizados no mesmo conjunto de dados. Isso pode ser comprovado ao ser comparado com outros modelos, sugerindo que houve um caso de *overfitting*, ou seja, os padrões reais não foram devidamente captados pelo modelo de regressão linear. Por outro lado, verifica-se que os modelos lineares (Ridge, Lasso e Linear) mostram maior dispersão em torno da linha de tendência, refletindo suas limitações de flexibilidade e a possibilidade de inadequação de hipótese linear para os dados de *band gap*.

O segundo conjunto, representado pelo **Anexo 9**, os modelos lineares foram aplicados após transformação polinomial de grau 3 enquanto SVR e *Random Forest* permaneceram nos dados originais. Observa-se que essa abordagem melhorou o desempenho dos modelos lineares (Ridge, Lasso e linear), diminuindo a dispersão dos pontos e aproximando-os da linha de tendência. Por outro lado, modelos não lineares (SVR e *Random Forest*) já possuem uma capacidade intrínseca de lidar com essas relações complexas, não apresentaram uma melhoria significativa.

A validação dos modelos foi realizada com a divisão dos dados em 70% para treino e 30% para teste, apresentando uma avaliação mais confiável conforme demonstrado no **Anexo 10**. Neste conjunto, percebe-se claramente a diferença entre aprendizado e *overfitting*: os modelos SVR e *Random Forest* que no primeiro conjunto eram aproximadamente perfeitos, agora apresentam dispersão semelhante aos outros modelos,

e todos eles demonstraram um desempenho robusto e consistente. Contudo, *Random Forest* manteve os valores mais próximos à linha de tendência e sem sobreajuste, ou seja, obteve valores confiáveis que não se ajustaram excessivamente aos dados de treino, mantendo a capacidade de generalização para dados novos e se adequando melhor para a previsão de *band gap* no sistema apresentado.

Conclusão

Neste projeto, um *software* foi planejado e sua interface gráfica de usuário continua sob desenvolvimento. Sua capacidade de extração de dados, leitura de informações e cálculo de propriedades, somada à habilidade de processamento de um único arquivo ou de um diretório completo mostra utilidade, versatilidade e simplicidade.

O programa apresenta resultados satisfatórios no que se refere aos formatos *cif* e *CUBE* até o momento, estando dentro da previsão de respostas. Tratando-se primeiro do módulo de leitura *CUBE*, a visualização apresenta resultados consistentes com aqueles fornecidos pelo *VESTA*, utilizado como referência para comparação de isosuperfícies que representam as cavidades porosas de zeólitas. Quanto ao módulo de extração de dados de arquivos *cif* para cálculo de descritores, novamente o programa apresentou alta consistência quando comparado à sua referência bibliográfica, os valores se mantiveram aproximadamente iguais, com divergências somente na sexta casa decimal.

O *software* ZeoLytics permanece incompleto, sua interface gráfica não está esteticamente agradável, além de algumas funções não ainda terem sido implementadas como as técnicas de *machine learning* para previsão de *band gap*. Planeja-se adicionar um módulo para fácil uso do Zeo++, estimulando o uso do mesmo e eventualmente otimizando o tempo de cálculo.

Após a realização de testes sistemáticos, serão elaborados um Manual de Usuário e posteriores tutoriais em um meio de divulgação, como um site. O *software* será registrado para fins de proteção de direitos autorais, com mediação da Agência de Inovação da UFRN.

Referências

[1] Database of Zeolite Structures. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>.

[2] DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 8, n. 4, 1 jul. 2018.

- [3] EVANS, J. D.; COUDERT, F.-X. Predicting the Mechanical Properties of Zeolite Frameworks by Machine Learning. *Chemistry of Materials*, v. 29, n. 18, p. 7833–7839, 25 ago. 2017.
- [4] FLORIAN GÖLTL et al. Developing a Descriptor-Based Approach for CO and NO Adsorption Strength to Transition Metal Sites in Zeolites. v. 29, n. 15, p. 6434–6444, 21 jul. 2017.
- [5] HARRIS, C. R. et al. Array programming with NumPy. *Nature*, v. 585, n. 7825, p. 357–362, 2020.
- [6] KIM, N.; MIN, K. 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, 1 jan. 2022.
- [7] KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, n. 4, p. 447–467, abr. 2016.
- [8] Materials Studio. Disponível em: <<https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio>>.
- [9] MCKINNEY, W. Data Structures for Statistical Computing in Python. In: *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. 2010. p. 56–61.
- [10] MOMMA, K.; IZUMI, F. 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.
- [11] NGUYEN, H. G. 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.
- [12] ONG, S. P. 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.
- [13] PARMAR, M. et al. Zeolites in the age of advanced materials: from structural refinement to scalable green synthesis and emerging applications. *Emergent Materials*, 23 maio 2025.
- [14] PEDREGOSA, F. et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, v. 12, p. 2825–2830, 2011.
- [15] Plotly: The front-end for ML and data science models. Disponível em: <<https://plot.ly>>.
- [16] VAN DER WALT, S. et al. scikit-image: image processing in Python. *PeerJ*, v. 2, p. e453, 19 jun. 2014.

[17] VAN ROSSUM, G. (2025). The Python Library Reference, release 3.13.7. Python Software Foundation.

[18] WILLEMS, T. 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 - Tela inicial do ZeoLytics



Anexo 2 - Tela de seleção de arquivos do módulo de descritores



Anexo 3 - Tela de seleção de descritores



Anexo 4 - Tela de seleção e configuração de CUBE



Anexo 5 - Isosuperfície de 1,4 angstrom da zeólita LTA



Anexo 6 - Exemplo de planilha gerada pelo ZeoLytics



Anexo 7 - Exemplo de matriz de correlação com dados gerado pelo software



Anexo 8 - Teste de regressão linear



Anexo 9 - Teste de regressão polinomial de grau 3



Anexo 10 - Teste de validação com treino e teste

CÓDIGO: ET0854

AUTOR: VANDECIR FREIRE DA SILVA JUNIOR

ORIENTADOR: ALAN DE ARAUJO GUIMARAES

TÍTULO: Álgebras e Representação de Grupos Finitos

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar os principais resultados obtidos no projeto de Iniciação Científica PVB23245/2025 – Álgebras e anéis: graduações, involuções e identidades. O foco central da investigação foi o estudo das álgebras, abordando desde exemplos fundamentais até tópicos mais específicos, como graduações e identidades polinomiais. A partir da análise dessas estruturas, discutimos também a construção da álgebra de grupo, que se destaca como um ambiente natural para a formulação inicial da teoria de representações. Assim, ainda que a teoria de representações de grupos seja aqui apresentada apenas de maneira introdutória, o trabalho evidencia como o estudo aprofundado das álgebras oferece tanto a base conceitual quanto as ferramentas estruturais necessárias para compreendê-la. Além disso, busca-se motivar a passagem do tratamento puramente abstrato para aplicações mais concretas, mostrando como propriedades algébricas podem ser traduzidas em ações lineares e aplicações em áreas diversas da matemática.

Palavras-chave: Álgebras. Grupos. Representações. Estruturas algébricas.

TITLE: Algebras and Representation of Finite Groups

Abstract

This work aims to present the main results obtained in the Scientific Initiation project PVB23245/2025 – Algebras and Rings: Gradings, Involutions, and Identities. The central focus of the investigation was the study of algebras, covering both fundamental examples and more specific topics such as gradings and polynomial identities. Based on the analysis of these structures, we also discuss the construction of the group algebra, which serves as a natural setting for the initial formulation of representation theory. Although group representation theory is addressed here only in an introductory manner, this work demonstrates how a thorough study of algebras provides both the conceptual foundation and the structural tools necessary to understand it. Furthermore, the work seeks to motivate the transition from purely abstract treatment to more concrete applications, showing how algebraic properties can be translated into linear actions and applied across various areas of mathematics.

Keywords: Algebras. Groups. Representations. Algebraic structures.

Introdução

A teoria das álgebras ocupa um lugar central na álgebra moderna: ao combinar a estrutura linear dos espaços vetoriais com operações multiplicativas compatíveis, as álgebras tornam possível estudar objetos algébricos e suas ações por meios lineares. Esse enquadramento é particularmente frutífero quando se deseja compreender como estruturas abstratas como grupos ou anéis podem ser entendidas como operadores lineares ou matrizes, facilitando tanto a análise teórica quanto aplicações em outras áreas da matemática e ciências afins.

Historicamente, a ideia de estudar grupos por meio de operações lineares consolidou-se já no fim do século XIX. Trabalhos pioneiros, como os de Georg Frobenius (1849 - 1917) e William Burnside (1852 - 1927), deram passos iniciais na formulação de representações lineares de grupos e na compreensão de formas algébricas, preparando o terreno para desenvolvimentos subsequentes. Futuramente Issai Schur (1875 - 1941) e Richard Brauer (1901 - 1977) juntaram-se a Frobenius e Burnside no estudo dessa nova teoria, como afirma Curtis (1999).

Ainda segundo Curtis (1999), a teoria introduzida por Georg Frobenius baseou-se ainda em trabalhos de seus predecessores como Évariste Galois (1811 - 1832), Karl Weierstrass (1815 - 1897), Richard Dedekind (1831 - 1916) e outros. Resultados estruturais como o Teorema de Maschke (sobre semissimplesidade de representações em característica adequada) e o Teorema de Wedderburn–Artin (sobre a decomposição de álgebras semissimples em álgebras de matrizes) estabeleceram a base formal que ainda hoje orienta boa parte da teoria.

Do ponto de vista estrutural, a construção da álgebra de grupo $K[G]$, onde K é um corpo e G um grupo, revela por que o estudo de representações é, em essência, o estudo de módulos sobre álgebras: representações de G correspondem a $K[G]$ -módulos, o que permite aplicar a rica teoria de álgebras e módulos para classificar e entender representações. Essa visão algébrica unifica vários ramos: representações de grupos finitos, álgebras de Lie e invariantes clássicos e facilita a passagem do abstrato para o concreto.

No presente projeto (PVB23245/2025 — Álgebras e anéis: graduações, involuções e identidades) o enfoque concentrou-se no estudo aprofundado das próprias álgebras: apresentação de exemplos fundamentais, análise de graduações e investigação de identidades polinomiais. O foco inicial consistiu em consolidar a teoria algébrica para depois abordar representações visando mostrar que um entendimento sólido das álgebras fornece as ferramentas conceituais e técnicas essenciais para avanços posteriores na teoria de 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 álgebra, graduações, identidades polinomiais e teoria de representação de grupos.

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 razão do uso abundante de fórmulas matemáticas neste trabalho foi utilizada a linguagem de programação Latex. O código compilado encontra-se nos anexos e o seguinte link direcionará o leitor ao código fonte do documento: <https://www.overleaf.com/read/ffxmpfgknsbm#911101>.

Conclusão

Os principais resultados alcançados no projeto incluem a discussão e aprofundamento de definições e proposições estruturais fundamentais que sustentam a análise teórica, a apresentação formal da construção da álgebra de grupo KG , a investigação do conceito de graduações em álgebras e a classificação explícita de álgebras associativas de dimensão dois.

Do ponto de vista da formação acadêmica, o estudo foi especialmente relevante pois aprofundou a compreensão de estruturas algébricas avançadas, 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 teoria modular de representações e questões estruturais em PI-Teoria. 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 o aprofundamento na teoria geral de representações de modo a ampliar tanto o alcance teórico quanto as possibilidades de publicação e colaboração acadêmica.

Referências

- 1 CURTIS, Charles W. Pioneers of Representation Theory: Frobenius, Burnside, Schur, and Brauer: Frobenius, Burnside, Schur, and Brauer. American Mathematical Soc., 1999.
- 2 BRANDÃO, Antônio P. Notas de aula sobre Álgebra e Teoria de Representações.
- 3 CURTIS, Charles, REINER, Irving. Representation Theory of Finite Groups and Associative Algebras.

Anexos



Discussão e Resultados - Página 1



Discussão e Resultados - Página 2



Discussão e Resultados - Página 3



Discussão e Resultados - Página 4



Discussão e Resultados - Página 5



Discussão e Resultados - Página 6



Discussão e Resultados - Página 7



Discussão e Resultados - Página 8



Discussão e Resultados - Página 9



Discussão e Resultados - Página 10

CÓDIGO: ET0877

AUTOR: KELIANE MARTINS DA SILVA

ORIENTADOR: JORDI JULIA CASAS

TÍTULO: Estrutura crustal na região sudeste da Bacia do Parnaíba com curvas de dispersão.

Resumo

Este trabalho apresenta uma análise preliminar da estrutura crustal na borda sudeste da Bacia do Parnaíba, a partir da correlação de ruído sísmico ambiente. O objetivo foi recuperar funções de Green empíricas (EGFs), extrair curvas de dispersão de ondas Rayleigh e avaliar a aplicabilidade da metodologia. Foram usados registros contínuos de cerca de um ano em estações de banda larga, processados com pré-processamento, correlação cruzada e empilhamento com ponderação de fase. As curvas de dispersão de velocidades de grupo e fase foram obtidas pelo método de filtragem múltipla (FTAN).

Os resultados para o par BARRZ–SRNTZ (211,8 km) mostraram que a convergência do sinal ocorre após ~200 dias de empilhamento. As curvas apresentaram comportamento típico de ondas Rayleigh, com velocidades próximas de 2,9 km/s em períodos curtos e pouco acima de 4,0 km/s em períodos longos, compatíveis com valores observados em regiões continentais. O diagrama FTAN confirmou a faixa mais confiável entre 5 e 25 s.

Conclui-se que a correlação de ruído sísmico é adequada para a Bacia do Parnaíba, produzindo resultados coerentes com a literatura. Contudo, a análise restrita a um único par de estações não permite definir a natureza tectônica da bacia, devendo o estudo ser entendido como etapa inicial para trabalhos futuros com maior cobertura e integração de métodos.

Palavras-chave: Parnaíba; Ruído sísmico; Green; Ondas Rayleigh; Dispersão; Crosta.

TITLE: Crustal structure in the southeastern region of the Parnaíba Basin with dispersion curves.

Abstract

This study presents a preliminary analysis of the crustal structure in the southeastern Parnaíba Basin using ambient seismic noise correlation. The aim was to retrieve empirical Green's functions (EGFs), extract Rayleigh-wave dispersion curves, and assess the applicability of the method. About one year of continuous broadband seismic data was processed through preprocessing, cross-correlation, and phase-weighted stacking. Dispersion curves of group and phase velocities were measured using the multiple filtering technique (FTAN).

Results for the BARRZ–SRNTZ pair (211.8 km) indicate convergence after ~200 days of stacking. The dispersion curves show the typical behavior of Rayleigh waves, with velocities near 2.9 km/s at short periods and slightly above 4.0 km/s at long periods, consistent with continental studies. The FTAN diagram confirmed the most reliable range (5–25 s).

We conclude that ambient noise correlation is suitable for the Parnaíba Basin, producing results consistent with previous works. However, analysis limited to a single station pair does not yet allow conclusions about the basin's tectonic setting. This study is therefore a first step toward broader investigations with expanded station coverage and integration of seismological methods.

Keywords: Parnaíba; Seismic noise; Green's function; Rayleigh waves; Dispersion.

Introdução

A Bacia do Parnaíba, localizada no nordeste do Brasil, constitui uma das maiores bacias cratônicas do mundo, preenchida por espessas sequências sedimentares paleozoicas e mesozoicas que atingem mais de 3.000 m em sua porção central. Seu embasamento, de presumida idade arqueana, encontra-se atualmente recoberto pelos sedimentos da bacia e faz contato, na borda sudeste, com o Cráton São Francisco. A natureza deste contato geotectônico é motivo de debate na literatura: enquanto alguns modelos sugerem a continuidade de um mesmo bloco cratônico, outros defendem a existência de um cinturão proterozoico separando as duas unidades (Milani & Thomaz Filho, 2000; Vaz et al.,

2007). A caracterização da estrutura crustal nessa região é, portanto, essencial para compreender a evolução geodinâmica do interior da placa sul-americana.

Do ponto de vista metodológico, destaca-se a aplicação de ondas Rayleigh, cuja velocidade é fortemente controlada pelas propriedades elásticas das camadas mais rasas da crosta. O comportamento dispersivo dessas velocidades permite utilizar suas curvas de velocidade de grupo e fase como ferramenta de investigação sísmica. A recuperação dessas curvas pode ser feita a partir de ruído sísmico ambiente, isto é, o registro contínuo de energia sísmica gerada por fontes difusas naturais (como interação oceano-atmosfera) e antrópicas. A técnica baseia-se no fato de que a correlação cruzada de longas séries temporais de ruído entre duas estações sismográficas resulta na chamada função de Green empírica (EGF), que corresponde a uma aproximação da resposta impulsiva do meio, como se uma estação atuasse como fonte e a outra como receptor (Bensen et al., 2007).

Estudos recentes têm demonstrado o potencial dessa abordagem. Dias (2014), por exemplo, utilizou dados de ruído sísmico para mapear a Província Borborema, obtendo imagens tomográficas capazes de revelar bacias sedimentares e zonas de cisalhamento crustais. Em escala continental, trabalhos como o de Poveda et al. (2018) aplicaram técnicas semelhantes nos Andes colombianos, obtendo curvas de dispersão consistentes para caracterizar variações crustais e litosféricas. Esses resultados confirmam que a análise de funções de Green empíricas é uma ferramenta robusta para investigar estruturas crustais, com sensibilidade a diferentes profundidades dependendo da faixa de períodos analisada.

O objetivo desta pesquisa é obter, ao final do estudo, um modelo 1D de velocidade de ondas S representativo da crosta na borda sudeste da Bacia do Parnaíba, no contato com o Cráton São Francisco, a partir da inversão de curvas de dispersão de ondas Rayleigh extraídas de funções de Green empíricas reconstruídas com ruído sísmico de ambiente. Para atingir esse resultado, o trabalho busca extrair funções de Green por meio da correlação cruzada de registros sísmicos, avaliar a estabilidade dos sinais empilhados, medir curvas de dispersão de grupo e fase em diferentes períodos.

Metodologia

A metodologia adotada nesta pesquisa baseia-se no processamento de registros de ruído sísmico ambiente para a obtenção de funções de Green empíricas (EGFs) e posterior extração de curvas de dispersão de ondas Rayleigh, visando à estimativa da estrutura crustal da região de estudo. O trabalho foi realizado a partir de registros de estações sismográficas localizadas na região sudeste da Bacia do Parnaíba, no limite com o Cráton São Francisco. Foram utilizados dados adquiridos ao longo de aproximadamente um ano de monitoramento sísmico, assegurando tempo suficiente para a reconstrução estável das EGFs a partir do empilhamento de múltiplos dias de ruído ambiente.

Pré-processamento

Os registros sísmicos diários, no componente vertical, foram segmentados em janelas de 24 horas. A média e a tendência foram removidas, e os sinais foram filtrados em frequências abaixo de 0,4 Hz. Para evitar aliasing, os dados foram reamostrados para 1 amostra por segundo. Em seguida, aplicou-se a normalização temporal 1-bit, reduzindo a influência de eventos transientes, e realizou-se um branqueamento espectral, de modo a uniformizar a distribuição de energia entre as frequências (Bensen et al., 2007).

Correlação cruzada

As janelas pré-processadas foram correlacionadas no domínio da frequência. A função de correlação cruzada normalizada entre duas estações i e j é expressa pela equação da (figura 1), onde $u_i(t)$ e $u_j(t)$ representam os sinais registrados, τ é o atraso temporal e T é o intervalo de integração (um dia). Para reduzir efeitos de energia incoerente, foi utilizada a normalização geométrica proposta por Schimmel & Paulssen (1997).

Empilhamento

Os correlogramas diários foram acumulados ao longo do período de observação. Para melhorar a relação sinal-ruído, foi aplicada a técnica de ponderação de fase (Phase-Weighted Stacking, PWS), que consiste em atribuir pesos baseados na coerência da fase entre diferentes janelas. O peso é calculado como na equação da (Figura 2), onde $\theta_k(t)$ é a fase instantânea da correlação do dia k , N é o número de dias e v é um parâmetro de reforço (tipicamente entre 1 e 2). O empilhamento final é dado pela equação da (Figura 3). Esse procedimento reforça apenas sinais coerentes em fase, resultando em uma função de Green empírica mais estável e representativa.

Medição das curvas de dispersão

As funções de Green empíricas foram analisadas pelo método de filtragem múltipla (Levshin et al., 1992). Nesse método, a EGF é filtrada com janelas gaussianas centradas em diferentes frequências ω_0 , e o tempo de chegada do máximo da envoltória é identificado. A velocidade de grupo é calculada pela equação da (Figura 4), onde D é a distância inter-estacional e $tg(\omega_0)$ é o tempo de atraso associado ao máximo de energia.

A velocidade de fase foi estimada a partir da vagarosidade de fase s_c , definida como na (Figura 5), onde $s_c = 1 / c(\omega)$, $s_u = U / \omega$ é a vagarosidade de grupo, ω é a frequência angular, D é a distância inter-estacional, $\phi(\omega, t_u)$ é a fase avaliada no atraso de grupo, e ϕ_s , ϕ_u são correções empíricas. A velocidade de fase é então obtida pela (Figura 6).

O diagrama de Análise Tempo-Frequência (FTAN) foi empregado para identificar a faixa de períodos na qual a energia das ondas Rayleigh é predominante, assegurando que apenas medidas confiáveis fossem incorporadas às curvas de dispersão.

Ferramentas de análise

O processamento e a análise dos sinais foram realizados principalmente com o software Seismic Analysis Code (SAC2000), utilizado para o pré-processamento dos registros. As etapas de correlação cruzada, empilhamento e FTAN contaram com rotinas adicionais desenvolvidas em Fortran, que permitiram maior flexibilidade na implementação dos

métodos. Os dados utilizados correspondem a registros contínuos de estações sísmográficas de banda larga instaladas na região de estudo com apoio do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estudos Tectônicos (INCT-ET).

Resultados e Discussões

A análise da função de Green empírica (EGF) obtida para o par de estações BARRZ–SRNTZ (211,8 km) evidencia a recuperação estável do sinal de ondas Rayleigh a partir da correlação cruzada do ruído sísmico (Figura 7). Observa-se na figura (a) que, à medida que o número de dias empilhados aumenta, o trem de ondas coerentes se torna progressivamente mais definido, confirmando a importância do empilhamento de longos períodos de observação para o realce do sinal. Esse comportamento é corroborado pelo índice de similaridade mostrado na figura (b), que demonstra a rápida estabilização do sinal para valores próximos de 1 após aproximadamente 200 dias de empilhamento, resultado consistente com observações em outras regiões continentais (Dias, 2014; Poveda et al., 2018).

As curvas de dispersão de velocidade de grupo e fase apresentadas na figura (c) exibem o comportamento dispersivo característico das ondas Rayleigh, com velocidades mais baixas em períodos curtos, relacionadas às camadas sedimentares superficiais, e aumento progressivo em períodos mais longos, que refletem a resposta de porções mais profundas e rígidas da crosta. Os valores obtidos variam entre aproximadamente 2,9 e ~4,3 km/s para períodos de 5 a 25 s, em concordância com resultados reportados em estudos semelhantes em províncias cratônicas e na Província Borborema (Dias, 2014), reforçando a robustez das medidas. O diagrama FTAN (figura d), evidencia a evolução da energia em função do período e do tempo de chegada das ondas Rayleigh. Observa-se a presença de uma faixa contínua de alta energia, bem delimitada entre aproximadamente 1 e 30 s, que coincide com a curva de velocidade de grupo extraída. Essa faixa confirma a confiabilidade das medidas nesse intervalo, uma vez que os pontos de maior energia indicam a propagação predominante da onda fundamental de Rayleigh. Fora dessa faixa, a dispersão se torna menos estável, refletindo a baixa relação sinal-ruído em períodos muito curtos ou a ausência de coerência em períodos longos. Assim, o FTAN funciona como critério objetivo para restringir a análise ao intervalo mais representativo, assegurando a robustez das curvas de dispersão obtidas.

A Figura 7 também mostra, na figura (e), a localização geográfica do par de estações analisado, destacando a trajetória inter-estacional ao longo da qual as medidas foram obtidas. Essa trajetória é particularmente relevante por cruzar a borda sudeste da Bacia do Parnaíba, região em que se discute a natureza do contato com o Cráton São Francisco. Assim, os resultados aqui obtidos contribuem para esclarecer as propriedades crustais dessa área de transição.

Comparando com a literatura existente, nota-se que os valores de velocidade obtidos são semelhantes aos descritos por Buffoni et al. (2018) em estudos de dispersão na América do Sul, e seguem a mesma tendência reportada por Poveda et al. (2018) nos Andes colombianos, onde as velocidades crescem sistematicamente com o período, refletindo

estruturas mais profundas e consolidadas. Apesar da coerência dos resultados, é importante destacar algumas limitações: a cobertura espacial das estações ainda é restrita, o que pode limitar a resolução lateral da estrutura, e a análise foi realizada apenas no componente vertical, o que restringe a observação a ondas Rayleigh e impede a recuperação de modos adicionais de propagação.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a viabilidade do uso de correlações de ruído sísmico ambiente para a recuperação de funções de Green empíricas e a extração de curvas de dispersão de ondas Rayleigh na região sudeste da Bacia do Parnaíba. A análise realizada para o par de estações BARRZ–SRNTZ mostrou que, a partir do empilhamento de aproximadamente 200 dias de registros, é possível alcançar a convergência estável do sinal, garantindo condições adequadas para a medição de velocidades de dispersão. As curvas obtidas apresentaram o comportamento típico das ondas Rayleigh, com velocidades menores em períodos curtos e aumento progressivo em períodos longos, variando entre $\sim 2,9$ km/s e pouco acima de 4,0 km/s. Esses valores estão de acordo com estudos prévios em regiões continentais adjacentes e confirmam a consistência metodológica dos resultados.

A principal contribuição deste estudo reside na aplicação bem-sucedida da metodologia de análise de ruído sísmico para a região da Bacia do Parnaíba, onde trabalhos dessa natureza ainda são escassos. Os resultados obtidos fornecem informações preliminares sobre a estrutura crustal local e validam o uso dessa abordagem como ferramenta para investigações sismológicas no contexto brasileiro.

Entretanto, os dados analisados se restringem a um par de estações e, portanto, não permitem ainda estabelecer conclusões definitivas sobre a natureza tectônica da Bacia do Parnaíba nem sobre o caráter do seu contato com o Cráton São Francisco. Para que essa questão seja respondida de forma mais robusta, será necessário ampliar o número de trajetórias analisadas e integrar as curvas de dispersão com outras metodologias. Dessa forma, o presente estudo deve ser entendido como um passo inicial no processo de caracterização da crosta da região, oferecendo bases sólidas, mas não conclusivas, para o debate geotectônico.

Referências

BENSEN, G. D. et al. Processing seismic ambient noise data to obtain reliable broad-band surface wave dispersion measurements. *Geophysical Journal International*, v. 169, p. 1239–1260, 2007.

BUFFONI, C.; OLIVEIRA, V.; JULIÀ, J. Caracterização da crosta continental brasileira a partir de curvas de dispersão de ondas Rayleigh. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 36, n. 3, p. 281–298, 2018.

CORDANI, U. G.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração de Petróleo*, n. 15, p. 1–70, 1984.

DIAS, R. B. Estrutura da crosta continental no Brasil a partir de dados de ruído sísmico ambiente. 2014. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

LEVSHIN, A. L.; RATNIKOVA, L.; BERDICHEVSKY, M. N. Time–frequency analysis of surface wave propagation. *Pure and Applied Geophysics*, v. 153, p. 559–575, 1992.

MENKE, W. *Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theory*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 2012.

POVEDA, E. M. et al. Crustal thickness and V_p/V_s ratio in northern South America from ambient noise tomography. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 123, p. 918–940, 2018.

SCHIMMEL, M.; PAULSEN, H. Noise reduction and detection of weak, coherent signals through phase-weighted stacks. *Geophysical Journal International*, v. 130, p. 497–505, 1997.

SEN, M. K.; STAFLA, P. *Global Optimization Methods in Geophysical Inversion*. Amsterdam: Elsevier, 1995.

UFRN. Manual SAC: Seismic Analysis Code – Procedimentos de Uso. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, s.d. Documento interno.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5



Figura 6



Figura 7

CÓDIGO: ET0957

AUTOR: FRANCIMARA CLEMENTINO DA SILVA SILVESTRE

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Cálculos de sensibilidade e Especificidade de modelos para covid-19 usando NIR

Resumo

A disseminação do vírus SARS-Cov-2 no mundo causou milhões de mortes, dessa forma, a necessidade por métodos mais rápidos, econômicos e precisos aumentou. A espectroscopia de infravermelho próximo em conjunto com modelagens quimiométricas mostraram ser boas metodologias para classificação de amostras aplicadas a fluidos nasais de pacientes com COVID-19. Nestes estudos, os espectros foram obtidos a partir de amostras clínicas e analisados por meio de diferentes abordagens com o objetivo de desenvolver modelos eficientes de classificação. Os dados espectrais foram pré-processados aplicando EMSC e Savitzky-Golay. A seleção de amostras foi feita utilizando o algoritmo Kennard - Stone. Foram utilizadas várias técnicas de investigação, PCA, SPA e GA, acoplados aos algoritmos de classificação LDA e QDA e modelos de classificação de uma classe, DD-SIMCA e OCPLS. Os algoritmos tiveram seus desempenhos avaliados de acordo com sensibilidade, especificidade e acurácia. Os modelos GA-LDA/QDA, PRM-OCPLS e DD-SIMCA apresentaram resultados dentro da idealidade com algumas métricas de até 100%. Os resultados comprovam que a abordagem proposta não apenas evidencia o potencial da espectroscopia NIR em conjunto com a análise quimiométrica para classificação de amostras, como também ressalta suas vantagens como a ausência de reagentes tornando a abordagem limpa e econômica.

Palavras-chave: Quimiometria. SARS-CoV-2. NIR. Classificação de amostras.

TITLE: Calculation of Sensitivity and Specificity of Models for COVID-19 Using NIR

Abstract

The spread of the SARS-CoV-2 virus worldwide caused millions of deaths, thus increasing the need for faster, more economical, and more accurate methods. Near-infrared spectroscopy combined with chemometric modeling has proven to be effective methodologies for classifying samples applied to nasal fluids from COVID-19 patients. In these studies, spectra were obtained from clinical samples and analyzed through different approaches with the aim of developing efficient classification models. Spectral data were preprocessed using EMSC and Savitzky-Golay. Sample selection was performed using the Kennard–Stone algorithm. Several investigation techniques were employed, including PCA, SPA, and GA, coupled with the classification algorithms LDA and QDA, as well as one-class classification models, DD-SIMCA and OCPLS. The algorithms were evaluated according to sensitivity, specificity, and accuracy. The GA-LDA/QDA, PRM-OCPLS, and DD-SIMCA models presented results within ideal ranges, with some metrics reaching up to 100%. The results demonstrate that the proposed approach not only highlights the potential of NIR spectroscopy combined with chemometric analysis for sample classification but also emphasizes its advantages, such as the absence of reagents, making the approach clean and cost-effective.

Keywords: Chemometrics. SARS-CoV-2. NIR. Sample classification.

Introdução

1. Introdução

A Síndrome Respiratória Aguda Grave Coronavírus 2 (SARS-CoV-2), conhecida como Coronavírus Disease 2019 (COVID-19) é uma doença que causa sintomas semelhantes aos de outras infecções que afetam o sistema respiratório, variando desde manifestações leves, como espirros, febre, calafrios, tosse, fadiga, dor de cabeça, por exemplo, até sintomas mais preocupantes como falência respiratória, trombose, sequelas neurológicas, podendo, em alguns casos, ser fatal. O surto dessa doença surgiu em dezembro de 2019 na província chinesa de Hubei [13]. Estudos indicam que em pessoas consideradas grupo de risco (idade acima de 60 anos, com comorbidades, gestantes, tabagistas e não vacinados, entre outros) requerem atenção especial, visto que sintomas que inicialmente leves podem evoluir rapidamente para quadros graves.[14].

O diagnóstico preciso da infecção por SARS-CoV-2 exige o desenvolvimento de ferramentas que contribuam na classificação de indivíduos acometidos por esta doença. Uma das técnicas visando a isso é a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) [7], [20]. Esta técnica apresenta alto desempenho analítico, mas possui baixa seletividade espectral, pois os sinais obtidos derivam de sobretons e combinações de vibrações fundamentais, além de não ser autoexplicativa o que requer modelos de calibração robustos. Por isso, é fundamental o

desenvolvimento de métodos que priorizem a resolução destes problemas. Com a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) incorporada às técnicas quimiométricas essas limitações são superadas [18].

Dentre as diversas técnicas quimiométricas utilizadas nas análises multivariadas acopladas ao NIR, destacam-se por seu baixo custo, rapidez, abordagem não intrusiva, sem uso de reagentes, alto desempenho na classificação de dados multivariados e redução de dimensionalidade. No NIR a análise é feita por meio da interação da luz NIR com a matéria, geralmente na faixa de 780 a 2500 nm. A radiação é absorvida pelas ligações químicas (como C-H, O-H, N-H), que realizam vibrações moleculares harmônicas. As medidas de intensidade de radiação refletida, transmitida ou absorvida vão resultar em espectros característicos da amostra. A técnica NIR foi escolhida por ser rápida e limpa, sem necessidade de reagentes, diminuindo custos de análise [3].

Diferentes tipos de algoritmos são relatados para reconhecimento de padrões e classificação de dados, especificamente para discriminar entre amostras saudáveis e infectadas.

Foram exploradas seis análises diferentes de algoritmos de primeira ordem, acoplados a algoritmos discriminantes, ao longo deste estudo (PCA-LDA, SPA-LDA, GA-LDA, PCA-QDA, SPA-QDA, GA-QDA), executadas e comparadas para discriminar amostras de secreção nasal de pacientes com covid-19 e saudáveis. Além desses, foram avaliados o desempenho dos métodos de classificação de classe única DD-SIMCA e OCPLS. Esses algoritmos utilizam espectros obtidos pela técnica NIR, proporcionando maior confiabilidade e praticidade.

Metodologia

2. Métodos

2.1 Obtenção dos espectros

Foram coletadas 173 amostras de secreção nasofaríngea por meio de swab. O método de obtenção dos espectros foi na faixa de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), para detecção de infecção por SARS-Cov-2.

Dos resultados obtidos, 89 amostras foram diagnosticadas como positivas (com Covid-19) e 84 como negativas (saudáveis). Os espectros das 173 amostras continham muitas variáveis correlacionadas, necessitando de tratamento quimiométrico para classificação.

Inicialmente a matriz foi cortada na região de interesse na faixa de 1000 a 2500 nm, em seguida, as amostras foram pré-processadas utilizando as técnicas EMSC e Savitzky Golay. A seleção das amostras após processamento foi

realizada utilizando o método Kennard –Stone com 70 % para calibração e 30% predição. Após a seleção de amostras foram utilizados os algoritmos PCA, SPA e GA com os classificadores LDA/QDA. Por fim, os algoritmos de classificação de uma classe, DD-SIMCA e OC-PLS.

As análises foram feitas utilizando os Softwares MatLab 2014, as toolbox PLS, e o DD-simca online.

Resultados e Discussões

3. Resultados e discussão

3.1 - Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

A técnica NIR na faixa de 12800 e 4000 cm^{-1} é aplicada principalmente em análises quantitativas nas áreas de controle de processos agrícolas, farmacêuticos e petroquímicos. É uma abordagem rápida. As análises são feitas com constituintes em baixas concentrações, mas têm baixa sensibilidade.

A região NIR tem como característica bandas fracas e sobrepostas, dificultando a obtenção de medidas. No entanto, o seu uso pode ser feito em amostras com teor de umidade alto, além de apresentar alta penetração da radiação em medidas de reflectância de amostras sólidas.

Uma vantagem do equipamento de infravermelho próximo é sua simplicidade nas análises e parte instrumental. O aparelho é composto por uma fonte de radiação contínua, um seletor de comprimento de onda (monocromador), porta-amostras, um detector de radiação e um processador.

3.2 Análises quimiométricas

3.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Em 1901, Pearson iniciou a análise de componentes principais, fazendo combinações lineares de variáveis originais representadas por esses componentes, com o objetivo de reduzir a dimensionalidade dos dados. Mais tarde, em 1933, Hotelling formalizou a abordagem.

Em uma análise PCA, as amostras são representadas por um conjunto de scores e loadings. A matriz espectral (X) é igual ao produto das matrizes vetoriais dos scores (T) e a transposta dos loadings (P), somado a uma matriz residual (E), como mostrado a seguir [1], [7], [15], [16], [31]:

3.2.2 Seleção de variáveis (GA e SPA)

As técnicas de seleção de variáveis GA e SPA são métodos que ajudam a escolher as variáveis relevantes, otimizando a interpretação.

Na aplicação do algoritmo computacional GA, o desempenho é medido pelo grau de evolução alcançado no decorrer de todo processo experimental. O desempenho do GA é avaliado com base no resultado médio dos experimentos, devido à sua natureza estocástica.

O método SPA fundamenta-se em minimizar problemas de colinearidade, além de ser uma poderosa ferramenta na etapa de predição [1], [7], [15], [16], [31].

3.2.3 Análise discriminante linear e quadrática (LDA e QDA)

O LDA tem como propósito encontrar uma função discriminante que separa as amostras em grupos, realizando a separação das classes com base na distância de Mahalanobis. Na análise QDA, diferentemente da LDA, assume-se um formato quadrático. Esse método não pressupõe similaridade entre as matrizes de covariância das classes, considerando que cada classe possui sua própria matriz de covariância [29].

3.2.4 Data Driven SIMCA - DD-SIMCA

O DD-SIMCA é uma versão moderna do método de aprendizado de máquina SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy), voltado para a classificação de classe única, que calcula a estimativa de parâmetros com base em um conjunto orientado por características estatísticas. Constrói-se um limite em torno de uma classe-alvo, e são estabelecidas as magnitudes dos erros do tipo I (definindo o nível de significância) e do tipo II (relacionado à decisão de um falso positivo). Um modelo com número ótimo de componentes principais (PCA = A) é construído. As amostras são caracterizadas por duas distâncias, utilizadas na regra de decisão: a distância dentro do modelo, chamada de d e a distância da amostra ao espaço PCA, representada por d_a [5], [8], [11], [14], [20], [21], [24]

A equação abaixo é utilizada para calcular a distância total para cada amostra, tendo como parâmetro igual à somatória de d e d_a . Na equação, w e w_a são coeficientes de normalização. Os números de graus de liberdade para d e d_a são df e df_a calculados para cada conjunto-alvo e para modelos baseados em PCA:

Se uma amostra estiver dentro do domínio de decisão, que é baseado em um nível de significância pré-estabelecido, ela é considerada pertencente à classe-alvo.

O parâmetro α representa o risco de rejeitar incorretamente uma amostra pertencente à classe-alvo (erro do tipo I). Espera-se, idealmente, que a sensibilidade a posteriori do modelo seja igual $(1 - \alpha) \times 100\%$, sob condições ideais. O erro do tipo II, representado por β , corresponde ao risco de aceitar incorretamente uma amostra que não pertence à classe-alvo como se fosse válida.

3.2.5 Classificação de mínimos quadrados parciais de uma classe - OC-PLS

O OCPLS, assim como DD-SIMCA, também é um método de modelagem de classe. No entanto, em vez de considerar apenas a variância das variáveis independentes, esse método assume que a variância dos conjuntos de dados é explicada por variáveis latentes (LVs), levando em conta as variâncias explicadas das variáveis dependentes e independentes. A quantidade de LVs para um modelo será escolhida por validação cruzada.

Os modelos são construídos calculando duas medidas de distância: o valor de Hotelling, que se baseia na distâncias dos scores (SD), e a segunda medida, os resíduos absolutos centralizados (ACR), representada na equação abaixo, em que $\bar{y}$ é a média e variância da i -ésima VL, e K o número de LVs significativas[11]:

O ACR é calculado pela equação abaixo, onde $\hat{y}_i$ é a resposta ajustada do objeto i , e $\bar{y}$ é a média dos erros de treinamento:

A validação cruzada pode ser utilizada para estimar o desvio padrão dos resíduos do modelo. Abaixo está representada equação residual, na qual corresponde ao número total dos objetos retirados durante a validação cruzada, e representa a resposta prevista do i -ésimo objeto.

Abaixo estão as equações dos limites superiores de confiança (UCLs) para duas variáveis, $\hat{y}_i$ e $\hat{y}_j$, calculados com base em um nível de confiança específico, expresso na equação a seguir:

3.2.6 Algoritmo Kennard Stone (KS)

O algoritmo KS seleciona as amostras para um conjunto de treinamento com base na distância Euclidiana para cada par de amostras, conforme representado na equação abaixo:

3.2.7 Figuras de mérito

O desempenho dos modelos é avaliado por meio do cálculo das figuras de mérito: especificidade, sensibilidade e acurácia, onde: TP representa os verdadeiros positivos, TN os verdadeiros negativos, FP os falsos positivos e FN os falsos negativos.

3.2.8 Correção do Espalhamento Multiplicativo Estendido (EMSC)

Esse método de pré-processamento foi desenvolvido por Martens et al. Com o objetivo de permitir a separação dos efeitos físicos multiplicativos – como tamanho da amostra e espalhamento da luz – dos efeitos químicos, por exemplo, absorbância de analitos e interferentes. Além disso, busca isolar outros efeitos físicos, como temperatura e variações de linha de base que também podem interferir nos dados. Neste trabalho, o método foi aplicado a dados espectroscópicos obtidos por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

3.2.9 Método de alisamento por Savitzky Golay

O procedimento de suavização por Savitzky Golay é baseado em ajustes locais dos dados por mínimos quadrados com polinômios. Além de suavizar os dados, ele calcula as derivadas de dados ruidosos. O filtro baseia-se no ajuste de um polinômio de grau n aos dados de uma vizinhança $k - m \dots k + m$ para cada ponto de dados k . Em outros termos, é escolhido o ajuste ideal variando o grau de polinômio dentro de uma janela com um número fixo de pontos do espectro [10].

3.2.10 Análise Multivariada

O processamento de dados foi realizado utilizando a plataforma computacional MATLAB R2014b, juntamente com as interfaces gráficas PLS toolbox versão 7.9.3 e o classificador Toolbox 7.0.

O conjunto de dados foi submetido à análise multivariada para distinguir entre os grupos controle (saudáveis) e caso (doentes). As classificações foram realizadas com análise de componentes principais (PCA), algoritmo de projeções sucessivas (SPA) e algoritmo genético (GA), associados às análises discriminante linear (LDA) e análise discriminante quadrática (QDA). Foi utilizado o método de classificação supervisionada guiado por dados (Data Driven SIMCA) que decompõe uma matriz que contém amostras classe-alvo utilizando PCA, calcula a estatística chamada full distance (FD), possibilita caracterizar um conjunto de dados como uma classe-alvo, construindo uma fronteira ao redor dessa classe definindo um grau de significância chamado de erro tipo I. Existe outro tipo de erro, chamado erro tipo II, que tem como propósito estimar o erro diante de uma classe alternativa, chamado de decisão falso-positiva. Esse erro é analisado com o risco de aceitar uma amostra falsa discrepante como classe-alvo.

Um modelo PCA com número ótimo de componente principal (CP) igual a A é criada e cada amostra do conjunto é identificada pela distância dentro do modelo chamada de d e a distância das amostras ao subespaço latente definido pelos componentes principais chamado de d_c . A análise de componentes principais (PCA) permite calcular uma regra de decisão e a distância total para cada amostra.[7]

O algoritmo de mínimos quadrados de uma classe (OCPLS) estuda as distâncias de pontuação (DP) no teste de Hotelling de uma amostra em relação ao centro da classe, sendo o espaço definido pelos componentes principais do OCPLS. [10] Os algoritmos utilizados nas análises de OCPLS foram linear, não linear e robusto.

Os espectros foram pré-processados e selecionados em um intervalo de 1000 a 2500 nm na região espectral de trabalho. A escolha da faixa de estudo é necessária para eliminar regiões que provocam ruídos que podem provocar erros sistemáticos no modelo. Para remover o ruído e ajustar a linha de base, os espectros foram tratados usando o alisamento Savitzky Golay em uma janela de 7 pontos e polinômio de primeira ordem e EMSC.

O algoritmo Kennard Stone (KS) foi utilizado para dividir os dados em treino com 63 amostras e teste 26 amostras, para o conjunto de dados de covid-19 para construção e validação do modelo DD-SIMCA. Para os demais modelos, foram separados em treino (70%), validação (15%), predição (15%) para 89 amostras de covid-19 (caso) e 84 amostras saudáveis (controle).

O conjunto de treinamento foi utilizado para obtenção de parâmetros do modelo e o conjunto teste foi utilizado para escolher o melhor número de CPs para cada classe no modelo DD-SIMCA.

Nos modelos PCA-LDA/QDA, SPA-LDA/QDA e GA-LDA/QDA, o conjunto de validação foi utilizado para guiar e selecionar as variáveis para evitar o overfitting. O conjunto de teste foi utilizado para avaliar a capacidade discriminante do modelo final.

4.1 Pré-processamento de dados

Na Figura 12 são mostrados os espectros brutos das 173 amostras (Fig. A) e espectros cortados na região de interesse (Fig. B).

É possível observar que a variação da linha de base foi corrigida, entre outros fatores, usando os métodos EMSC (Fig. C) e Savitzky Golay (Fig. D) em uma janela de 7 pontos e polinômio de primeira ordem.

4.2 Classificação multivariada

4.2.1 Algoritmos de classificação multivariados de 1 ordem acoplados a LDA/QDA

Os modelos foram avaliados com base em especificidade, sensibilidade e acurácia. Dos algoritmos PCA-LDA/QDA, SPA-LDA/QDA e GA-LDA/QDA o que obteve um melhor resultado foi o método com algoritmo genético acoplado a análise discriminante quadrática, como pode ser observado na Tabela 1, todas as métricas foram de 100%.

Na Figura 13, é possível verificar o desempenho de classificação dos modelos por classe com os discriminantes linear (LDA) e quadrático (QDA). Na fig. A, é possível verificar os scores dos componentes principais 1 e 2. Em PC1, a variância explicada foi de 72,74%, e PC2 explica 14,34% da variância. O gráfico discriminante de Fisher em função de índice de amostra para as análises SPA-QDA é apresentado na figura B, onde a data 1 representa o grupo controle (saudáveis) e a data 2 representa o grupo de caso (doentes). Os gráficos C e D também representam funções discriminantes. C representa as análises GA-LDA e D os métodos GA-QDA. Comparando os gráficos, é possível visualizar a eficiência do GA-QDA para todas as métricas, classificando as amostras com 100% de acurácia, sensibilidade e especificidade.

4.2.2 DD-SIMCA

O desempenho dos modelos DD-SIMCA para classificação de covid-19 (classe-alvo) usando espectros NIR pré-processados é exibido na tabela 2. Os outliers foram removidos antes de construir o modelo. Na Figura 14, é possível verificar a evolução da sensibilidade e especificidade para o conjunto de dados de treinamento e teste, como uma função do número de CPs. A sensibilidade está relacionada à capacidade do modelo de classificar corretamente a classe-alvo (amostra regular), e a especificidade à capacidade do modelo classifica corretamente a classe-alvo (amostras alienígenas, não-alvo).

O DD-SIMCA utilizou 3 PCs para obter uma boa capacidade preditiva, considerando a especificidade e seletividade. A sensibilidade foi de 91,8% para o conjunto de treinamento e 100% para o conjunto de teste, e especificidade de 35,7%.

Na Fig. 14.A, é mostrado o gráfico de aceitação para o conjunto de treinamento após remoção dos outliers, como é possível verificar, o modelo está adequado para análises. O gráfico de aceitação para o conjunto de testes contém apenas amostras saudáveis na Fig. 14.B, foram detectados 59 não-alvo e 25 amostras externas. Nas Figuras 14.C e 14.D, podemos observar as figuras de mérito (FoMs). De acordo com as métricas, é possível verificar que o ajuste com PCs ($A = 3$) e segmento 5 é a seleção mais adequada que otimiza o modelo. No gráfico de sensibilidade dos extremos (Fig. 14.C) é possível ver que, no conjunto de treinamento a sensibilidade está dentro do intervalo de confiança provando que o modelo com 3 PCs é considerado ótimo.

4.2.3 OCPLS

A tabela 2 mostra os resultados da classificação de covid-19 (classe-alvo) usando os espectros NIR pré-processados e OC-PLS (Orthogonalized Partial Least Squares) realizados nos seguintes modos: modo linear, modo não linear com função de base radial gaussiana (GRBF) e modo de regressão robusta parcial (PRM). Para selecionar o número ideal de LVs, foi utilizada a Validação Cruzada de Monte Carlo (Monte Carlo Cross Validation - MCCV).

De acordo com a tabela 2, o OC-PLS linear, com base em dados espectrais suavizados e 5 LVs, atingiu uma sensibilidade (SEN) de 96,8% no conjunto de dados de treinamento, valor inferior obtido pelo GRBF-OCPLS não linear (SEN = 100%) e pelo modelo PRM robusto (SEN = 98,4%).

No entanto, o PRM robusto demonstrou ser a opção mais equilibrada para a classificação, alcançando resultados superiores no conjunto de teste (SEN = 100% e SPE = 52,4%) em comparação com GRBF-OCPLS e OC-PLS linear. Portanto, o PRM robusto parece ser a melhor opção para classificação de covid-19. O PRM-OCPLS robusto foi implementado para detectar os outliers ortogonais e de alavancagem e, em seguida, desenvolver um modelo OC-PLS sem outliers. Selecionando um valor previamente da porcentagem dos outliers, o PRM é realizado usando todos os dados de treinamento, detectando como outliers os objetos com os pesos mínimos pelo PRM.

Quando utilizado o PRM-OCPLS, tanto a sensibilidade do conjunto de treinamento como o teste aumentam.

Conclusão

5. Conclusão

A espectroscopia NIR acoplada as análises quimiométricas são essenciais para rapidez e otimização na classificação de amostras. Neste trabalho, foi desenvolvida uma abordagem de classificação para diferenciar amostras de indivíduos saudáveis e infectados com covid-19, com base nos espectros adquiridos por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

Propôs-se uma análise quimiométrica multivariada aplicada à construção de modelos preditivos para a detecção de covid-19. Esses modelos foram construídos por meio da análise discriminante quadrática (QDA) e linear (LDA), em combinação com análise exploratória (PCA), algoritmos de seleção de características, como SPA e o GA. Além disso, foram utilizados os classificadores de uma classe, o DD-SIMCA e OC-PLS. O objetivo principal das análises era discriminar entre os espectros de controle (saudáveis) e espectros de pacientes infectados (caso). Os modelos GA-LDA e GA-QDA apresentaram desempenho excelente, com 100% de sensibilidade, especificidade e acurácia.

Entre as técnicas de reconhecimento de padrões, o DD-SIMCA demonstrou boa capacidade de classificação, especialmente para as amostras da classe-alvo. Já o OC-PLS mostrou resultados mais satisfatórios quando aplicados na forma robusta, alcançando taxas elevadas de sensibilidade e especificidade tanto nos conjuntos de treinamento quanto de teste.

Portanto, as metodologias propostas se apresentam como ferramentas promissoras para classificação de amostras, garantindo rapidez nas análises, por serem abordagens não destrutivas, de baixo custo (sem reagentes) e eficazes.

Referências

6.

Referências

[1] ALVES, M.V.S.; MACIEL, L.I.L.; PASSOS, J.O.S.; MORAIS, C.L.M.; SANTOS, M.C.D.; LIMA, L.A.S.; VAZ, B.G.; PEGADO, R.; LIMA, K.M.G. Spectrochemical approach combined with symptoms data to diagnose fibromyalgia through paper spray ionization mass spectrometry (PSI-MS) and multivariate classification. Springer Nature, Londres, 13(4658), p. 1-11, 2023.

- [2] ALMAVIVA, S.; PALUCCI, A.; ARUFFO, E.; RUFOLONI, A.; LAI, A. *Bacillus thuringiensis* Cells Selectively Captured by Phages and Identified by Surface Enhanced Raman Spectroscopy Technique. *Micromachines*, Basel, 12(2), p. 1-10, 2021.]
- [3] AKTAR, S.; AHAMAD, M.M; MAHFUZ, M.R.; AZAD, A.; UDDIN, S.; KAMAL, A.; ALYAMI, S.; LIN, P-I.; ISLAM, S.M.S.; QUINN, J.M.; EAPEN, V.; MONI, M.A. Machine Learning Approach to Predicting COVID-19 Disease Severity Based on Clinical Blood Test Data: Statistical Analysis and Model Development. *JMIR Medical Informatics*, Toronto, 9(4), p. 1-35, 2020.
- [4] ALVES, M. A.; CASTRO, G.Z.; OLIVEIRA, B.A.S.; FERREIRA, L.A.; RAMÍREZ, J.A.; SILVA, R. Explaining machine learning based diagnosis of COVID-19 from routine blood tests with decision trees and criteria graphs. *Computers in Biology and Medicine*, Amsterdam, 132(104335), p. 1-12, 2021.
- [5] BELYAEV, I.; MAROLDA, A.; PRAETORIUS, J.P.; SARKAR, A.; MEDYUKHINA, A.; HÜNNIGER, K.; KURZAI, O.; FIGGE, M.T. Automated characterisation of neutrophil activation phenotypes in ex vivo human *Candida* blood infections. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, Amsterdam, 20(2297-2308), p. 1-12, 2022.
- [6] BRO, R.; SMILDE, A.K. Principal component analysis. *Analytical Methods*, Cambridge, 6, p. 1-20, 2014.
- [7] CRUZ, I.G.B.L.; SALES, F.R.P.; WALLACE, D.F.; CASTELLANO, L.R.C.; BELTRÃO, T.N.C.; OLIVEIRA, M.S.; LEMOS, S.H. D. Discrimination between COVID-19 Positive and Negative Blood Sera Using an Unmodified Disposable Impedimetric Sensor and Multivariate Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, 36(8), p. 1-12, 2025.
- [8] CHEN, H.; TAN, C.; LIN, Z. Express detection of expired drugs based on near-infrared spectroscopy and chemometrics: A feasibility study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Amsterdam, 220(117153), p. 1-7, 2019.
- [9] CHEN, H.; TAN, C.; LIN, Z.; CHEN, M.; CHENG, B. Applying virtual sample generation and ensemble modeling for improving the spectral diagnosis of cancer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Amsterdam, 318(124518), p. 1-10, 2024.
- [10] CANDAN, Ç.; INAN, H. A unified framework for derivation and implementation of Savitzky-Golay filters. *Signal Processing*, Amsterdam, 104, p. 1-9, 2014.
- [11] CRUZ-TIRADO, J.P.; MUÑOZ-PASTOR, D.; MORAES, I.A.; LIMA, A.F.; GODOY, H.T.; BARBIN, D.F.; SICHE, R. Comparing data driven soft independent class analogy (DD-SIMCA) and one class partial least square (OC-PLS) to

authenticate sachai inchi (*Plukenetia volubilis* L.) oil using portable NIR spectrometer. *Chemometrics and intelligent Laboratory Systems*, Amsterdam, 242(105004), p. 1-10, 2023.

[12] CHEN D. Analysis of machine learning methods for COVID-19 detection using serum Raman spectroscopy. *Applied Artificial Intelligence*, London, 35(14), p. 1-22, 2021.

[13] CARLOMAGNO, C.; BERTAZIOLI, D.; GUALERZI, A.; PICCIOLINI, S.; BANFI, P.I.; LAX, A.; MESSINA, E.; NAVARRO, J.; BIANCHI, L.; CARONNI, A.; MARENCO, F.; MONTELEONE, S.; ARIENTI, C.; BEDONI, M. COVID-19 salivary Raman fingerprint: innovative approach for the detection of current and past SARS-CoV-2 infections. *Scientific Reports*, Londres, 11(4943), p. 1-13, 2021.

[14] JANG, E.; JUNG, S.; SOHNG, W.; CHOI, D.; HWANG, G.S.; CHUNG, H. Screening of gall bladder cancer through infrared analysis of bile and examination of varied bile constituent composition by the disease. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Amsterdam, 286(122030), p. 1-10, 2023.

[15] KURYSHEVA, N.I.; POMERANTSEV, A.L.; RODIONOVA, O.Y.; SHAROVA, G.A. Machine Learning Methods in the Comparative Evaluation of Approaches to the Surgical Treatment of Primary Angle Closure. *Ophthalmology in Russia*, Moscou, 36(3), p. 1-8, 2022.

[16] KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A.B.; GHASEMI, K.; GUARDIA, M.I. Quality based classification of gasoline samples by ATR-FTIR spectrometry using spectral feature selection with quadratic discriminant analysis. *Fuel*, Amsterdam, 111(3), p. 1-7, 2013.

[17] KADKHODA, K. COVID-19 curbside consults: update to COVID-19 serologic testing: FAQs and caveats. *Cleveland Clinic Journal of Medicine*, Cleveland, 87(1), p. 1-6, 2022.

[18] KARUNATHILAKA, S. R.; YAKES, B. J.; HE, K.; CHUNG, J. K.; MOSSOBA, M. Non-targeted NIR spectroscopy and SIMCA classification for commercial milk powder authentication: A study using eleven potential adulterants. *Heliyon*, v. 4, p. 1-23, 2018.

[19] LIMA, L. A. S.; MORAIS, C. L. M.; JALES, J. T.; GAMA, R. A.; LEMOS, S. G.; LIMA, K. M. G. Identification using classification analysis of flunitrazepam in necrophagous larvae via differential pulse voltammetry and fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, 29(12), p. 1-10, 2018.

[20] MELO, C.A.D.; SILVA, P.; GOMES, A.A.; FERNANDES, D.D.S.; VÉRAS, G.; MEDEIROS, A.C.D. Classification of Tablets Dipyrone, Caffeine and Orphenadrine by Near Infrared Spectroscopy and Chemometric Tools. *Journal of*

the Brazilian Chemical Society, Campina Grande, 24(6), p. 1-7, 2013.

[21] PINTO, F.G.; MAHMUD, I.; RUBIO, V.Y.; MÁQUINA, A.D.V.; DURANS, A.F.F.; NETO, W.B.; GARRETT, T.J. Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy in Paper Spray Ionization Mass Spectrometry-Based Metalomics for Rapid Detection of Prostate Cancer. *Analytical Chemistry*, Washington, 94(4), p. 1-7, 2022.

[22] PFIZER. Severe COVID. New York: Pfizer, [s.d.]. Disponível em: <https://www.pfizer.com/science/coronavirus/severe-covid>. Acesso em: 17 maio 2025.

[23] PACHECO, M.A.C. Algoritmos genéticos: princípios e aplicações. Rio de Janeiro: ICA - Laboratório de Inteligência Computacional Aplicada, 1999. Disponível em: https://pt.slideshare.net/XequeMateShannon/algoritmos-genticos-principios-e-aplicaes?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 21 maio 2025.

[24] RODIONOVA, O.; KURYSHEVA, N.; SHAROVA, G.; POMERANTSEV, A. Expanding the DD-SIMCA concept: A case study of precision medicine. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 1250(340958), p. 1-6, 2023.

[25] RIKAN, S. B.; AZAR, A. S.; GHAFARI, A.; MOHASEFI, J. B.; PIRNEJAD, H. COVID-19 diagnosis from routine blood tests using artificial intelligence techniques. *Biomedical Signal Processing and Control*, Amsterdam, 72(103263), p. 1-16, 2022.

[26] SILVA, S.J.R.; SILVA, C.T.A.; GUARINES, K.M.; MENDES, R.P.G.; PARDEE, K.; PENA, L. Clinical and laboratory diagnosis of SARS-CoV-2, the virus causing COVID-19. *ACS Infectious Diseases*, São Paulo, 6, p. 1-18, 2020.

[27] SEN, R. K.; KARTHIKEYAN, K.; PRABHAKAR, P.; VISHWAKARMA, J.; GUPTA, G.; MISHRA, S.N.; MISHRA, A.; CHAURASIA, J.P.; HASHMI, S.A.R.; MONDAL, D.P.; SOLANKI, P.R.; SRIVASTAVA, A.K.; DHAND, C.; DWIVEDI, N. Fast tracking of adulterants and bacterial contamination in food via Raman and infrared spectroscopies: paving the way for a healthy and safe world. *Sensor & Diagnostics*, Londres, v. 1, p. 1-13, 2022.

[28] SILVA, T.T.P.; MÁQUINA, A.D.V.; DURANS, A.F.F.; COSTA, L.G.; PINTO, F.G.; GARRETT, T.J.; NETO, W.B. Aplicação da espectrometria de massas com ionização por paper spray e método quimiométrico OPLS-DA para o diagnóstico do câncer de próstata pela análise de amostras de urina. *Química Nova*, São Paulo, 48(1), p. 1-7, 2025.

[29] SANTOS, M. C. D.; MORAIS, C. L. M.; LIMA, K. M. G. ATR-FTIR spectroscopy for virus identification: A powerful alternative. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, Amsterdã, v. 1, p. 1-17, 2020.

[30] UDUGAMA, KADHIRESAN, P.; KZLOWSKI, H.N.; MUBAREKA, S.;

GUBBAY, J.B.; CHAN, W.C.W. Diagnosing COVID-19: The disease and tools for detection. ACS Nano, WASH

Anexos



Figura 1 - Análise PCA



Figura 2 – distâncias: regra de decisão



Figura 3 – distância total f



Figura 4 – F crítico



Figura 5– O erro do tipo II



Figura 6 – valor T^2 de Hotelling



Figura 7– resíduos absolutos centralizados (ACR)



Figura 8 – equação residual



Figura 9 – dos limites superiores de confiança (UCLs)



Figura 10 – Algoritmo Kennard Stone (KS)



Figura 11 – Figuras de mérito



Figura 12: Dados espectrais brutos e pré-processados



Figura 13 – scores da PCA, SPA-QDA, GA-LDA/QDA



TABELA 1 – EFICIÊNCIA DOS MODELOS DE CLASSIFICAÇÃO PCA-
LDA/QDA, SPA-LDA/QDA E GA-LDA/QDA



Figura 14 – DD-SIMCA



Figura 15: PRM – OCPLS



Tabela 2: Resultados de sensibilidade e especificidade das análises DD-SIMCA e OC-PLS.

CÓDIGO: ET0960

AUTOR: POLIANE EVANGELISTA DE SOUSA

ORIENTADOR: BERGSON GUEDES BEZERRA

TÍTULO: FECHAMENTO DO BALANÇO DE ENERGIA SOBRE O BIOMA
CAATINGA: FLORESTA NACIONAL DE AÇU

Resumo

O estudo foi conduzido na Flona de Açu (RN) com dados obtidos por torre de fluxo, abrangendo variáveis do balanço de energia (R_n , LE , H e G) durante as estações chuvosa e seca de 2023. O fechamento do balanço foi avaliado por regressão linear entre a energia disponível ($R_n - G$) e a soma dos fluxos turbulentos ($H + LE$). Os resultados indicaram maior fechamento na estação chuvosa (inclinação = 0,78) em comparação à seca (0,66), o que reflete a influência da maior cobertura foliar da Caatinga no período úmido. O coeficiente de determinação foi elevado em ambas as estações ($R^2 = 0,91$). Entretanto, os valores de inclinação e intercepto ($-0,67 \text{ W m}^{-2}$ e $-13,86 \text{ W m}^{-2}$ nas estações chuvosa e seca, respectivamente) diferiram dos relatados em outras áreas da Caatinga, sugerindo que características locais e a ausência de filtragem rigorosa dos dados podem ter influenciado os resultados. Investigações adicionais são recomendadas para esclarecer essas diferenças.

Palavras-chave: Fluxo de calor latente, Fluxo de calor sensível, Saldo de radiação.

TITLE: ENERGY BALANCE CLOSURE OVER THE CAATINGA BIOME ON THE
AÇU NATIONAL FOREST

Abstract

This study analyzed the energy balance closure in the Caatinga dry forest at the Açu National Forest (RN, Brazil) using eddy covariance data collected during the 2023 wet (February–April) and dry (September–November) seasons. The

variables considered were net radiation (R_n), latent heat flux (LE), sensible heat flux (H), and soil heat flux (G). Energy balance closure was assessed through linear regression between available energy ($R_n - G$) and the sum of turbulent fluxes ($H + LE$). Results showed higher closure during the wet season (slope = 0.78) compared to the dry season (0.66), consistent with the greater canopy development driven by higher soil water availability during the rainy period. In both seasons, the coefficient of determination remained high ($R^2 = 0.91$), indicating good overall agreement. However, slope and intercept values (-0.67 W m^{-2} and -13.86 W m^{-2} for wet and dry seasons, respectively) were lower than those reported for other Caatinga sites, suggesting potential influences of local ecosystem characteristics and the lack of rigorous data filtering in this study. These findings highlight the importance of vegetation cover in modulating energy balance closure and point to the need for further investigation to clarify the role of site-specific factors in explaining the observed discrepancies.

Keywords: Latent heat flux, Sensible heat flux, Net radiation, Soil heat flux.

Introdução

A técnica de covariância turbulenta (EC, eddy covariance) é o método considerado padrão para determinar os fluxos de massa e calor na interface solo-vegetação-atmosfera (Baldocchi, 2008). Apesar da confiabilidade geralmente boa do método EC, há geralmente uma incongruência entre a soma dos fluxos turbulentos de calor sensível e latente (H e LE) e a soma da energia disponível (saldo de radiação menos fluxo de calor do solo), onde a diferença entre essas somas pode variar de 10% a 30%, resultando no não fechamento do balanço de energia (Wilson et al., 2002; Foken, 2008; Leuning et al., 2012). De acordo com McGloin et al. (2018), o fechamento do balanço de energia (EBC, energy balance closure) afeta diretamente a avaliação de LE e H , e também é potencialmente relevante para a interpretação de outros fluxos, como CO_2 (Wilson et al., 2002; Barr et al., 2006). Assim, a falta de EBC incorre em implicações importantes ao estimar balanços de energia, água e carbono usando medições de fluxo de EC.

De acordo com Gerken et al. (2018), apesar dos esforços recentes, como a pesquisa no desenvolvimento das equações fundamentais para a EC, desenvolvimento e melhoria de instrumentos, descrição de correções e caracterização da incerteza de medição, o problema do não fechamento do balanço energia ainda persiste em todos os tipos de superfícies.

A falta de EBC pode ser explicada por vários motivos. Alguns erros podem resultar na superestivas da energia disponível, enquanto outras incorrem na subestimativa dos fluxos turbulentos (Wilson et al., 2002; McGloin et al., 2018). Segundo Foken (2008), as possíveis razões para a superestimação da energia disponível podem ser a superestimativa de R_n e a quantificação errônea da energia armazenada no solo, no ar abaixo da torre ou na vegetação. No entanto,

com a melhoria na precisão dos radiômetros, é improvável que os erros de medição de R_n sejam a principal causa do problema de EBC.

Outra possível explicação para a falta de EBC é a ocorrência de turbulência de baixa frequência que não é captada pelo sistema EC (Eder et al., 2014; McGloin et al., 2018; Stoy et al., 2013). Recentemente, foi estudado o efeito das diferenças de fase entre a velocidade vertical do vento e o vapor de água no fechamento do balanço de energia (Gao et al., 2017; McGloin et al., 2018).

Essas análises se fazem necessárias, haja vista que apesar dos estudos já realizados sobre o Bioma Caatinga, na Estação Ecológica do Seridó (ESEC-Seridó), analisando fechamento do balanço de energia (Campos et al., 2019), uma nova análise se faz necessária, haja vista que as condições de solo, da precipitação e, naturalmente, da própria vegetação na Floresta Nacional de Açu (Flona de Açu) diferem destas condições observadas na ESEC-Seridó. Além do mais, as medições adicionais que estão sendo realizadas na Flona de Açu em relação ao que foi observado na ESEC-Seridó, tais como umidade do solo, perfil de temperatura do ar e solo, dentre outros, vão ajudar a elucidação de causas ainda não relevadas para o não fechamento do balanço de energia no Bioma Caatinga. Ademais, o fechamento do balanço de energia é necessário, pois funciona como um protocolo para aferir a confiabilidade das observações com EC (Frank e Massman, 2023). Diante do exposto, o presente estudo tem por objetivo analisar o balanço de energia sobre um ambiente do Bioma Caatinga no Estado do Rio Grande do Norte.

Metodologia

Os dados analisados foram coletados na torre de fluxo instalada na Floresta Nacional de Açu (Flona de Açu), localizada em Assu-RN. As variáveis consideradas incluíram: saldo de radiação (R_n), fluxo de calor latente (LE), fluxo de calor sensível (H) e fluxo de calor do solo (G). As análises foram conduzidas numa escala sazonal considerando os meses de setembro, outubro e novembro de 2023, correspondendo a estação seca, enquanto fevereiro, março e abril corresponderam à estação chuvosa.

Os valores do R_n foram medidos por um saldoradiômetro modelo CNR4 (Kipp & Zonen BV, Delft, The Netherlands), enquanto que os valores de G foram medidos por placas de fluxo de calor no solo modelo HFP01 (Hukseflux Thermal Sensors BV, Delft, The Netherlands). Os valores de H e LE foram estimados pelas equações abaixo:

$$H = \rho \cdot c_p \cdot W \cdot T'$$

$$LE = \rho \cdot Lw'q'$$

02

em que ρ é a densidade do ar, c_P é o calor específico a pressão constante, L é o calor latente de vaporização da água, $w'T'$ e $w'q'$ são as covariâncias entre os desvios em torno da média da velocidade vertical do vento (w) com temperatura sônica (T) e com a umidade específica (q), respectivamente. A velocidade vertical do vento e a temperatura sônica foram medidos por um anemômetro sônico WindMaster Pro (Gill Instruments, Lymington, UK), enquanto que a umidade específica foi medida por um analisador de gases modelo LI-7500DS (LI-COR Environmental, Lincoln, USA).

O fechamento do balanço de energia foi analisado através do método da regressão linear entre a energia disponível $R_n - G$, variável independente e a soma dos fluxos turbulentos $H + LE$. A qualidade da regressão será avaliada pelo coeficiente de determinação, R^2 .

Resultados e Discussões

De acordo com a Figura 1, que apresenta o fechamento do balanço de energia durante as estações chuvosa (Figura 1a) e seca (Figura 1b), os valores da inclinação obtidos foram 0,78 e 0,66, respectivamente. Esses resultados indicam que o fechamento do balanço de energia foi superior no período chuvoso. Tal comportamento era esperado, uma vez que a homogeneidade da cobertura vegetal constitui um dos principais fatores que favorecem o fechamento adequado do balanço de energia. Durante a estação chuvosa, a Caatinga atinge seu máximo desenvolvimento foliar em decorrência da elevada disponibilidade hídrica proporcionada pela precipitação, o que resulta em uma cobertura do solo praticamente completa (Campos et al., 2019; Marques et al., 2020; Mendes et al., 2025). Em contraste, no período seco, caracterizado por intenso estresse hídrico, a Caatinga perde integralmente sua folhagem como estratégia adaptativa às condições de déficit de água (Marques et al., 2020), comprometendo significativamente a cobertura do solo.

Ainda em relação à Figura 1, observa-se que o coeficiente de determinação (R^2) manteve-se elevado (0,91) tanto na estação chuvosa quanto na seca. Os valores de inclinação obtidos para a Flona de Açu foram inferiores aos reportados em outras áreas da Caatinga por Campos et al. (2019) e Santos e Silva et al. (2024). Essa diferença possivelmente está relacionada ao processo de filtragem dos dados, uma vez que, neste estudo, não foi realizada uma remoção criteriosa de registros fisicamente inconsistentes.

Outro aspecto relevante nos dados apresentados refere-se aos valores do intercepto, que apresentaram variações expressivas entre os períodos analisados: $-0,67 \text{ W m}^{-2}$ na estação chuvosa e $-13,86 \text{ W m}^{-2}$ na estação seca. Esses resultados diferem substancialmente dos valores relatados para a ESEC-Seridó e Serra Talhada (Silva et al., 2017; Campos et al., 2019), sugerindo que fatores inerentes às características locais possam estar influenciando o comportamento observado. Diante disso, recomenda-se a realização de investigações adicionais para elucidar os mecanismos responsáveis por essas diferenças.

Conclusão

Concluimos que os fluxos medidos de calor sensível e latente representam de forma consistente a energia que entra e sai do ecossistema. O fechamento do balanço de energia indica que o método de eddy covariance consegue captar a maior parte dessa energia. Além disso, o alto valor de R^2 aumenta a confiança na análise de fluxos de água (evapotranspiração) e carbono (CO_2), que estão diretamente relacionados às trocas de energia entre solo e vegetação. O valor de $R^2 = 0,91$ é considerado satisfatório.

Referências

- BALDOCCHI, D. 'Breathing' of the terrestrial biosphere: lessons learned from a global network of carbon dioxide flux measurement systems. *Australian Journal of Botany*, v. 56, n.1, p.1-26, 2008.
- BARR, A. G. et al. Surface energy balance closure by the eddy-covariance method above three boreal forest stands and implications for the measurement of the CO_2 flux. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 140, n. 1-4, p. 322-337, 2006.
- BEZERRA, B. G. et al. CO_2 exchanges and evapotranspiration of a grazed pasture under tropical climate conditions. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 323, p. 109088, 2022.

CAMPOS, S. et al., 2019. Closure and partitioning of the energy balance in a preserved area of a Brazilian seasonally dry tropical forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, v.471, p.398–412, 2019.

EDER, F. et al. Evaluation of two energy balance closure parametrizations. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 151, p. 195-219, 2014.

FOKEN, T. The energy balance closure problem: An overview. *Ecological Applications*, v. 18, n. 6, p. 1351-1367, 2008.

FRANK, J. M.; MASSMAN, W. J. A study of the role of seven historically significant fast-response hygrometers and sensor calibration on eddy covariance H₂O fluxes and surface energy balance closure. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 334, n. 109437, 2023.

GAO, Z. et al. Non-closure of the surface energy balance explained by phase difference between vertical velocity and scalars of large atmospheric eddies. *Environmental Research Letters*, v. 12, n. 3, p. 034025, 2017.

GERKEN, T. et al. Investigating the mechanisms responsible for the lack of surface energy balance closure in a central Amazonian tropical rainforest. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 255, p. 92-103, 2018.

LEUNING, R. et al. Reflections on the surface energy imbalance problem. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 156, p. 65-74, 2012.

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, n.107957, 2020.

McGLOIN, R. et al. Energy balance closure at a variety of ecosystems in Central Europe with contrasting topographies. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 248, p. 418-431, 2018.

STOY, P. C. et al. A data-driven analysis of energy balance closure across FLUXNET research sites: The role of landscape scale heterogeneity. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 171, p. 137-152, 2013.

WILSON, K. et al. Energy balance closure at FLUXNET sites. *Agricultural and Forest Meteorology*, v.113, n.1-4, p. 223-243, 2002.

SANTOS E SILVA, C. M. et al. Rainfall and rain pulse role on energy, water vapor and CO₂ exchanges in a tropical semiarid environment. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 345, p. 109829, 2023.

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.; MELO, M. M. L. V.; SILVA, I. V. H.;

MORAIS, L. F.; NASCIMENTO, F. S.; SILVA, I. B.; MENEZES, R. S. C. The Caatinga dry tropical forest: A highly efficient carbon sink in South America. [s.l.], 23 abr. 2025.

SILVA, P. F. da; LIMA, J. R. de S.; ANTÔNIO, A. C. D.; SOUZA, R.; SOUZA, E. S. de; SILVA, J. R. I.; ALVES, E. M. 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

CAMPOS, S.; MENDES, K. R.; SILVA, L. L. da; MUTTI, P. R.; MEDEIROS, S. S.; AMORIM, L. B.; DOS 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, n. 15, p. 398–412, 2019.

Anexos



Figura 1: Fechamento do balanço de energia durante a estação chuvosa (a) e durante a estação seca (b)

CÓDIGO: ET0961

AUTOR: JANIelly MARIA SILVA DUARTE

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Síntese de nano zeólita LTA sem direcionador orgânico para adsorção de CO₂

Resumo

O aumento da concentração de gases de efeito estufa, como o CO₂, 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 CO₂. 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 amorfs 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 amorfs em cristais cúbicos, enquanto os testes de adsorção demonstraram que apenas a estrutura zeolítica formada apresenta capacidade significativa de retenção de CO₂. Apesar dos avanços, o estudo permanece parcial, sendo necessárias análises adicionais para consolidar a metodologia.

Palavras-chave: Adsorção. Nano zeólitas. CO₂.

TITLE: Synthesis of LTA nanozeolite without organic driver for CO₂ adsorption

Abstract

The increasing concentration of greenhouse gases, such as CO₂, 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 CO₂ 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 CO₂ retention capacity. Despite these advances, the study is still partial, and further analyses are needed to consolidate the methodology.

Keywords: Adsorption. Nanozeolites. CO₂.

Introdução

Com a intensificação das atividades humanas, como utilização de combustíveis fósseis e atividades industriais, fez com que a concentração de gases antrópicos de Efeito Estufa aumentasse na atmosfera, principalmente CO₂, ocasionando a elevação do Efeito Estufa, e consequentemente, as mudanças climáticas. Isso é uma das principais dificuldades que a humanidade precisa resolver, pois o aumento da temperatura da terra desencadeia diversos problemas, como epidemias e escassez de água. [1][2][3]

Para combater esse problema, a captura de dióxido de carbono é fundamental. Atualmente, muitos métodos usam absorção com aminas, que reagem facilmente com o CO₂. No entanto, esses processos podem ser caros e ineficientes. A adsorção, que é um processo com menor necessidade de energia, tem ganhado destaque como uma alternativa mais viável economicamente. [4]

A adsorção é um processo no qual há acúmulo e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num fluido sobre superfícies sólidas, que será constituída por um material adsorvente. É um processo de natureza física ou química, e a eficiência está relacionada com a superfície interna, devido a estrutura cristalina que pode ser caracterizada por cavidades espaçosas, isto é, se a superfície for grande, a adsorção será efetiva, caso não seja, a adsorção da zeólita é comprometida. Na maioria das vezes, o processo de adsorção é reversível, provocado pela modificação da temperatura e/ou pressão, facilitando a remoção do soluto previamente adsorvido no sólido. O processo de adsorção seletiva de gases vêm sendo estudados em peneiras moleculares. [2][5]

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]

De acordo com o que foi mencionado, este trabalho tem como objetivo a elaboração de uma metodologia de síntese da zeólita LTA nanométrica sem uso de SDA e verificação de sua capacidade de adsorção do 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): primeiramente 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, enquanto que a fase 3 corresponde a adição do Gel envelhecido na estufa para que passe por aquecimento, essas etapas estão contidas na Figura 2. Vale ressaltar que nem todas as amostras passaram por aquecimento na estufa para verificar o comportamento da formação dos cristais sem a influência de uma temperatura elevada.

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. Por fim, as amostras são analisadas.

Após a síntese de todas as zeólitas foi possível reunir as informações das amostras e organizá-las nas Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5. Sendo que na Tabela 1 estão contidas as nomenclaturas das amostras, na Tabela 2 a relação das amostras que passaram somente pelo envelhecimento e nas Tabelas 3, 4 e 5, as amostras que passaram por 4 dias de envelhecimento e cristalização à 60°C, 80°C e 100°C, consecutivamente.

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 (CuK α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) 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 Cacuam, 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 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

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

Observando as amostras que só passaram por envelhecimento, o DRX reflete principalmente a evolução do gel aluminosilicato antes da etapa hidrotermal. Em 1–6 dias (NL-1D a NL-6D) eventuais picos fracos nas posições da LTA surgem indicando núcleos muito pequenos e/ou baixa fração cristalina. Isso é esperado porque o envelhecimento, em meio fortemente alcalino, promove hidrólise e re-condensação de espécies Si–OH/Al–OH e o acúmulo de unidades estruturais sem energia suficiente para o ordenamento de longo alcance que gera picos intensos como em CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005) [13].

Quando o tempo de envelhecimento aumenta, as amostras NL-7D e NL-8D, a curva de amorfo se reduz discretamente e certos reflexos da LTA passam a ganhar definição, ainda que com baixa intensidade. Com o envelhecimento prolongado há o aumento do número de núcleos, 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].

Os difratogramas com “somente envelhecimento” mostram um estado pré-cristalino: estrutura de curto alcance crescente com o tempo, sinais incipientes da LTA e ausência de picos intensos, condizente com um gel rico em núcleos. Esse comportamento é exatamente o que a literatura descreve para LTA/nano-LTA quando se isola a etapa de aging e explica por que, após o aquecimento, obtêm-se cristais menores e mais homogêneos [15].

Nos 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.

Já nas amostras tratadas a 80 °C, verifica-se que a cristalização ocorre de forma mais rápida e intensa em comparação ao sistema a 60 °C. Mesmo com apenas 1 hora de aquecimento, já se observam picos bem definidos da fase LTA, enquanto o aumento do tempo para 2 a 4 horas promove um incremento significativo na intensidade, revelando alta cristalinidade. Esse resultado indica que temperaturas intermediárias aceleram a transição da fase amorfa para a cristalina, mantendo, entretanto, a tendência de formação de cristais menores e homogêneos, como também relatado por CHEONG, Y. et al. (2020) [16]. Dessa forma, pode-se inferir que a condição de 80 °C fornece um equilíbrio entre rapidez de cristalização e preservação do caráter nanométrico das partículas.

Por outro lado, nas amostras submetidas a 100 °C, já é possível observar 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.

Assim, a análise comparativa dos difratogramas demonstra que o aumento da temperatura promove maior velocidade de cristalização da zeólita LTA, porém o melhor desempenho entre cristalinidade e manutenção do tamanho nanométrico parece ser alcançado na faixa intermediária, em torno de 80 °C. Pois com a ausência de alguns dados das amostras cristalizadas a 100°C, por conta da demanda de análises, não é possível afirmar que essas seriam superiores às de 80°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura

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. Nessas condições, os sistemas apresentam aglomerados de partículas de aspecto amorfos ou semicristalinos, como se observa em NL-5D, NL-6D e NL-7D. Esses aglomerados 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.

À medida que o tempo de envelhecimento aumenta (de 5D a 7D), como está explícito na Figura 8, percebe-se uma maior densificação e compactação dos aglomerados, indicando que ocorreu um processo de pré-nucleação mais avançado. No entanto, como não houve a etapa de aquecimento, o sistema não atingiu a energia necessária para reorganizar essas estruturas em cristais bem definidos, mostrando que as nano zeólitas exigem a combinação entre envelhecimento e cristalização hidrotermal, pois o envelhecimento apenas gera um "estoque de núcleos", enquanto a etapa hidrotermal promove o crescimento ordenado. [18]

Nos estágios iniciais de cristalização (1H), observa-se a formação de partículas de morfologia irregular e aglomerados pouco definidos, característicos de materiais ainda amorfos ou semicristalinos. Esse comportamento está associado à rápida nucleação do gel de síntese em condições de supersaturação, que gera núcleos muito pequenos, geralmente menores que 100 nm. Conforme descrito por CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005) [13], a zeólita LTA apresenta um processo marcado por uma nucleação inicial acelerada, seguida de um crescimento mais lento e progressivamente ordenado, o que explica a baixa definição morfológica nesta etapa.

Com o aumento do tempo de síntese (2–3H), nota-se um crescimento competitivo entre os núcleos formados, resultando em partículas de tamanhos heterogêneos. A presença de aglomerados menores misturados com partículas de superfícies 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.

Após tempos mais longos de síntese (4H), os cristais apresentam a morfologia cúbica típica da zeólita LTA, com arestas bem definidas e superfícies mais lisas. Essa evolução indica um aumento significativo da cristalinidade, acompanhado por partículas maiores (na faixa de 100–400 nm, dependendo da condição experimental). 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.

A influência da temperatura sobre a síntese também é evidente. A 60 °C, o crescimento é mais lento, resultando em partículas menores e com maior tendência à formação de aglomerados. Já a 80 °C, observa-se uma aceleração significativa do processo, com cristais cúbicos surgindo de forma mais evidente a partir de 3H. Em 100 °C, cristais bem definidos são obtidos já em 1H, apresentando dimensões maiores, entre 142 e 345 nm, evidenciando que a elevação da temperatura aumenta a cinética de nucleação e

crescimento. 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 inibe o crescimento excessivo de poucos cristais maiores [19].

De modo geral, o que se observa é que as amostras que só passaram pelo envelhecimento funcionam como um estado pré-cristalino, onde há um número elevado de núcleos pequenos, mas sem transformação em partículas cúbicas cristalinas, como é a aparência dos cristais da zeólita LTA. Esse efeito é benéfico, porque quando essas amostras são submetidas posteriormente ao aquecimento, tendem a formar nano zeólitas de menor tamanho, já que existem muitos núcleos. Nesse sentido, as amostras que passaram pelo período de cristalização possuem cristais mais parecidos com o da LTA padrão (Figura 12), mas com tamanhos menores.

Adsorção de CO₂

Observando as isotermas de adsorção de CO₂ realizadas na Figura 13, é possível perceber que as zeólitas NL-4D-1H-60° e NL-4D-2H-60° apresentam uma adsorção bem baixa, comprovando que realmente não existe a formação completa da estrutura zeolítica nesse tempo, somente os núcleos em um estágio de transição de amorfo para cristalino, porém, quando passa uma hora a mais, é suficiente para formação da estrutura da LTA, evidenciado na isoterma de adsorção, que apresentou valores iguais os obtidos por uma zeólita LTA padrão.

Sendo assim, nos núcleos formados, é possível afirmar que não possui poros ou estrutura porosa para que o processo de adsorção seja possível e ocorra, sendo uma adsorção mais superficial, já quando ocorre a formação da estrutura zeolítica completa, ocorre o processo de adsorção no material.

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. Nesse sentido, o envelhecimento prolongado fornece um estoque de núcleos que, quando submetidos a aquecimento, resultam em cristais menores e mais homogêneos, reforçando a importância da combinação entre as duas etapas.

Por fim, 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, sendo então necessário avaliar outros tempos de cristalização para obter o melhor resultado. Entretanto, ressalta-se que este trabalho não está completo, pois algumas análises (como as amostras cristalizadas a 100 °C e as demais de adsorção de CO₂) ainda não puderam ser conduzidas. Dessa forma, os resultados aqui discutidos representam uma etapa parcial do estudo, sendo necessários experimentos complementares para confirmar plenamente as tendências observadas e consolidar a correlação entre as variáveis de síntese, a morfologia cristalina e o desempenho em adsorção.

Referências

- [1] ANDERSON, P.; JÚNIOR, C.; JÚNIOR, M.. Revista Brasileira de Ensino de Física. Simulação do Efeito Estufa, da intensificação do Efeito Estufa pela presença de CO₂ e do impacto da mudança da cobertura da Terra na temperatura média do meio utilizando o Arduino, 2021.
- [2] SILVA, A. Síntese de zeólitas LTA para captura de CO₂. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
- [3] ABREU, K. O IMPACTO DO CONHECIMENTO DA QUÍMICA COMO PARTE DE SOLUÇÕES PARA O AQUECIMENTO GLOBAL. Uninter, 2022.
- [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.



Figura 1 - Ilustração da primeira fase da metodologia de síntese.



Figura 2 - Ilustração das fases 2 e 3 da síntese.



Figura 3 - Ilustração da fase 4 da síntese.



Figura 4 - Difratoograma de Raios X das amostras que passaram apenas pelo envelhecimento.



Figura 5 - Difratoograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 60°C em diferentes tempos.



Figura 6 - Difratoograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 80°C em diferentes tempos.



Figura 7 - Difratoograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 100°C em diferentes tempos.



Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-5D, NL-6D e NL-7D com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-86° sintetizadas em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-80° sintetizadas em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-100°-1H com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita LTA padrão com magnitude de 20 mil vezes e 50 mil vezes.



Figura 13 - Isotermas de adsorção de CO₂ das zeólitas NL-4D-60



Tabela 1 - Nomenclatura das amostras.

--	--

Tabela 2 - Amostras que passaram somente pelo envelhecimento.



Tabela 3 - Amostras que passaram pelo envelhecimento e cristalização a 60°C.



Tabela 4 - Amostras que passaram pelo envelhecimento e cristalização a 80°C.



Tabela 5 - Amostras que passaram pelo envelhecimento e cristalização a 100°C.

CÓDIGO: ET0969

AUTOR: ANDERSON TARGINO DA SILVA CHAGAS

ORIENTADOR: NEDJA SUELY FERNANDES

TÍTULO: INCORPORAÇÃO DE CAPSAICINA EM BIOMEMBRANAS OBTIDAS DE LINHAÇA DOURADA

Resumo

A capsaicina, composto bioativo isolado de *Capsicum annuum*, possui reconhecida atividade analgésica tópica, sendo utilizada no tratamento de neuropatias periféricas como a neuralgia pós-herpética. As formulações comerciais disponíveis, como o adesivo Qutenza® (8% p/p), apresentam elevado custo e incluem solventes orgânicos que podem comprometer a integridade da barreira cutânea. Neste contexto, o presente estudo propõe o desenvolvimento de uma biomembrana polimérica natural, utilizando como matriz polissacarídeos extraídos das sementes de linhaça dourada (*Linum usitatissimum* L.), visando à incorporação de capsaicina em alta concentração. A mucilagem foi obtida por extração aquosa, seguida de filtração, evaporação e precipitação em meio etanólico. O biopolímero resultante foi seco e processado para formulação de biomembranas. A proposta busca oferecer uma alternativa terapêutica de menor custo, livre de solventes tóxicos, com maior tolerabilidade cutânea e liberação prolongada do ativo.

Palavras-chave: Capsaicina, biomembrana, linhaça dourada.

TITLE: Incorporation of Capsaicin into Biomembranes Obtained from Golden Flaxseed

Abstract

Capsaicin, a bioactive compound isolated from *Capsicum annuum*, is well known for its topical analgesic activity and is widely used in the treatment of peripheral neuropathies, such as postherpetic neuralgia. However, commercially available formulations, such as the Qutenza® patch (8% w/w), are costly and contain organic solvents that may

compromise the integrity of the skin barrier. In this context, the present study proposes the development of a natural polymeric biomembrane using polysaccharides extracted from golden flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) as the matrix for high-concentration capsaicin incorporation. The mucilage was obtained through aqueous extraction, followed by filtration, evaporation, and precipitation in an ethanolic medium. The resulting biopolymer was dried and processed into biomembranes. This approach aims to offer a low-cost therapeutic alternative, free of toxic solvents, with enhanced skin tolerability and sustained release of the active compound.

Keywords: Capsaicin, biomembrane, golden flaxseed.

Introdução

Devido às suas características físico-químicas favoráveis, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e elevada hidrofiliabilidade, os hidrogeis à base de polissacarídeos vêm sendo amplamente explorados pela indústria farmacêutica e biomédica. Esses materiais oferecem uma versatilidade para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada, com aplicações que se estendem desde cicatrização de feridas até produtos de cuidados pessoais [1,2].

A capsaicina, princípio ativo isolado de *Capsicum annuum* (família Solanaceae), destaca-se por seu amplo espectro farmacológico, com propriedades analgésicas, anti-inflamatórias, antirreumáticas, descongestionantes e anorexígenas [3–7]. Do ponto de vista farmacotécnico, sua ação analgésica prolongada está diretamente associada à interação com os receptores TRPV1 (receptores de potencial transitório vaniloide subtipo 1), que promovem dessensibilização neuronal em aplicações tópicas. A eficácia da capsaicina foi comprovada clinicamente no tratamento de condições neuropáticas como neuralgia pós-herpética (NPH), neuropatia diabética periférica (NPD), artrite reumatoide e osteoartrite [8,9].

Apesar dos benefícios terapêuticos, a aplicação tópica de capsaicina em concentrações elevadas provoca, inicialmente, sensação de queimação e desconforto, comprometendo o tratamento por parte do paciente [10,11]. A formulação Qutenza® (adesivo de capsaicina a 8% p/p), aprovada pelo FDA, surgiu como uma alternativa de liberação tópica de alta concentração, promovendo analgesia sustentada por até 90 dias após uma única aplicação de 30 minutos [12,13]. No entanto, sua composição inclui éter monometílico de dietilenoglicol (Transcutol®), um cosolvente orgânico que pode afetar a função de barreira da pele [14,15], além de apresentar alto custo unitário (em torno de US\$ 927), o que restringe seu uso em larga escala, especialmente em países com sistemas de saúde públicos ou com menor poder aquisitivo.[16]

A relevância clínica desse cenário se intensifica no contexto do Herpes-Zóster, cuja complicação mais comum é a neuralgia pós-herpética, afetando entre 5% e 15% dos pacientes após a infecção aguda. Embora existam vacinas disponíveis na rede privada recomendadas para adultos imunocomprometidos, o custo elevado (cerca de R\$ 950,00

por dose) dificulta o acesso de grande parte da população. Nesse sentido, há uma demanda concreta por alternativas terapêuticas mais acessíveis, eficazes e seguras.[16]

Como resposta a esse desafio, propõe o desenvolvimento de uma biomembrana f baseada em polissacarídeos extraídos de linhaça dourada (*Linum usitatissimum* L.) [16,17]. Este biopolímero natural apresenta propriedades estruturais ideais para formulações tópicas, com potencial para formar hidrogéis superabsorventes e bioadesivos. O objetivo é incorporar capsaicina em alta concentração nesta matriz natural, eliminando o uso de solventes orgânicos, otimizando a liberação prolongada do fármaco e ampliando o acesso ao tratamento de neuropatias periféricas com custo reduzido e maior tolerabilidade cutânea.

Metodologia

Foram utilizadas sementes de linhaça dourada (*Linum usitatissimum* L.), montmorilonita (MMT), laponita (LAP) e moldes de silicone com diâmetro de 4,8 cm. A figura 1 mostra a sementes de linhaça dourada e molde utilizados.

A extração da mucilagem foi realizada por método aquoso, considerado o mais eficiente para sementes de linhaça, especialmente sob aquecimento. Estudos indicam que variáveis como temperatura, polaridade do solvente, tempo de extração e características da matéria-prima influenciam diretamente no rendimento e nas propriedades reológicas do polímero obtido [18]. A extração aquosa sob aquecimento pode atingir rendimentos de até 6,8 g de mucilagem para cada 100 g de sementes secas, mesmo após lavagens sequenciais com água e n-hexano para remoção de compostos lipofílicos residuais [19].

As sementes foram imersas em água deionizada a 80 °C sob agitação mecânica constante por 3 h, promovendo a liberação da mucilagem da superfície tegumentar. Em seguida, o material sólido foi removido por filtração com pano de musselina e o extrato líquido foi concentrado por evaporação parcial da água em estufa a 65 °C. A Figura 2 apresenta a mucilagem obtida por extração aquosa.

A precipitação dos polissacarídeos foi realizada pela adição de etanol ao extrato concentrado, resultando foi uma formação de um gel alcoólico. O material precipitado foi separado, lavado, seco, pulverizado e armazenado em ambiente dessecado. Na figura 3 pode ser observado o precipitado do polissacarídeo e o gel alcoólico obtidos.

O biopolímero obtido foi então processado em membranas pelo método de moldagem em solução. Para isso, a mucilagem foi solubilizada em água deionizada, homogeneizada e vertida em moldes de silicone. As soluções foram secas sob condições controladas de temperatura e ventilação até a formação de filmes uniformes, que foram posteriormente utilizados como matriz polimérica para incorporação da capsaicina.

Resultados e Discussões

A Figura 4 apresenta as biomembranas obtidas: mucilagem pura (A), mucilagem + MMT (B) e mucilagem + LAP (C).

A biomembrana de mucilagem pura (a) mostrou-se um pouco translúcida, homogênea e com superfície contínua, características típicas de filmes polissacarídicos [24]. Contudo, observou-se certa fragilidade mecânica, o que é consistente com relatos anteriores para biopolímeros não reforçados [23].

Na biomembrana contendo MMT (b), verificou-se aumento da opacidade e uma textura mais rígida, sugerindo a presença da argila dispersa na matriz. Estudos com biocompósitos poliméricos reforçados com montmorilonita demonstram que a dispersão das lamelas pode originar estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas, responsáveis pela melhora da resistência mecânica e da estabilidade térmica [21, 26]

Já a biomembrana com Laponita (c) apresentou aspecto mais uniforme e ligeiramente mais translúcido em comparação àquela com MMT. Esse resultado pode estar relacionado à elevada capacidade de dispersão coloidal da Laponita em meio aquoso, que favorece a interação com os grupos hidroxila e carboxila dos polissacarídeos da mucilagem, formando redes tridimensionais mais estáveis [25, 27]

De modo geral, a presença dos argilominerais modificou significativamente as propriedades estruturais das biomembranas, sendo a MMT responsável por um reforço mais evidente em termos de rigidez, enquanto a LAP promoveu maior homogeneidade e integração da matriz. Esse comportamento já foi relatado em biocompósitos baseados em amido e quitosana, nos quais as argilas lamelares conferiram aumento do módulo de elasticidade, redução da permeabilidade ao vapor d'água e incremento da estabilidade térmica [21, 28].

Além disso, estudos prévios com filmes de mucilagem de linhaça incorporados a cargas inorgânicas, como nanopartículas de TiO_2 , demonstraram melhorias nas propriedades de barreira e na funcionalidade óptica [20], evidenciando a capacidade da mucilagem de acomodar fases inorgânicas dispersas. Assim, a associação da mucilagem de linhaça com MMT ou LAP se mostra uma estratégia promissora para obtenção de biomembranas mais resistentes, menos solúveis em água e com perfil de liberação controlada mais sustentado. Tais características são altamente desejáveis em sistemas de liberação tópica, embalagens bioativas e formulações farmacotécnicas [22, 23].

Conclusão

A mucilagem mostrou-se adequada para a formação de biomembranas, embora apresente fragilidade quando utilizada de forma isolada. A incorporação de montmorilonita e Laponita modificou suas propriedades estruturais, resultando em maior rigidez (MMT) ou maior uniformidade da matriz (LAP). Esses resultados

indicam que a associação com argilominerais é uma estratégia favorável para o desenvolvimento de biomembranas mais resistentes e funcionais, com potencial aplicação em sistemas de liberação controlada e embalagens bioativas.

Referências

- [1] M.A. Hussain, A.I. Rana, M.T. Haseeb, G. Muhammad, L. Kiran, Citric acid crosslinked glucuronoxylans: a pH-sensitive polysaccharide material for responsive swelling-deswelling vs various biomimetic stimuli and zero-order drug release, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 55 (2020) 101470
- [2] G. Muhammad, M.A. Hussain, M. Amin, S.Z. Hussain, I. Hussain, S.N.A. Bukhari, M. Naeem-ul-Hassan, Glucuronoxylan-mediated silver nanoparticles: green synthesis, antimicrobial and wound healing applications, *RSC Adv.* 7 (2017)
- [3] CHUDLER, Eric H.; DONG, Willie K. The role of the basal ganglia in nociception and pain. *Pain*, v. 60, n. 1, p. 3-38, 1995.
- [4] MUNJULURI, Sreepadaarchana et al. Capsaicin and TRPV1 channels in the cardiovascular system: the role of inflammation. *Cells*, v. 11, n. 1, p. 18, 2021.
- [5] ZHANG, Wensen et al. The effects of capsaicin intake on weight loss among overweight and obese subjects: a systematic review and meta-analysis of randomised controlled trials. *British Journal of Nutrition*, v. 130, n. 9, p. 1645-1656, 2023.
- [6] PANCHAL, Sunil K.; BLISS, Edward; BROWN, Lindsay. Capsaicin in metabolic syndrome. *Nutrients*, v. 10, n. 5, p. 630, 2018.
- [7] DE CARO, Carmen et al. Analgesic and anti-inflammatory effects of perampanel in acute and chronic pain models in mice: interaction with the cannabinergic system. *Frontiers in Pharmacology*, v. 11, p. 620221, 2021.
- [8] LAKLOUK, Muhammad; BARANIDHARAN, Ganesan. Profile of the capsaicin 8% patch for the management of neuropathic pain associated with postherpetic neuralgia: safety, efficacy, and patient acceptability. Patient preference and adherence, p. 1913-1918, 2016.
- [9] TSHERING, Gyem; POSADZKI, Pawel; KONGKAEW, Chuenjid. Efficacy and safety of topical capsaicin in the treatment of osteoarthritis pain: A systematic review and meta-analysis. *Phytotherapy Research*, v. 38, n. 7, p. 3695-3705, 2024..

- [10] ILIE, Mihaela Adriana et al. Capsaicin: Physicochemical properties, cutaneous reactions and potential applications in painful and inflammatory conditions. *Experimental and therapeutic medicine*, v. 18, n. 2, p. 916-925, 2019.
- [11] ARORA, Vipin; CAMPBELL, James N.; CHUNG, Man-Kyo. Fight fire with fire: Neurobiology of capsaicin-induced analgesia for chronic pain. *Pharmacology & therapeutics*, v. 220, p. 107743, 2021.
- [12] MOU, Joy et al. Efficacy of Qutenza®(capsaicin) 8% patch for neuropathic pain: a meta-analysis of the Qutenza Clinical Trials Database. *PAIN®*, v. 154, n. 9, p. 1632-1639, 2013.
- [13] ANAND, Praveen; BLEY, Keith. Topical capsaicin for pain management: therapeutic potential and mechanisms of action of the new high-concentration capsaicin 8% patch. *British journal of anaesthesia*, v. 107, n. 4, p. 490-502, 2011.
- [14] WALLACE, Mark; PAPPAGALLO, Marco. Qutenza®: a capsaicin 8% patch for the management of postherpetic neuralgia. *Expert review of neurotherapeutics*, v. 11, n. 1, p. 15-27, 2011.
- [15] SHAH, Priyanka A. et al. Exploring the potential of deep eutectic solvents in pharmaceuticals: Challenges and opportunities. *Journal of Molecular Liquids*, v. 390, p. 123171, 2023.
- [16] Herpeszosterbr.com.br, 2023. Disponível em: <https://www.herpeszosterbr.com.br/>. Acesso em 02 de dezembro de 2023.
- [17] Capanema, Nádia S.V. et al. Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications. *InternaBiological Macromolecules*, v. 106, p. 1218–1234, 2018.
- [18] MIART, Fabien et al. Cytological approaches combined with chemical analysis reveals the layered nature of flax mucilage. *Frontiers in Plant Science*, v. 10, p. 684, 2019.
- [19] HASEEB, Muhammad Tahir et al. Evaluation of superabsorbent linseed-polysaccharides as a novel stimuli-responsive oral sustained release drug delivery system. *Drug development and industrial pharmacy*, v. 43, n. 3, p. 409-420, 2017.
- [20] AKHILA, Konala et al. UV-blocking biodegradable film based on flaxseed mucilage/pectin impregnated with titanium dioxide and calcium chloride for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 239, p. 124335, 2023..
- [21] BANGAR, Sneha Punia et al. Recent functionality developments in Montmorillonite as a nanofiller in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, v. 140, p. 104148, 2023.

- [22] HAILU, Genet Tewelde; LEMESSA, Fekadu; ALEMEA, Melakuu Tesfaye. Development and characterization of flaxseed mucilage and elastin/collagen biofilms. *Heliyon*, v. 10, n. 15, 2024.
- [23] LÓPEZ-DÍAZ, A. S.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L. Mucilage-based films for food applications. *Food Reviews International*, v. 39, n. 9, p. 6677-6706, 2023.
- [24] DE PAIVA, Pablo Henrique Eduardo Nazario et al. Film production with flaxseed mucilage and polyvinyl alcohol mixtures and evaluation of their properties. *Journal of Food Science and Technology*, v. 58, n. 8, p. 3030-3038, 2021.
- [25] PINEDA-ÁLVAREZ, Ramón Andrés et al. Laponite Composites: In Situ Films Forming as a Possible Healing Agent. *Pharmaceutics*, v. 15, n. 6, p. 1634, 2023.
- [26] SIDDIQUI, Shahida Anusha et al. Recent advances in reinforced bioplastics for food packaging—A critical review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 263, p. 130399, 2024.
- [27] STEALEY, Samuel T.; GAHARWAR, Akhilesh K.; ZUSTIAK, Silviya Petrova. Laponite-based nanocomposite hydrogels for drug delivery applications. *Pharmaceutics*, v. 16, n. 6, p. 821, 2023.
- [28] TRIGUEIRO, Pollyana et al. Clay minerals and biopolymers in film design: overview of properties and applications. *Minerals*, v. 14, n. 6, p. 613, 2024.

Anexos



Figura 1 – (a) sementes de linhaça dourada; (b) molde de silicone.



Figura 2 – Mucilagem.



Figura 3 – (a) precipitação do polissacarídeo; (b) polissacarídeo



Figura 4 – (a) biomembrana de linhaça dourada pura; (b) biomembrana com MMT; (c) biomembrana com Laponita.

CÓDIGO: ET0995

AUTOR: JÚLIA ELLEN DE LIMA NUNES

COAUTOR: CIRIO MAGDIEL VIEIRA DE ANDRADE

ORIENTADOR: MARCOS ANTONIO LEITE DO NASCIMENTO

TÍTULO: ANÁLISE DA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS VALORES CIENTÍFICO E DO RISCO DE DEGRADAÇÃO DE POTENCIAIS GEOSSÍTIOS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE

Resumo

Este trabalho analisou gráficos de 175 potenciais geossítios do Patrimônio Geológico do estado do Rio Grande do Norte, usando a metodologia de Brilha (2016) para identificar os valores científicos e riscos de degradação desses lugares. Os resultados destacaram as calcissilicáticas da Mina Brejuí e o Basalto do Vale Vulcânico como locais de maior relevância científica, enquanto arenitos do Mirante do Canto e o Granito de Cerro Corá obtiveram menor pontuação. Quanto ao risco de degradação, os Filitos e Xistos da Barragem de Cruzeta e as Falésias da Via Costeira de Natal apresentaram maior vulnerabilidade, em contraste com o Quartzito do Xiquexique e o Metatonalito do Açude Itans, que mostraram menor risco de degradação. A pesquisa reforça a importância da geoconservação como ferramenta estratégica para preservação, valorização e uso sustentável do patrimônio geológico potiguar.

Palavras-chave: Patrimônio Geológico; Inventário; Quantificação; Análise; Geoconservação

TITLE: ANALYSIS OF THE QUANTITATIVE ASSESSMENT OF THE SCIENTIFIC VALUE AND DEGRADATION RISK OF POTENTIAL GEOSITES IN THE STATE OF RIO GRANDE DO NORTE

Abstract

This study analyzed graphs of 175 potential geosites from the Geological Heritage of Rio Grande do Norte, applying Brilha (2016) methodology to assess their scientific value and degradation risk. The results highlighted the calc-silicate rocks of the Brejuí Mine and the Basalt of the Volcanic Valley as sites of highest scientific relevance, while the sandstones of the Mirante do Canto and the Cerro Corá Granite obtained the lowest scores. Regarding degradation risk, the phyllites and schists of the Cruzeta Dam and the cliffs of Natal's Via Costeira showed greater vulnerability, whereas the Xiquexique Quartzite and the Metatonalite of the Itans Reservoir exhibited lower degradation risk. This research reinforces the importance of geoconservation as a strategic tool for the preservation, appreciation, and sustainable use of the geological heritage of Rio Grande do Norte.

Keywords: Geological Heritage; Inventory; Quantification; Analysis; Geoconservat

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

O estado do Rio Grande do Norte apresenta uma geodiversidade expressiva, caracterizada pela ampla variedade de minerais, rochas, formas de relevo, fósseis e outros elementos naturais. Diante dessa riqueza, surgem questionamentos relevantes: quais desses elementos possuem maior importância científica e educativa, quais locais se destacam como atrativos turísticos e, sobretudo, quais devem receber maior atenção em termos de preservação por estarem mais suscetíveis à degradação.

Segundo Brilha (2016), a avaliação quantitativa dos locais de interesse geológico (LIGs) constitui uma etapa fundamental em qualquer estratégia voltada ao estabelecimento de prioridades para a geoconservação. Nesse contexto, realizou-se uma análise dos valores científicos e do risco de degradação de 175 LIGs integrantes do Inventário Geológico do Rio Grande do Norte, a fim de identificar aqueles com maior e menor relevância científica, bem como os mais vulneráveis à deterioração.

1.2 Justificativa

A avaliação quantitativa dos potenciais geossítios do Rio Grande do Norte justifica-se pela necessidade de estabelecer critérios objetivos para a valorização e preservação do patrimônio geológico do estado. Considerando a expressiva geodiversidade da região, torna-se imprescindível identificar quais locais apresentam maior relevância científica, bem como aqueles mais suscetíveis à degradação. Nesse sentido, a aplicação da metodologia de Brilha (2016) possibilita não apenas a hierarquização dos geossítios de acordo com seu valor científico, mas também a definição de prioridades em ações de geoconservação. Além disso, os resultados obtidos servem como subsídio para estratégias educativas, turísticas e de gestão ambiental, reforçando a importância de políticas públicas voltadas à preservação do patrimônio natural.

Metodologia

2. METODOLOGIA

O presente trabalho é continuação da bolsa de Iniciação Científica PIB 20898-2023, com nome de “Quantificação de Potenciais Geossítios Para Identificação dos Valores Científico, Educativo, Turístico e do Risco de Degradação Associado ao Patrimônio Geológico no Rio Grande do Norte”. Nele, foi usado como principal referência o trabalho de Dias (2022), no qual foi feito a catalogação do inventário geológico do estado do Rio Grande do Norte e a metodologia utilizada por Brilha (2016) para avaliar e quantificar o inventário geológico.

Para a elaboração do trabalho foi utilizado, além das referências bibliográficas, o software Excel para elaboração de tabelas e gráficos com o banco de dados.

Segundo Brilha (2016), os métodos necessários para essa quantificação devem englobar informações sobre a geologia do território, definições claras dos objetivos do inventário e o envolvimento da comunidade das geociências. Em função disso, o mesmo modificou metodologias anteriores e adaptou-se a regiões com áreas de diferentes tamanhos e ambientes geológicos, criando assim os critérios que foram usados como base para análise deste trabalho. Assim, foi analisado a Ficha com a quantificação dos 175 potenciais geossítios.

A partir dos resultados obtidos nessas fichas, procedeu-se à elaboração de gráficos que permitiram uma melhor visualização dos dados. Por meio dessa representação, foi possível identificar de forma clara e objetiva os locais que apresentaram maior e menor destaque. Essa abordagem gráfica contribuiu para simplificar a análise, tornando os resultados mais acessíveis. Assim, observou-se com maior precisão os valores que diferenciam cada potencial geossítio estudado.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS

Os resultados da análise dos 175 LIGs que compõem o patrimônio geológico do Rio Grande do Norte evidenciaram uma ampla variação tanto nos valores científicos quanto nos níveis de risco de degradação.

3.1 Valor Científico

Para a análise do Valor Científico foram usados os critérios de (I) Representatividade, (II) Localidade Chave, (III) Conhecimento Científico, (IV) Integridade, (V) Diversidade Geológica, (VI) Raridade e (VII) Limitações de Uso. Entre os seis maiores valores científicos identificados (Gráfico 1), destacaram-se as calcissilicáticas da Mina Brejuí e o Basalto do Vale Vulcânico, ambos geossítios do Seridó Geoparque Mundial da UNESCO. Esses locais obtiveram o mesmo valor final de 340 pontos, resultado da elevada importância científica que apresentam.

As calcissilicáticas da Mina Brejuí estão associadas à principal mina de scheelita da América do Sul e constituem um exemplo clássico do potencial mineral do Seridó, possuindo relevância em escala internacional. Os principais interesses científicos deste geossítio concentram-se nas áreas de mineralogia, petrologia e mineira.

Por sua vez, o Basalto do Vale Vulcânico também apresenta importância internacional, destacando-se principalmente pelos valores petrológicos e vulcânicos.

Ambos geossítios apresentaram valor máximo nos critérios de representatividade, raridade, diversidade geológica, integridade e conhecimento científico (Gráfico 2).

Com base nos critérios estabelecidos por Brilha (2016), verificou-se que os Arenitos do Mirante do Canto e o Granito do Cruzeiro de Cerro Corá (Gráfico 4) apresentam menor valor científico. Isso ocorre porque esses potenciais geossítios ficaram com valores baixos em todos os critérios.

Ainda que o Granito do Cruzeiro de Cerro Corá esteja inserido no Seridó Geoparque Mundial da UNESCO, seu interesse científico é mais restrito, destacando-se principalmente em âmbito regional.

3.2 Risco de Degradação

Na avaliação do risco de degradação, foram considerados os seguintes critérios: (I) Deterioração dos Elementos Geológicos, (II) Proximidade de Áreas com Potencial para Causar Degradação, (III) Proteção Legal, (IV) Acessibilidade e (V) Densidade Populacional. Com base nesses parâmetros, observou-se que, entre os seis maiores destaques, cinco apresentaram o mesmo valor de risco de degradação, sendo eles: Filitos e Xistos na Barragem de Cruzeta, Falésias da Via Costeira de Natal, Arenito em Ceará-Mirim, Paleocascalheira da RN-233 e Beachrocks da Praia de Areia Preta (Gráfico 5).

Esses LIGs obtiveram a mesma pontuação máxima em todos os critérios (Gráfico 6), exceto no de densidade populacional, uma vez que estão situados em municípios com menos de 100 habitantes/km². O resultado observado está relacionado principalmente às características litológicas, que conferem maior suscetibilidade à deterioração, à

proximidade com áreas/atividades capazes de causar degradação e à ausência de qualquer tipo de proteção legal.

No que se refere aos potenciais geossítios com menor risco de degradação, destacam-se o Quartzito do Xiquexique e o Metatonalito do Açude Itans (Gráfico 7). Ambos apresentam baixa suscetibilidade à deterioração dos elementos geológicos, não se encontram próximos a áreas com potencial de causar impactos negativos e estão situados em municípios com densidade populacional inferior a 100 habitantes/km².

4. DISCUSSÕES

A análise dos 175 potenciais geossítios do Rio Grande do Norte evidenciou contrastes significativos entre os valores científicos e os riscos de degradação. Enquanto alguns locais, como as calcissilicáticas da Mina Brejuí e o Basalto do Vale Vulcânico, alcançaram elevada pontuação científica devido à sua representatividade e importância internacional, outros, como os arenitos do Mirante do Canto e o Granito de Cerro Corá, apresentaram valores mais modestos, restritos a interesses regionais.

No risco de degradação, os resultados demonstraram que a vulnerabilidade de determinados geossítios está associada a fatores como características litológicas, proximidade a atividades antrópicas e ausência de proteção legal. Esse cenário reforça a necessidade de medidas de geoconservação direcionadas, especialmente em áreas com maiores atividades que podem causar a deterioração desses lugares. Por outro lado, locais como o Quartzito do Xiquexique e o Metatonalito do Açude Itans mostraram menor suscetibilidade, evidenciando contextos de maior estabilidade e menor ameaça.

Essas diferenças revelam a complexidade da gestão do patrimônio geológico, que exige não apenas uma avaliação científica rigorosa, mas também a integração com aspectos sociais, econômicos e ambientais. Assim, a quantificação realizada neste trabalho se apresenta como uma ferramenta estratégica para orientar tomadas de decisão e fomentar o uso sustentável do patrimônio geológico do estado.

Conclusão

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos confirmam a relevância da aplicação de métodos quantitativos na avaliação do patrimônio geológico, permitindo identificar os geossítios de maior valor científico e aqueles mais ameaçados pela degradação. Destacaram-se, em especial, os

geossítios associados ao Seridó Geoparque Mundial da UNESCO, que reafirmam a importância internacional da região para as geociências.

Ao mesmo tempo, ficou evidente a necessidade de intensificar ações de geoconservação, sobretudo em locais com alto risco de degradação e ausência de medidas legais de proteção. A sistematização dos dados, aliada à representação gráfica, contribuiu para tornar os resultados mais acessíveis e de fácil interpretação, podendo possibilitar seu uso em diferentes esferas — científica, educativa, turística e de gestão.

Dessa forma, este estudo reforça o papel estratégico da geoconservação para alguns potenciais geossítios do Patrimônio Geológico do estado do Rio Grande do Norte e destaca a importância de iniciativas que promovam não apenas a preservação, mas também a valorização e divulgação desse patrimônio como recurso científico, cultural e socioeconômico.

Referências

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRILHA, José. Inventory and quantitative assessment of geosites and geodiversity sites: a review. *Geoheritage*, v. 8, n. 2, p. 119-134, 2016.

DE OLIVEIRA, Robson Rafael; DO NASCIMENTO, Marcos Antonio Leite. Mapa geológico simplificado do estado do Rio Grande do Norte: representação cartográfica de elementos geológicos para divulgação das Geociências. *Terra Didática*, v. 15, p. e019003-e019003, 2019.

DIAS, Marília Cristina Santos Souza. Inventário do patrimônio geológico do estado do Rio Grande do Norte, NE do Brasil. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GARCIA, Maria da Glória Motta et al. O inventário do patrimônio geológico do Estado de São Paulo, Brasil: bases metodológicas, resultados e perspectivas. *Geoheritage*, v. 10, p. 239-258, 2018.

Anexos



Gráfico 1: Lugares de Interesse Geológico com maior valor científico. Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 2: Lugares de Interesse Geológico que tiveram destaque no valor científico.
Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 3: Lugares de Interesse Geológico com menor valor científico. Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 4: Lugares de Interesse Geológico que tiveram menor pontuação no valor científico. Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 5: Lugares de Interesse Geológico com maior risco de degradação. Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 6: Lugares de Interesse Geológico com destaque no risco de degradação. Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 7: Lugares de Interesse Geológico com menor risco de degradação. Fonte: a Autora, 2025.



Gráfico 8: Lugares de Interesse Geológico com menor risco de degradação. Fonte: a Autora, 2025.

CÓDIGO: ET1028

AUTOR: GEOMACY JUNIO DE LIMA ALVES

ORIENTADOR: MATHEUS GAMINO GOMES

TÍTULO: Estudo de efeitos dinâmicos de spin em nanoestruturas híbridas magnéticas.

Resumo

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos com propriedades físicas notáveis, incluindo magnetismo e efeitos termoeétricos, associados à conversão de energia elétrica em calor ou vice-versa. Com os avanços da spintrônica, o estudo do transporte de spin tem se destacado pelo potencial de soluções energeticamente sustentáveis. Nesse contexto, ligas de Heusler de Co_2FeAl (CFA) surgem como candidatas promissoras para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos eficientes. Neste trabalho, foram produzidos dois conjuntos de amostras para investigar como as propriedades termoeétricas e estruturais dependem da temperatura de deposição. Bicamadas de CFA/W foram crescidas por magnetron sputtering sobre substratos de silício (111) a 400 °C e 500 °C. A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), enquanto a eficiência termoeétrica foi avaliada pelo efeito Seebeck de spin (*Spin Seebeck Effect*, SSE). Nesse efeito, a amostra é submetida a um gradiente de temperatura perpendicular a um campo magnético aplicado, resultando em uma diferença de potencial ortogonal, devido à conversão da corrente de spin em corrente de carga na camada de tungstênio (W). Os resultados experimentais indicam que a eficiência do SSE é fortemente dependente da temperatura de deposição das ligas de Heusler à base de CFA.

Palavras-chave: Spintrônica, Ligas de Heusler, Nanoestruturas, Filmes Finos.

TITLE: Study of dynamic spin effects in magnetic hybrid nanostructures.

Abstract

Heusler alloys are intermetallic compounds with remarkable physical properties, including magnetism and thermoelectric effects, associated with the conversion of electrical energy into heat or vice versa. With advances in spintronics, the study of spin transport phenomena has gained prominence due to its potential for sustainable energy solutions. In this context, Co_2FeAl (CFA) Heusler alloys emerge as promising candidates for the development of efficient spintronic devices. In this work, two sets of samples were produced to investigate how thermoelectric and structural properties depend on deposition temperature. CFA/W bilayers were grown by magnetron

sputtering on silicon (111) substrates at 400 °C and 500 °C. Structural analysis was carried out by X-ray diffraction (XRD), while thermoelectric efficiency was evaluated using the spin Seebeck effect (SSE). In this effect, the sample is subjected to a temperature gradient perpendicular to an applied magnetic field, resulting in a transverse potential difference due to the conversion of spin current into charge current in the tungsten (W) layer. The experimental results indicate that SSE efficiency is strongly dependent on the deposition temperature of CFA-based Heusler alloy samples.

Keywords: Spintronic, Heusler Alloy, Nanostructures, Thin Films.

Introdução

O avanço da spintrônica e das tecnologias de conversão energética tem impulsionado o estudo de heteroestruturas magnéticas em escala nanométrica, nas quais efeitos de transporte dependentes do spin podem ser explorados de forma controlada. As ligas de Heusler, em particular as baseadas em Co_2FeAl , destacam-se por sua elevada polarização de spin, boa estabilidade térmica e versatilidade na engenharia de interfaces. A deposição dessas ligas sobre camadas de tungstênio (W) e substratos de silício (111) oferece uma plataforma atrativa para investigar fenômenos como o efeito spin Seebeck, que converte gradientes térmicos em correntes de spin, com potencial aplicação em dispositivos de geração e detecção de sinais magnéticos sem perdas significativas de energia.

Neste projeto, foram preparadas bicamadas de $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{W}$ por deposição controlada em diferentes temperaturas, visando avaliar como as condições de crescimento influenciam a ordem cristalina, a textura preferencial e a qualidade das interfaces. Para caracterizar as propriedades estruturais, foram realizadas medidas de difratometria de raios X (DRX), possibilitando a identificação de fases, o grau de ordenamento e eventuais tensões de rede. As propriedades magnéticas foram investigadas por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), fornecendo informações sobre magnetização de saturação, coercividade e anisotropia magnética. Adicionalmente, foi empregado um sistema experimental desenvolvido em laboratório para medir o efeito spin Seebeck, permitindo avaliar a resposta termoelétrica induzida por gradientes de temperatura controlados.

A integração dessas análises busca estabelecer correlações entre estrutura cristalina, comportamento magnético e desempenho na conversão termoelétrica mediada pelo spin. O estudo oferece subsídios relevantes para a compreensão dos mecanismos físicos envolvidos e para a otimização de heteroestruturas baseadas em ligas de Heusler, com vistas ao desenvolvimento de novos dispositivos spintrônicos e termoelétricos de alta eficiência.

Metodologia

1. Preparação das Nanoestruturas

As bicamadas de CoFeAl (CFA) e tungstênio (W) foram depositadas a duas temperaturas distintas, 400 °C e 500 °C, sobre substratos de Si(111). Os filmes produzidos consistem em uma camada de CFA com espessura de 53 nm, recoberta por uma camada de 2 nm de tungstênio, um metal não magnético. O processo de deposição foi realizado sob condições controladas: a pressão de base do sistema foi mantida em $7,8 \times 10^{-8}$ Torr, enquanto a pressão de deposição foi fixada em 3×10^{-3} Torr, com um fluxo constante de argônio de 14 sccm. Para a deposição da camada de CFA, utilizou-se uma corrente de 200 mA. Os mesmos parâmetros de pressão e fluxo de gás foram empregados na deposição do tungstênio, com exceção da corrente, que foi ajustada para 140 mA, resultando em uma taxa de deposição de 0,53 nm/s. Durante todo o procedimento de fabricação das amostras, um campo magnético constante de 1 kOe foi aplicado perpendicularmente ao eixo principal do substrato, assegurando uma orientação magnética controlada durante o crescimento das camadas.

2. Caracterização Estrutural

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que explora a interação de raios-X com os elétrons dos átomos em um material, gerando um padrão de difração a partir do espalhamento coerente dos raios-X. Para que ocorra difração, o comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material, geralmente na ordem de angstroms. A DRX é capaz de fornecer informações estruturais detalhadas, como composição química, estrutura cristalina, tamanho dos cristalitos, orientação preferida e espessura das camadas.

Multicamadas são estruturas formadas pela deposição alternada de diferentes materiais sobre um substrato. A DRX intensifica feixes espalhados na mesma direção devido à interferência construtiva. A análise cristalográfica se baseia na Lei de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$), que relaciona a distância entre os planos cristalinos (d), o ângulo de difração (θ) e o comprimento de onda da radiação (λ). Difratogramas são gráficos que apresentam o ângulo 2θ e a intensidade dos picos difratados.

No estudo mencionado, amostras de foram medidas em baixos (2° a 8°) e altos ângulos (20° a 90°). A análise por DRX permite inferir sobre a orientação cristalina e o caráter estrutural das amostras a partir dos picos gerados pela interferência construtiva dos elétrons espalhados.

3. Caracterização Magnética

Para a caracterização magnética foi empregado a técnica de Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV). Tal técnica caracteriza-se por sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento. O princípio de funcionamento se baseia na indução eletromagnética, isto é, a amostra é colocada em um campo magnético e presa a um suporte que vibra com frequência determinada. Quando a amostra está magnetizada e começa a oscilar, o campo magnético que ela gera também oscila, induzindo um sinal elétrico em bobinas posicionadas próximas. Esse sinal é proporcional ao momento magnético da amostra e, depois de

calibrado, permite medir sua magnetização com precisão. Variando o campo aplicado enquanto o MAV registra a resposta, é possível traçar curvas completas de magnetização e identificar características importantes do material, como magnetização de saturação, remanência e coercividade.

4. Medidas Termomagnéticas

Para a caracterização dos efeitos Seebeck de spin (*Spin Seebeck Effect*, SSE), utilizou-se um sistema experimental desenvolvido no próprio laboratório. O aparato consiste em uma fonte de calor baseada em um módulo Peltier, alimentado por uma fonte de corrente, responsável por gerar um gradiente de temperatura perpendicular ao plano da amostra. O dissipador térmico é formado por um bloco de cobre, entre o qual o filme é posicionado juntamente com a fonte de calor, garantindo uma boa extração de calor. A condutividade térmica do conjunto foi aprimorada com o uso de pasta térmica, enquanto os contatos elétricos foram realizados com cola de prata, assegurando baixa resistência de contato.

O campo magnético necessário para as medições foi aplicado no plano da amostra por meio de uma bobina geradora de campo, cuja intensidade foi monitorada com um gaussímetro. A voltagem termoelétrica foi registrada ao longo da direção y utilizando um nanovoltímetro de alta sensibilidade. Para permitir medições angulares, todo o sistema (fonte e dissipador de calor) foi acoplado a um motor de passo, possibilitando a rotação controlada da amostra e a coleta de dados para diferentes ângulos do campo aplicado.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos para as amostras depositadas a 400°C e 500°C revelaram diferenças significativas em suas propriedades estruturais, magnéticas e termoelétricas, permitindo uma confirmação inequívoca da ocorrência do Efeito Spin Seebeck (SSE) nestas heteroestruturas. A análise por difração de raios-X (DRX) mostrou que a amostra de 500°C apresenta uma estrutura cristalina notavelmente mais ordenada, com picos de difração significativamente mais intensos e estreitos em comparação com a de 400°C. Esta melhoria na cristalinidade, indicando maior grau de ordenamento atômico e redução de defeitos estruturais, provê a base estrutural essencial para o eficiente transporte de spin necessário para o SSE.

As medidas de magnetização realizadas por MAV demonstraram que ambas as amostras exibem comportamento magnético do tipo "macio", porém com características distintas que corroboram a presença do SSE. A amostra de 500°C apresentou valores de coercividade menores (~200 Oe) em relação à de 400°C (~250 Oe), além de uma curva de histerese mais estreita e uma transição mais suave para a saturação magnética. Estas propriedades magnéticas otimizadas são cruciais para o SSE, pois permitem a fácil reorientação da magnetização sob campos magnéticos aplicados, facilitando assim a modulação do fluxo de spins.

Os experimentos termoelétricos forneceram a evidência direta e inequívoca da ocorrência do SSE através de múltiplas assinaturas características: (1) a variação não linear da tensão termoelétrica (V) em função do campo magnético aplicado (H), com comportamento simétrico durante a varredura do campo; (2) a marcante dependência angular da resposta termoelétrica, onde a amplitude de V variou drasticamente com o ângulo θ entre o campo magnético e o eixo preferencial da amostra; e (3) a significativa amplificação do sinal na amostra de 500°C, que apresentou amplitude aproximadamente 50% maior ($\pm 1.0 \mu\text{V}$) em comparação com a de 400°C ($\pm 0.6 \mu\text{V}$).

Conclusão

Este trabalho investigou os efeitos dinâmicos de spin em nanoestruturas híbridas magnéticas de CFA/W, demonstrando que a temperatura de deposição (400°C vs. 500°C) influencia decisivamente suas propriedades. A amostra depositada a 500°C exibiu estrutura cristalina mais ordenada (confirmada por DRX), comportamento magnético otimizado com menor coercividade (~ 200 Oe) e resposta termoelétrica significativamente amplificada ($\pm 1,0 \mu\text{V}$), comprovando a eficiência superior do Efeito Seebeck de Spin (SSE). Esses resultados destacam o papel crucial das condições de síntese na obtenção de nanoestruturas magnéticas com propriedades otimizadas para aplicações em spintrônica e conversão termoelétrica. Os resultados obtidos abrem perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos energeticamente eficientes, alinhados com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), particularmente no que se refere à inovação tecnológica e industrialização sustentável (ODS 9). Futuros trabalhos poderão explorar a engenharia de interfaces em multicamadas mais complexas, bem como a integração dessas estruturas em dispositivos spintrônicos funcionais.

Referências

- [1] Webster, P. J., Ziebeck, K. R. A., Town, S. L., & Peak, M. S. (1984). Magnetic order and phase transformation in NiMnGa Heusler alloys. *Philosophical Magazine B*, 49(3), 295-310.
- [2] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1-50.
- [3] 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, 25 out. 2016.
- [4] HAN, Z. D. et al. Large magnetic entropy changes in the Ni_{45.4}Mn_{41.5}In_{13.1} ferromagnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 18, p. 182507, 31 out. 2006.

- [5] Husain, Sajid and Kumar, Abhishek and Kumar, Prabhat and Kumar, Ankit and Barwal, Vineet and Behera, Nilamani and Choudhary, Sudhanshu and Svedlindh, Peter and Chaudhary, Sujeet. Spin pumping in the Heusler alloy $\text{Co}_2\text{FeAl} / \text{MoS}_2$ heterostructure: Ferromagnetic resonance experiment and theory. Phys. Rev. B, v. 98, n. 8, p. 180404, nov. 2018.
- [6] Leiva, L., Granville, S., Zhang, Y., Dushenko, S., Shigematsu, E., Shinjo, T., Ohshima, R., Ando, Y., and Shiraishi, M. (2021). Giant spin Hall angle in the Heusler alloy Weyl ferromagnet Co_2MnGa . Phys. Rev. B, 103(4), L041114. American Physical Society
- [7] Marcus Vinicius Lopes, et al. “Modulating the Spin Seebeck Effect in Co_2FeAl Heusler Alloy for Sensor Applications.” Sensors, vol. 20, no. 5, 3 Mar. 2020, pp. 1387–1387.
- [8] Yan-qing Zhang, Hua-rui Fu, Niu-yi Sun, Wen-ru Che, Ding, Juan Qin, Cai-yin You, Rong Shan, Zhen-gang Zhu, Spin Hall magnetoresistance in an ultrathin Co_2FeAl system. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 411, 2016, p. 103-107.
- [9] Barthel, T., Walther, D., Behler, K., & Waske, A. (2019). Tailoring the magnetocaloric effect in Heusler alloys: A review. Journal of Alloys and Compounds, 792, 937-949.
- [10] Barthel, T., Walther, D., Behler, K., & Waske, A. (2019). Tailoring the magnetocaloric effect in Heusler alloys: A review. Journal of Alloys and Compounds, 792, 937-949.
- [11] Técnicas de Magnetometria, Luiz C. Sampaio, Flavio Garcia, Geraldo R. C. Cernicchiaro e Armando Y. Takeuchi Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas / CNPq, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000
- [12] Lopes, M. V. et al. Modulating the Spin Seebeck Effect in Co_2FeAl Heusler Alloy for Sensor Applications. Sensors 20, 1387 (2020).

Anexos



Figura 1. Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (Ref. S.Foner).



Figura 2: Medida de Difratorômetro de Raios-X de 10° até 90° das amostras de CFAW de 400°C e 500°C.



Figura 3: Medidas de Magnetômetro de Amostra Vibrante nas amostras de CFAW de 400°C e 500°C.



Figura 4: Medidas Termomagnéticas das amostras de 400°C e 500°C.

CÓDIGO: ET1033

AUTOR: JESSICA LETICIA FERREIRA CAMARA DOS SANTOS

ORIENTADOR: FARINALDO DA SILVA QUEIROZ

TÍTULO: Evidências de Matéria Escura

Resumo

A matéria escura representa cerca de 27% de toda a energia e massa do universo, e só conseguimos perceber ela pelos efeitos gravitacionais que causa. Nesse trabalho faço um apanhado das principais evidências que temos até agora, como as curvas de rotação das galáxias, o deslocamento de massa no Bullet Cluster e como a massa está distribuída no centro da Via Láctea. Além disso discuto sobre métodos de detecção direta e indireta, produção em colisores e restrições vindas da cosmologia, tentando mostrar as bases físicas, as limitações e alguns resultados mais recentes. Mesmo sem uma detecção definitiva, os avanços nos instrumentos e nas observações já cortaram bastante o espaço de parâmetros para candidatos como WIMPs e áxions. No fim, a ideia é mostrar que juntar as abordagens experimentais e cosmológicas é fundamental para tentar desvendar o que é a matéria escura

Palavras-chave: matéria escura, detecção direta, cosmologia, astroparticulas.

TITLE: Dark matter evidences

Abstract

Dark matter makes up about 27% of the universe's mass-energy content, and we can only detect it through its gravitational effects. In this work I present an overview of the main observational evidences, like galaxy rotation curves, mass displacement in the Bullet Cluster, and how mass is distributed in

the Galactic Center. Furthermore is discussed about direct and indirect detection methods, collider production, and cosmological constraints, pointing out their physical basis, limitations, and some recent experimental results. Even without a conclusive detection, improvements in instruments and observations have already cut down a lot of the parameter space for candidates like WIMPs and axions. In the end, the idea is to show that combining experimental and cosmological approaches is essential to figure out the nature of dark matter.

Keywords: dark matter, direct detection, cosmology, astroparticles.

Introdução

Se não conseguimos ver a matéria escura, como sabemos que ela existe? A natureza da matéria já foi discutida por muito tempo. Em várias épocas, se pensou na possibilidade de existir algum tipo de matéria que não conseguimos perceber, seja por ser muito pequena, estar muito longe ou até mesmo por ser invisível. Envolvendo o contexto da Grécia Antiga, Leucipo e Demócrito já falavam do átomo como o bloco fundamental de tudo. Aristóteles, por outro lado, acreditava num modelo onde a Terra ficava no centro do universo. Muito tempo depois, Lord Kelvin foi um dos primeiros a tentar estimar quanta matéria escura teria na Via Láctea. Ele achava que seria mais ou menos igual à quantidade de matéria visível, o que não é verdadeiro. No modelo cosmológico CDM (Lambda Cold Dark Matter), a matéria escura fria é essencial para explicar a formação das grandes estruturas do universo. Sem ela, as flutuações de densidade observadas no fundo cósmico de micro-ondas não teriam crescido o suficiente para formar galáxias e aglomerados no tempo disponível desde o Big Bang. Existem algumas pistas fortes da presença de matéria escura. Uma delas são as curvas de rotação das galáxias. Essas curvas costumam ficar estáveis mesmo em distâncias grandes do centro da galáxia. Para isso acontecer, precisa ter mais massa do que nota-se, uma massa “invisível” que mantém as estrelas nas órbitas, evitando que elas sejam arremessadas para o espaço pela gravidade newtoniana. Esse é

um dos argumen-
tos mais simples e diretos para dizer que existem halos de matéria escura ao redor das galáxias.

Considerando o caso do Bullet Cluster, a maior parte da massa bariônica está no gás quente, que obser-
vamos pelos raios X. Esse gás fica espalhado no meio intergaláctico e não concentrado nas galáxias. Já as
galáxias passam praticamente sem interagir umas com as outras. Quando medimos a massa total usando lentes
gravitacionais fracas, vemos que ela não está onde está o gás, mas sim onde estão as galáxias. Isso indica que
a maior parte da massa não é bariônica.
A matéria escura interage gravitacionalmente com a matéria comum, mas não com as outras forças. Du-
rante a colisão dos aglomerados, o gás quente sofre colisões e fica pra trás, enquanto as galáxias e a matéria
escura seguem em frente. A lente gravitacional mostra que a massa acompanha as galáxias, e não o gás. Isso
reforça a ideia de que boa parte da massa do universo é composta por matéria escura.

Metodologia

Ao longo da pesquisa, mergulhei no estudo da matéria escura por meio de livros, artigos científicos e apresentações especializadas. Esse processo me permitiu compreender melhor os principais conceitos envolvidos, como as evidências observacionais que sustentam sua existência e os métodos utilizados para tentar detectá-la. Aprendi sobre as abordagens de detecção direta, que buscam sinais da interação da matéria escura com detectores em laboratório, e também sobre a detecção indireta, que analisa possíveis produtos da aniquilação ou decaimento dessas partículas no espaço.

Além disso, tive contato com os equipamentos utilizados nesses experimentos, como câmaras criogênicas, detectores de cintilação e telescópios voltados para raios gama

Resultados e Discussões

Apesar dos avanços na física e na cosmologia, a matéria escura ainda não foi detectada diretamente. Nenhum experimento conseguiu observar suas partículas de forma conclusiva. No entanto, há evidências muito fortes que sustentam sua existência. A análise da curva de rotação das galáxias mostra que há mais massa do que aquela visível, pois as estrelas nas regiões externas giram mais rápido do que o esperado. Além

disso, o estudo da radiação cósmica de fundo (CMB) revela padrões que só podem ser explicados com a presença de matéria escura influenciando a formação das estruturas do universo. A observação de aglomerados de galáxias (clusters) também reforça essa ideia, já que a massa total inferida por efeitos gravitacionais é muito maior do que a massa visível.

Conclusão

A pesquisa permitiu aprofundar o entendimento sobre a matéria escura, um dos maiores mistérios da física moderna. Embora sua detecção direta ainda não tenha sido alcançada, as evidências observacionais — como a curva de rotação das galáxias, a radiação cósmica de fundo (CMB) e a dinâmica dos aglomerados de galáxias — reforçam fortemente sua existência.

O estudo de artigos, livros e apresentações foi essencial para compreender os métodos de detecção direta e indireta, bem como os equipamentos utilizados nesses experimentos. Esse processo contribuiu para ampliar a visão sobre os desafios enfrentados na busca por partículas de matéria escura e sobre a importância da pesquisa nessa área para o avanço da cosmologia e da física de partículas.

Apesar das limitações atuais, os esforços contínuos e as novas tecnologias indicam que estamos cada vez mais próximos de desvendar a natureza da matéria escura. O tema permanece como uma fronteira científica promissora, com potencial para transformar nosso entendimento sobre o universo.

Referências

- Bertone, G., & Hooper, D. (2016). A History of Dark Matter. FERMILAB-PUB-16-157-A. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/1605.04909>.
- Arbey, A., & Mahmoudi, F. (2021). Dark Matter and the Early Universe: A Review. CERN-TH-2021-056. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/2104.11488>.
- Bertone, G., Hooper, D., & Silk, J. (2004). Particle Dark Matter: Evidence, Candidates and Constraints. FERMILAB-Pub-04/047-A. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/hep-ph/0404175>.
- Goudelis, A. (2023). Lectures on Dark Matter Physics. 30th VSOP School, Quy Nhon, Vietnam. Disponível em: <https://indico.in2p3.fr/event/32045/contributions/142221/attachments/86338/129862/DMLecturesVietnam.pdf>.
- Cirelli, M. (s.d.). Dark Matter. Disponível em: <https://arXiv:2406.01705v1>.

Thomson, Mark. Griffiths.

CÓDIGO: ET1050

AUTOR: JOSE PAULO MENEZES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Análise de fenômenos Termoelétricos em Substratos de ZrO_2 dopados com La_2O_3 para conversão termomagnéticas aprimoradas em heteroestruturas de $CoFeB$.

Resumo

Neste estudo, investigamos o Efeito Nernst Anômalo (ANE) como mecanismo eficiente de conversão de calor em eletricidade em nanoestruturas magnéticas, destacando seu potencial em recuperação energética e sensores. O ANE consiste na geração de uma tensão elétrica transversal quando um material ferromagnético é submetido a um gradiente térmico perpendicular à sua magnetização, sendo sua eficiência influenciada pelas propriedades do substrato onde o filme é depositado.

Foram utilizados substratos cerâmicos de ZrO_2 dopados com La_2O_3 , previamente sinterizados para maior estabilidade térmica e condutividade elétrica. Esses substratos apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, além de oferecerem interface adequada para filmes magnéticos finos.

Sobre eles, foi depositada a liga ferromagnética $CoFeB$ (CFB), composta por cobalto, ferro e boro, escolhida por suas propriedades magnéticas e aplicações em spintrônica. O objetivo foi avaliar como a condutividade térmica e a qualidade da interface substrato/filme afetam a tensão gerada pelo ANE.

Os resultados mostraram que a seleção adequada do substrato cerâmico aumenta significativamente a resposta termoelétrica, evidenciando que a engenharia de substratos é fator chave na otimização de dispositivos termoelétricos baseados em filmes finos magnéticos.

Palavras-chave: Spintronics, materiais cerâmicos, nanoestruturas ferromagnéticas.

TITLE: Analysis of Thermoelectric Phenomena in La_2O_3 -Doped ZrO_2 Substrates for Enhanced Thermomagnetic Conversion in CoFeB Heterostructures.

Abstract

In this study, we investigated the Anomalous Nernst Effect (ANE) as an efficient mechanism for converting heat into electricity in magnetic nanostructures, highlighting its potential for energy harvesting and sensor applications. The ANE consists of the generation of a transverse electric voltage when a ferromagnetic material is subjected to a thermal gradient perpendicular to its magnetization, with its efficiency influenced by the properties of the substrate on which the film is deposited.

Ceramic substrates of ZrO_2 doped with La_2O_3 were used, previously sintered to enhance thermal stability and electrical conductivity. These substrates exhibit good mechanical and thermal properties, in addition to providing a suitable interface for thin magnetic films.

On top of them, the ferromagnetic alloy CoFeB (CFB), composed of cobalt, iron, and boron, was deposited, chosen for its magnetic properties and applications in spintronics. The goal was to evaluate how the thermal conductivity and the quality of the substrate/film interface affect the voltage generated by the ANE.

The results showed that the proper selection of ceramic substrates significantly enhances the thermoelectric response, demonstrating that substrate engineering is a key factor in optimizing thermoelectric devices based on magnetic thin films.

Keywords: Spintronics, ceramic materials, ferromagnetic nanostructures.

Introdução

O interesse crescente por novas formas de conversão de energia reflete a busca por soluções sustentáveis no setor industrial. Tecnologias baseadas em fenômenos piezoelétricos, termoelétricos e termomagnéticos apresentam grande potencial para

futuras aplicações. Nesse cenário, o estudo de materiais multifuncionais surge como caminho promissor para o desenvolvimento de sistemas mais eficientes voltados à produção de energia limpa.

As perdas de energia térmica e vibracional em máquinas industriais, provenientes de diferentes fontes, podem ser aproveitadas para conversão energética. Contudo, essas máquinas frequentemente apresentam geometrias complexas, com superfícies curvas, o que exige o uso de materiais flexíveis e moldáveis para a integração eficaz de sensores. Nesse contexto, a fabricação de cerâmicas flexíveis em dimensões reduzidas desempenha papel fundamental na viabilização de aplicações práticas e no avanço de futuras tecnologias de conversão de energia.

Assim, a técnica de tape casting surge como uma abordagem promissora para a fabricação de substratos cerâmicos flexíveis, possibilitando a obtenção de filmes finos com boa uniformidade e controle de espessura. Nesse contexto, o óxido de lantânio (La_2O_3) se destaca como material alternativo por não conter metais tóxicos, como o chumbo, tornando-se ecologicamente viável para aplicações sustentáveis. Além disso, o La_2O_3 apresenta elevada constante dielétrica, boa estabilidade térmica e propriedades estruturais favoráveis, o que o torna um candidato atrativo para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais, como sensores, atuadores e conversores de energia em escala reduzida.

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material cerâmico versátil, amplamente reconhecido por sua elevada constante dielétrica e excelente estabilidade química, térmica e mecânica. Além disso, trata-se de um material seguro, sustentável e economicamente viável, com aplicações consolidadas em células a combustível, tratamento de água, processos fotocatalíticos e até em sistemas com propriedades antimicrobianas. Ambos os materiais cerâmicos, foram estudados e aplicados em diferentes métodos de fabricação para o aprimoramento de suas propriedades. No entanto, pesquisas envolvendo a combinação de ambos para fins de conversão de energia ainda estão em andamento, embora já demonstrem grande potencial.

A deposição de camadas nanométricas de filmes finos ferromagnéticas em cerâmicas ZrO_2 dopado com La_2O_3 , utilizando-os como substratos, expõe uma saída promissora para o aprimoramento a funcionalidades destes materiais. Assim o material escolhido ferromagnético (CFB) apresenta uma propriedade termelétrica interessante, podendo ser viável fabricar heteroestruturas capazes de responder tanto às características vibracionais associadas ao material cerâmico quanto às propriedades térmicas do filme fino ferromagnético.

O Efeito Nernst Anômalo (ANE) tem o potencial para geração de fontes de captação de energia. Este efeito é baseado na geração de um campo elétrico (EANE) quando um filme fino ferromagnético, com magnetização M , é submetido a um gradiente térmico (T) perpendicular ao plano do filme.

$$E_{ANE} = -C_{ANE}(\hat{M}T)Eq-1$$

Onde $CANE = \mu_0 M_s$ com μ_0 sendo o coeficiente de Nernst anômalo, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo e M_s a magnetização de saturação do material ferromagnético.

Metodologia

Difração de raios X

A técnica de difração de raios x é utilizada para realizar a identificação das redes cristalinas presentes em diversos materiais, incluindo os substratos cerâmicos estudados. As medições foram realizadas em um difratômetro MiniFlex II da Rigaku, obtendo-se difratogramas, nos quais são padrões de difração característicos das amostras analisadas. Utilizou-se uma fonte de radiação de cobre (Cu) com comprimento de onda ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Para a obtenção dos difratogramas, a faixa de varredura foi conduzida na faixa de ângulo 2θ , com uma variação de 20° a 80° .

Magnetron Sputtering

Os filmes finos utilizados nesta pesquisa foram depositados utilizando a técnica de magnetron sputtering, empregando um equipamento comercial do modelo Rapier/Orion da AJA international. Este sistema dispõe de uma câmara de deposição conectada a uma bomba de vácuo mecânica e uma bomba turbomolecular de alto vácuo, permitindo atingir uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr.

O Magnetron Sputtering é uma técnica versátil, adequada para deposição de materiais condutores e isolantes. Nesse processo, um alvo sólido composto do material de alta pureza desejada para o filme é submetido a um diferencial de potencial provocado por uma baixa pressão e pela presença de um gás inerte presente na câmara (geralmente argônio). Íons desse gás, acelerados pelo campo elétrico, colidem com a superfície do alvo, assim promovendo o desprendimento de átomos que, consequentemente, se depositam sobre o substrato, formando o filme fino nanométrico.

Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante modelo 7404 LakeShore, é utilizado para caracterização magnética das amostras. O princípio de funcionamento baseia-se na vibração controlada da amostra previamente magnetizada, no que induz uma variação no campo magnético detectada por bobina de captação, essa técnica permite obter a magnetização de uma amostra em função do campo magnético aplicado.

Termoelétrico

As medições termoelétricas referentes ao Efeito Nernst Anômalo (ANE) foram realizadas em dois sistemas caseiros distintos. No primeiro (Fig. 1a), o campo magnético externo foi gerado por um eletroímã alimentado por uma fonte bipolar Kepco. O gradiente térmico (∇T) foi obtido a partir de um módulo micro-Peltier, controlado por uma fonte de corrente, enquanto a temperatura do dissipador de calor foi monitorada por termopares. A tensão induzida foi medida com um nanovoltímetro Keithley (modelo 2182A), utilizando contatos de ouro espaçados em 11 mm.

No segundo sistema (Fig. 1b), a diferença de temperatura aplicada à amostra pôde atingir aproximadamente 60 K, controlada pela corrente em um aquecedor. Um resfriador de alta eficiência foi acoplado à extremidade fria, com aplicação de pasta térmica para otimizar a condução de calor. Os filmes finos foram intercalados entre blocos de cobre, também com pasta térmica, e a tensão termoelétrica foi registrada com um nanovoltímetro. O campo magnético foi aplicado no plano do filme por ímãs permanentes, com intensidade de 1,0 kOe, suficiente para garantir a saturação da magnetização.

Considerando simultaneamente o gradiente térmico, o campo magnético e a orientação dos contatos elétricos, foi possível obter a máxima tensão termoelétrica em função da diferença de temperatura. Para assegurar consistência entre os dois sistemas, os contatos elétricos foram realizados com cola de prata, mantendo-se a distância de 11 mm.

Figura 1: (a) Imagem representativa da medição termoelétrica. O módulo Peltier é responsável pelo gradiente térmico (∇T) aplicado perpendicularmente ao plano do filme. (b) Esquema experimental para medição do coeficiente térmico efetivo (C_{eff}). Este sistema nos permite alcançar altos gradientes térmicos ($\Delta T \approx 60$ K).

Processo de deposição e dopagem do ZrO_2 com La_2O_3

Para nosso estudo, produzimos substratos cerâmicas produzida pela técnica de tape casting com composição de $(ZrO_2)_{100\%-x}(La_2O_3)_x$ com $x=1$ e 2 denominadas como ZL1 e ZL2, respectivamente. A deposição dos filmes finos foi realizada utilizando a técnica de Magnetron Sputtering. Primeiramente, foi alcançado uma pressão base de 4,210-6torr na câmara. Para a deposição, a pressão de trabalho de Ar (argônio) foi de 3,010-3torr com um fluxo de 20 sccm (macromedidor de vazão de massa térmica). Esses parâmetros garantem um taxa de deposição de 0,89 Å/s para CoFeB (CFB), quando se considera uma potência DC de 40 W. Foram considerados filmes finos de CoFeB(60nm) depositados sobre substratos cerâmicos de ZrO_2 dopados com La_2O_3 .

Resultados e Discussões

Foi acessível concretizar a fabricação de substratos cerâmicos flexíveis de ZrO_2 dopada com La_2O_3 com CFB depositado na superfície, isso resultou em exemplares com uma resposta magnética boa, com densidade, maleabilidade e robustez mecânica pós sinterização, sendo adequada para sua manipulação.

A figura 2 apresenta as curvas de magnetização dos filmes finos de CFB depositados sobre os substratos cerâmicos. Os resultados mostram que o filme possui um comportamento magnético suave, independentemente do substrato utilizado. O campo coercitivo (H_c) é de aproximadamente 5,0 Oe para camada de CFB depositada sobre o substrato de ZL1, com aproximadamente um campo de saturação (H_s) de 400 Oe. Por outro lado, nota-se um pequeno aumento no H_c para 7,9 Oe no filme fino de CFB depositado sobre o substrato ZL2 o campo de saturação foi de aproximadamente 400 Oe. Muito semelhante ao ZL1, o substrato apresenta um comportamento isotrópico no caso se comporta de maneira igual em todas as direções.

Figura 2: Curvas de magnetização dos filmes finos de CFB depositados sobre substratos cerâmicos de ZrO_2 dopado com La_2O_3 .

Foi realizado caracterizações com dois ângulos diferentes no CFB depositada sobre vidro, pois ambas as curvas apresentaram características muito semelhantes com um campo de saturação aproximadamente de 200 Oe e um campo coercitivo 11,7 Oe, como é mostrado na figura 4.

Figura 3: Curvas de magnetização dos filmes finos de CFB depositados sobre uma lamínula de vidro.

Conforme mencionado anteriormente, nosso objetivo é compreender o papel do substrato cerâmico de ZrO_2 dopado com La_2O_3 na eficiência de conversão termoelétrica do CFB. Essa análise é realizada por meio do coeficiente efetivo (C_{eff}), que integra tanto as propriedades magnéticas dos filmes ferromagnéticos quanto a condutividade térmica do substrato, influenciada por sua composição, porosidade e rugosidade.

As medições termoelétricas baseadas no Efeito Nernst Anômalo (ANE) foram realizadas em dois sistemas experimentais distintos, conforme descrito na seção anterior. Inicialmente, registraram-se as curvas termoelétricas em função do campo magnético externo para uma diferença de temperatura de $\Delta T = 15 \text{ K}$, conforme mostrado na Figura 3. Essa diferença de temperatura foi obtida utilizando microtermopare posicionados entre a superfície superior do filme fino e a base dos substratos cerâmicos de ZrO_2 dopado com La_2O_3 .

No sistema ilustrado na Figura 1(a), o gradiente térmico é gerado por um módulo micro-Peltier. Entretanto, como a área de contato do micro-Peltier é menor que a área total do filme, a tensão termoelétrica induzida pode apresentar variações em relação àquela medida no sistema experimental dedicado à determinação de C_{eff} (Figura 1(b)), no qual toda a superfície da amostra é submetida ao gradiente térmico.

Para este estudo, o campo magnético externo foi aplicado de forma perpendicular tanto aos contatos elétricos quanto ao gradiente térmico, configuração que maximiza o sinal elétrico induzido. Esse arranjo experimental também favorece a simetria entre o formato da curva termoelétrica e o da magnetização. De fato, na Figura 5 observa-se que a resposta termoelétrica em função do campo magnético externo, para $\Delta T = 15$ K, apresenta curvas semelhantes às obtidas nas caracterizações magnéticas (Figura 4). No entanto, devido à baixa magnitude da tensão induzida nesse valor de ΔT , a relação sinal/ruído permanece reduzida.

No regime saturado (campos magnéticos acima de 200 Oe), registrou-se um sinal termoelétrico médio de aproximadamente $2,91 \mu V$ para ZL1 e $4,35 \mu V$ para ZL2. Para baixos valores de ΔT , esse comportamento é esperado, como será discutido na próxima seção. Apesar da ausência de diferenças significativas entre as curvas nessa condição, essas medições são essenciais para validar os resultados, uma vez que a tensão induzida depende da orientação do campo magnético, conforme descrito na Eq. (1).

Assim, essa primeira análise confirma tanto o sucesso do processo de deposição quanto a viabilidade da heteroestrutura proposta para aplicações em geração de energia termoelétrica.

Figura 4: Medições do Efeito Nernst Anômalo (ANE) dos filmes finos de CFB produzidos em substratos cerâmicos de ZrO_2 dopado com La_2O_3 .

Como discutido anteriormente, o objetivo deste trabalho é compreender o papel do substrato cerâmico de ZrO_2 dopado com La_2O_3 na eficiência de conversão termoelétrica dos filmes finos de NiFe. Essa análise é realizada a partir do coeficiente efetivo (C_{eff}), o qual leva em consideração tanto as propriedades magnéticas dos filmes ferromagnéticos quanto a condutividade térmica do substrato, influenciada por sua composição, porosidade e rugosidade.

Para tal finalidade, foi desenvolvido um novo sistema experimental, representado na Figura 1(b). Nesse arranjo, o coeficiente efetivo C_{eff} pode ser obtido em regime de magnetização saturada e sob uma ampla faixa de ΔT . Diferentemente do sistema anterior, toda a superfície da heteroestrutura é submetida a um gradiente térmico, o que potencializa de forma significativa a indução do sinal termoelétrico.

Adicionalmente, esse sistema reproduz de forma mais fiel as condições de gradientes térmicos a que futuros sensores estarão sujeitos em ambientes industriais, cobrindo toda a superfície e expondo os filmes finos ferromagnéticos a elevações expressivas de

temperatura. O comportamento linear mostrado na figura 5 de acordo com o previsto pela Eq. (1). Inicialmente, a aplicação de um campo magnético de 1,0 kOe assegura o estado saturado dos filmes finos, de modo que o vetor de magnetização ($\hat{M}$) permanece alinhado ao campo magnético externo H . Esse alinhamento ortogonal entre $\hat{M}$ e ∇T resulta na maximização do sinal termoelétrico induzido.

Considerando que $CANE=ANE0Ms$ é constante para todas as camadas ferromagnéticas de NiFe analisadas, as diferenças observadas no sinal experimental devem estar associadas aos distintos valores de T_f , fortemente determinados pelas propriedades térmicas do substrato cerâmico de ZrO_2 dopado com La_2O_3 . Experimentalmente, essa influência se manifesta na variação significativa das inclinações das curvas e, consequentemente, nos valores de C_{eff} .

Conforme a figura a seguir é possível observar o aumento nos valores desse coeficiente no ZL2 para o ZL1.

Figura 5: C_{eff} em função de ΔT para a heteroestrutura estudada. A inclinação das curvas indica a eficiência da conversão termoelétrica de cada heteroestrutura.

Conclusão

Em síntese, este estudo realizou uma investigação aprofundada sobre o efeito dos substratos de ZrO_2 dopado com La_2O_3 na resposta termoelétrica de filmes finos de CFB depositados por Magnetron Sputtering. A caracterização estrutural e morfológica demonstrou que a técnica de Tape Casting possibilita a produção de substratos com elevada pureza, alta cristalinidade e modificações significativas na porosidade.

Essas propriedades influenciaram diretamente tanto o comportamento magnético quase-estático quanto a intensidade do Efeito Nernst Anômalo. Os resultados indicaram que o aumento da concentração de La_2O_3 na matriz de ZrO_2 promoveu um incremento proporcionando um aumento na conversão de energia térmica. Considerando as propriedades semelhantes do CFB, esse aumento notável deve ser relacionado à modificação das características térmicas do substrato cerâmico.

Referências

- S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
B. Wang et al., J. Appl. Phys. 91, 8405 (2002).

H. Ohno, Science281, 951 (1998).

S. J. Pearton et al., J. Appl. Phys.93, 1 (2003).

A. M. Goldman et al., J. Magn. Magn. Mater.200, 69 (1999).

K. Tsukagoshi et al., Nature401, 572 (1999).

E. C. Ahn, NPJ 2D Mater. Appl.4, 17 (2020).

S. F. Junior et al., Ceram. Int.48, 20260 (2022).

H. P. A. Alves, R. A. Junior, B. R. Carvalho, M. A. Correa, and W. Acchar, J. Am. Ceram. Soc.104, 5711 (2021).

H. Alves et al., Mater. Lett.270, 127689 (2020).

Anexos



Figura 1:



Figura 2:



Figura 3:



Figura 4:



Figura 5:

CÓDIGO: ET1071

AUTOR: ISABELLA QUIRINO DE FRANCA

COAUTOR: CRISTIANE PAULINO DE MENEZES

COAUTOR: SÉRGIO VIEIRA FREIRE BORGES

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 (SiO_2) 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.

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).

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 bioclitos 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. 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.

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.

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.

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 conduto 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 evolução 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.

Deweever, 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: ET1112

AUTOR: ANA BEATRIZ SALDANHA DA SILVA EZEQUIEL

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂; DECORADOS COM UiO-66 PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CETOPROFENO.

Resumo

A crescente presença de poluentes emergentes em ambientes aquáticos, como o cetoprofeno (CET), exige o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento de água. Este trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação de nanotubos de TiO₂ modificados com o MOF UiO-66 (TiO₂@UiO-66) para degradação fotocatalítica do CET. Os nanotubos de TiO₂ foram obtidos por anodização eletroquímica e posteriormente decorados com UiO-66 por tratamento solvotérmico. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada por difração de raios X (XRD), espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (SEM), evidenciando a formação de compósitos homogêneos, com borda de absorção deslocada para a região do visível. Ensaios fotocatalíticos demonstraram que o compósito TiO₂@UiO-66 (12,32%) apresentou maior eficiência na degradação e mineralização do CET em comparação ao TiO₂ puro, devido à melhor separação de cargas e maior afinidade de adsorção do fármaco, confirmada por análises de potencial zeta. Testes ecotoxicológicos com *Artemia* sp. indicaram que os materiais e os produtos resultantes da fotodegradação não apresentaram toxicidade significativa. Os resultados sugerem que o TiO₂@UiO-66 constitui uma alternativa promissora e ambientalmente segura para tratamento de águas contaminadas por fármacos, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 3, 6, 12, 14 e 15).

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; TiO₂; nanotubos; UiO-66; Cetoprofeno;

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂; NANOTUBES DECORATED WITH UiO-66 FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF KETOPROFEN

Abstract

The increasing presence of emerging pollutants in aquatic environments, such as the anti-inflammatory drug ketoprofen (CET), demands the development of advanced water treatment technologies. This study investigated the synthesis, characterization, and application of TiO₂ nanotubes modified with the MOF UiO-66 (TiO₂@UiO-66) for the photocatalytic degradation of CET. TiO₂ nanotubes were prepared via electrochemical anodization and subsequently decorated with UiO-66 through solvothermal treatment. Structural and morphological characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM), confirming the formation of homogeneous composites with absorption edges shifted toward the visible region. Photocatalytic assays demonstrated that the TiO₂@UiO-66 (12.32%) composite exhibited higher efficiency in CET degradation and mineralization compared to pure TiO₂, due to improved charge separation and greater drug adsorption affinity, as confirmed by zeta potential analysis. Ecotoxicological tests using *Artemia* sp. indicated that the materials and photodegradation products did not exhibit significant toxicity. These results suggest that TiO₂@UiO-66 is a promising and environmentally safe alternative for the treatment of pharmaceutical-contaminated water, aligning with the Sustainable Development Goals (SDG 3, 6, 12, 14 and 15).

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; TiO₂; nanotubes; UiO-66; Ketoprofen;

Introdução

A crescente demanda por energia e o agravamento da poluição hídrica têm impulsionado pesquisas voltadas ao desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes (ABBAS; RAVINDRA, 2025). Entre as fontes alternativas e estratégias sustentáveis, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado por sua elevada eficiência na degradação de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. Em especial, a fotocatalise heterogênea, baseada no uso de semicondutores ativados por radiação solar, apresenta grande atrativo por possibilitar a mineralização de poluentes orgânicos de maneira limpa e ambientalmente amigável (CUNHA et al., 2024; DA SILVA et al., 2024).

A presença de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos, especialmente fármacos, é motivo de crescente preocupação ambiental. O cetoprofeno (CET), um anti-inflamatório não esteroide amplamente utilizado, tem sido detectado em águas superficiais e efluentes de estações de tratamento, sendo classificado como poluente emergente devido à sua persistência e potenciais efeitos ecotoxicológicos (TYUMINA et al., 2023; LILA DJOUADI et al., 2018). Métodos convencionais de tratamento apresentam baixa eficiência na remoção de CET, o que motiva a busca por tecnologias avançadas. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado pela capacidade de degradar poluentes recalcitrantes por meio da geração de espécies altamente reativas, capazes de promover a mineralização de contaminantes (MAN et al., 2022). Entre esses, a fotocatalise heterogênea apresenta vantagens como a possibilidade de operar sob radiação solar, ampla faixa de pH e fácil recuperação do catalisador (HU et al., 2019). O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos fotocatalisadores mais estudados devido à sua estabilidade química, baixo custo e não toxicidade. A estrutura de nanotubos de TiO₂ obtida por anodização oferece elevada área superficial e boa condução de elétrons, favorecendo a separação de cargas fotogeradas. No entanto, sua limitação à absorção de

luz ultravioleta restringe o aproveitamento da radiação solar, exigindo modificações estruturais para ampliar a atividade fotocatalítica (ZHANG et al., 2021).

A modificação do TiO_2 com o UiO-66, um Zr-MOF baseado em ácido tereftálico, tem mostrado potencial para ampliar a absorção no visível, favorecer a transferência de carga e fornecer sítios ativos adicionais (SU et al., 2025). Assim, a associação de nanotubos de TiO_2 com UiO-66 pode simultaneamente aumentar a eficiência na degradação do cetoprofeno e contribuir para estratégias de tratamento avançado de efluentes, alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU — ODS 6 (Água potável e saneamento) e ODS 14 (Vida na água).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanotubos de TiO_2 decorados com UiO-66, avaliando sua aplicação na degradação fotocatalítica do cetoprofeno e na análise de parâmetros relacionados à eficiência catalítica e segurança ambiental do processo.

Metodologia

2.1 Síntese dos nanotubos de TiO_2

A síntese dos nanotubos de TiO_2 (TiO_2 NTs) foi realizada por anodização eletroquímica. Substratos metálicos de titânio de elevada pureza foram cortados em dimensões adequadas, lavados em solução de etanol e água destilada e submetidos a ultrassom para remoção de impurezas superficiais. Em seguida, a superfície foi polida mecanicamente para garantir uniformidade no processo de anodização. A anodização ocorreu em célula eletroquímica, utilizando o titânio como ânodo e um eletrodo inerte como cátodo, em eletrólito contendo fluoretos em meio aquoso/etileno glicol, sob tensão constante e tempo controlado. Após a síntese, os eletrodos foram lavados, secos em estufa e submetidos a tratamento térmico (450–500 °C), promovendo a cristalização da fase anatásio.

2.2 Modificação com UiO-66

A modificação dos TiO_2 NTs foi conduzida pela deposição do UiO-66, um Zr-MOF altamente estável. A solução precursora foi preparada com cloreto de zircônio (ZrCl_4) e ácido tereftálico dissolvidos em N,N-dimetilformamida (DMF). Os eletrodos de TiO_2 NTs foram imersos nessa solução e submetidos a tratamento solvotérmico em autoclave de Teflon sob aquecimento controlado, favorecendo a nucleação e o crescimento do UiO-66 sobre a superfície dos nanotubos. Após o processo, as amostras foram lavadas com DMF e etanol para remover resíduos não ligados e posteriormente secas em estufa.

2.3 Caracterização dos Materiais

2.3.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorbância dos materiais foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis, equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério, operando na faixa de 190 a 900 nm. As análises foram realizadas utilizando o módulo de reflectância difusa para sólidos, de modo a registrar as propriedades ópticas das amostras. A energia de band gap foi estimada por meio da função matemática de Kubelka-Munk aplicada aos dados de refletância, possibilitando identificar a energia associada às transições eletrônicas do semicondutor e correlacioná-las com a faixa de radiação incidente responsável pela

excitação das cargas fotoinduzidas. Essa abordagem permitiu comparar o comportamento óptico dos nanotubos de TiO_2 antes e após a modificação com UiO-66, evidenciando o deslocamento da borda de absorção para a região do visível.

2.3.2 Difração de Raios X (XRD)

A estrutura cristalina das amostras foi analisada por difração de raios X (XRD), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com condições de operação de 30 kV e 30 mA. As varreduras foram conduzidas na faixa de 2θ de 5 a 80° , com passo de $0,01^\circ$ e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. Os difratogramas obtidos foram tratados com o auxílio de softwares específicos para identificação qualitativa das fases cristalinas, comparando-se com dados de referência disponíveis no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Além disso, foi realizado refinamento de Rietveld para confirmar a presença das fases anatásio no TiO_2 e a estrutura cristalina típica do UiO-66, sendo utilizado o parâmetro de ajuste Goodness-of-Fit (GoF) como referência para a qualidade do refinamento.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (SEM) de alta resolução. Pequenas amostras foram retiradas diretamente após o tratamento térmico, tomando-se o cuidado de preservar a integridade da superfície dos nanotubos. As micrografias obtidas permitiram observar a formação ordenada dos nanotubos de TiO_2 e avaliar sua distribuição de diâmetros, além de confirmar a deposição de partículas do UiO-66 sobre sua superfície. Essa caracterização foi fundamental para correlacionar a morfologia com as propriedades fotocatalíticas dos materiais.

Resultados e Discussões

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 1 permitem observar diferenças morfológicas entre os materiais puros e os compósitos obtidos. O TiO_2 (Figura 1A) apresenta partículas aglomeradas com distribuição heterogênea de tamanho. Já o UiO-66 puro (Figura 1B) mostra partículas menores e mais uniformes, típicas da estrutura cristalina desse MOF. Para os compósitos $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (Figuras 1C–E), é possível identificar uma distribuição progressiva do UiO-66 sobre a superfície do semiconductor, à medida que a proporção do MOF aumenta (7,68%, 12,32% e 20%). Essa interação sugere boa dispersão do MOF na matriz de TiO_2 , o que pode favorecer a transferência de cargas fotoinduzidas e reduzir os processos de recombinação eletrônica.

3.2 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X (Figura 2) confirmam a presença da fase cristalina anatásio para o TiO_2 , com picos característicos localizados em $2\theta \approx 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ$ e 55° . Para o UiO-66, foram observados picos intensos em baixos ângulos (próximos de 7° e 8°), compatíveis com a estrutura cristalina reportada na literatura para esse MOF. Nos materiais híbridos $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%, 12,32% e 20%), é possível identificar a coexistência dos sinais de ambas as fases, confirmando a incorporação do UiO-66 à matriz de TiO_2 . A manutenção dos picos característicos de cada componente indica que não houve degradação estrutural significativa durante o processo de síntese.

3.3 Espectroscopia UV-Vis e Band Gap

Os espectros de absorção UV-Vis (Figura 3) mostram que o TiO_2 apresenta absorção predominante na região do ultravioleta, com borda próxima a 380–390 nm, típica da fase anatásio. O UiO-66 exibe baixa absorção óptica, restrita principalmente à região de menores comprimentos de onda. Para os compósitos $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%, 12,32% e 20%), observa-se uma modificação no perfil espectral, com leve deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores, indicando que a incorporação do MOF contribui para ampliar a atividade do material na região do visível. Essa tendência é corroborada pela análise do gráfico de Tauc (Figura 4), no qual foram determinados valores de energia de band gap de aproximadamente 3,20 eV para o TiO_2 puro, 3,85 eV para o UiO-66, e 3,15 eV, 3,05 eV e 2,95 eV para os compósitos contendo 7,68%, 12,32% e 20% de UiO-66, respectivamente. Nota-se, portanto, uma redução gradual da energia da lacuna com o aumento da fração e UiO-66, reforçando o efeito sinérgico entre TiO_2 e MOF na extensão da resposta óptica para a região do visível. .

3.4 Degradação Fotocatalítica do Cetoprofeno (CET)

Nos ensaios de degradação fotocatalítica, verificou-se que o TiO_2 puro apresentou atividade limitada sob irradiação simulada (Figura 5A). Em contrapartida, o material $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) exibiu desempenho significativamente superior, alcançando maior percentual de remoção do cetoprofeno em menor intervalo de tempo, conforme demonstrado pela cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 5B). Esse comportamento está associado à maior absorção na região visível e à melhor separação carga–recombinação proporcionada pelo MOF, que atua como sítio adicional de transferência eletrônica. Além disso, os ensaios de mineralização (Figura 6) mostraram que o $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ não apenas promoveu maior degradação do fármaco, mas também favoreceu a conversão em produtos de menor complexidade (maior remoção de COT), evidenciando sua superioridade frente ao TiO_2 puro e aos demais controles.

3.5 Potencial zeta

O potencial zeta dos materiais sintetizados foi avaliado em função do pH, a fim de determinar o ponto de carga zero (pHpzc). Observou-se que o TiO_2 apresentou pHpzc em 5,98, enquanto o UiO-66 apresentou valor ligeiramente inferior, de 5,82. Já o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%) exibiu pHpzc em 5,12, evidenciando uma superfície mais ácida em comparação aos materiais individuais (Figura 7). Essa modificação de superfície é relevante, pois favorece a interação eletrostática entre o catalisador e o cetoprofeno, especialmente em meios ácidos, nos quais a molécula do fármaco encontra-se predominantemente em sua forma aniônica. Assim, a maior afinidade de adsorção contribui para a eficiência fotocatalítica observada para os compósitos, indicando que a incorporação do UiO-66 promove alterações benéficas na interface sólido/solução.

3.6 Testes ecotoxicológicos

Com relação à avaliação ecotoxicológica, foram conduzidos ensaios de toxicidade aguda com *Artemia* sp. para os diferentes materiais e para as soluções após a fotodegradação do cetoprofeno. Os resultados (Figura 8) mostraram que os catalisadores isolados (TiO_2 e UiO-66) e o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ não apresentaram toxicidade significativa frente ao bioindicador. Além disso, o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (7,68%), que apresentou melhor desempenho na degradação e mineralização do fármaco, também não mostrou efeitos deletérios. Esses dados confirmam que a fotocatalise não resultou na formação de subprodutos mais tóxicos que o contaminante inicial, reforçando o potencial ambientalmente seguro da aplicação desses materiais no tratamento de águas residuais.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a síntese de nanotubos de TiO_2 decorados com UiO-66 ($\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$) é viável e resulta em compósitos com propriedades fotocatalíticas aprimoradas. As caracterizações estruturais e morfológicas confirmaram a formação de materiais homogêneos, com boa dispersão do MOF sobre os nanotubos e borda de absorção deslocada para a região visível, ampliando a utilização da radiação solar. Entre as diferentes proporções de UiO-66 testadas (7,68%, 12,32% e 20%), o compósito $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) apresentou desempenho ótimo na degradação e mineralização do cetoprofeno (CET), devido à melhor separação de cargas e maior afinidade de adsorção do fármaco, evidenciada pelo potencial zeta. Testes ecotoxicológicos com *Artemia* sp. indicaram que todos os materiais avaliados, inclusive o compósito de melhor desempenho, não apresentaram toxicidade significativa, confirmando a segurança ambiental do processo. Dessa forma, o $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ (12,32%) se mostra uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas por fármacos, contribuindo para estratégias sustentáveis de gestão hídrica e alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 3, 6, 12, 14 e 15).

Referências

- ABBAS, Batol; RAVINDRA, A. V. Nano UiO-66 and UiO-66-NH₂ MOFs as Bifunctional Electrocatalysts for Water-Splitting: A Comparative Study. *Molecular Catalysis*, v. 578, p. 115025, 2025.
- CUNHA, Rebeca F. et al. Development of TiO_2 -based photocatalysts with high photocatalytic activity under simulated solar light: Metoprolol degradation and optimization via Box-Behnken. *Catalysis Today*, v. 432, p. 114607, 2024.
- DA SILVA, Thalita F. et al. Development of a TiO_2 nanotube photoanode decorated with MIL-53(Fe) for the photoelectrochemical degradation of 2,4-dimethylaniline. *Catalysis Today*, v. 431, p. 114579, 2024.
- LILA DJOUADI, A. et al. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ -Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.
- MAN, Z. et al. Assembling UiO-66@ TiO_2 nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide. *Chemical Engineering Journal*, v. 431, p. 133952, 2022.
- HU, Q. et al. Construction of NH₂-UiO-66/BiOBr composites with boosted photocatalytic activity for the removal of contaminants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 579, p. 123625, 2019.
- ZHANG, J. et al. $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ composites with efficient adsorption and photocatalytic oxidation of VOCs: Investigation of synergistic effects and reaction mechanism. *ChemCatChem*, v. 13, n. 2, p. 581–591, 2021.
- SU, R. et al. Metal-organic frameworks for removing emerging organic pollutants: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 70, p. 107096, 2025.
- TYUMINA, E. et al. Ketoprofen as an emerging contaminant: occurrence, ecotoxicity and (bio)removal. *Frontiers in Microbiology*, v. 14, 2023.

Anexos



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras

CÓDIGO: ET1133

AUTOR: ILAN VICTOR MARTINS ALEIXO

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: Desenvolvimento de Sistemas Moleculares Derivados do Heterociclo Fenotiazina para a Detecção Óptica de Biotióis.

Resumo

Este estudo relata o desenvolvimento e a caracterização de derivados do heterociclo fenotiazina (FTZ) para a detecção óptica de biotióis. A partir da fenotiazina, foram sintetizados os intermediários 3-nitro-10H-fenotiazina (NFTZ) e 3-amino-10H-fenotiazina (AFTZ), com suas estruturas confirmadas por espectroscopia de infravermelho e RMN. A NFTZ demonstrou propriedades fotoemissivas promissoras, com comportamento de solvatocromismo, onde solventes polares como o DMSO intensificaram a absorção e a emissão de fluorescência. A pesquisa investigou a influência da polaridade e do caráter prótico do solvente nas transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, revelando que o DMSO é o meio mais eficaz para estabilizar o estado excitado. Embora a síntese dos derivados finais (FTZ1, FTZ2 e FTZ3), planejados como quimiodosímetros seletivos, ainda esteja em otimização, os resultados indicam um grande potencial para a criação de sensores capazes de detectar e diferenciar biotióis como cisteína, homocisteína e glutatona.

Palavras-chave: Sensor. Fluorescência. Solvatocromismo. Acidocromismo. Quimiodosímetro

TITLE: Development of Molecular Systems Derived from the Phenothiazine Heterocycle for Optical Detection of Biothiols.

Abstract

This study reports the development and characterization of phenothiazine (FTZ) derivatives for the optical detection of biothiols. Starting from phenothiazine, the intermediates 3-nitro-10H-phenothiazine (NFTZ) and 3-amino-10H-phenothiazine (AFTZ) were synthesized, with their structures confirmed by infrared spectroscopy and NMR. NFTZ exhibited promising photoemissive properties, displaying solvatochromic behavior in which polar solvents such as DMSO enhanced absorption and fluorescence emission. The study investigated the influence of solvent polarity and protic character on $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions, revealing that DMSO is the most effective medium for stabilizing the excited state. Although the synthesis of the final derivatives (FTZ1, FTZ2,

and FTZ3), designed as selective chemodosimeters, is still being optimized, the results highlight the strong potential of these systems for developing sensors capable of detecting and distinguishing biothiols such as cysteine, homocysteine, and glutathione.

Keywords: Sensor. Fluorescence. Solvatochromism. Acidochromism. Chemodosimeter

Introdução

Os aminoácidos são compostos orgânicos que atuam como blocos de construção das proteínas e desempenham funções essenciais, participando de rotas metabólicas e regulando processos celulares [1,2]. Entre esses compostos, destaca-se um subgrupo conhecido como biotióis, caracterizado pela presença do grupo funcional tiol (-SH).

Os principais biotióis incluem L-cisteína (Cys), L-homocisteína (Hcy) e glutathione (GSH) (Figura 1). A Cys é fundamental em vias metabólicas, como a síntese do grupo heme, e sua homeostase é crucial, pois níveis baixos estão ligados ao estresse oxidativo e distúrbios metabólicos, enquanto o excesso pode ser tóxico [3]. A Hcy, estruturalmente similar à Cys, participa do ciclo da metionina e da transulfuração, e concentrações elevadas aumentam o risco de doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e complicações gestacionais [4,5]. A GSH é o principal antioxidante celular, e sua redução compromete a defesa contra espécies reativas de oxigênio, associando-se a câncer, doenças hepáticas e distúrbios neurodegenerativos, como Parkinson [6].

Devido ao papel central desses biotióis, monitorar seus níveis em amostras biológicas é crucial para aplicações clínicas e bioquímicas. Entre as técnicas, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o método de referência, destacando-se por sensibilidade e capacidade de quantificar simultaneamente Cys, Hcy e GSH em matrizes complexas [7]. Contudo, além do alto custo, a técnica exige solventes puros, longos tempos de análise e operadores especializados.

Nesse sentido, a busca por métodos acessíveis e de baixo custo para detectar biotióis é promissora. Diante disso, sensores ópticos, como quimiodosímetros, destacam-se por permitir detecção seletiva e quantificação precisa em amostras biológicas e ambientais [8,9]. Eles funcionam pela reação de substratos eletrofílicos com os grupos nucleofílicos dos biotióis - principalmente o tiol (-SH) e, em alguns casos, a amina (-NH₂) - promovendo modificações estruturais que geram alterações ópticas detectáveis.

Para explorar esse mecanismo de forma controlada, o desenvolvimento de um quimiodosímetro envolve duas partes principais: (i) uma unidade sinalizadora, geralmente heteroaromática com conjugação π -estendida, e (ii) unidades receptoras eletrofílicas que reagem com os grupos nucleofílicos dos biotióis. Como consequência, são observadas respostas ópticas mensuráveis, tais como mudanças de cor, variações na absorção UV-Vis ou alterações na emissão de fluorescência.

Neste estudo, propõe-se desenvolver quimiodosímetros a partir do heterociclo fenotiazina (FTZ) como unidade sinalizadora, funcionalizada com sítios receptores eletrofílicos. A FTZ possui estrutura tricíclica aromática com nitrogênio e enxofre, favorecendo

interações com processos biológicos e tornando-se relevante no desenvolvimento de fármacos [10]. Seus derivados são amplamente estudados por suas propriedades fluorescentes e aplicações em sensoriamento [11], já que a modificação do núcleo permite ajustar características ópticas e projetar sensores com desempenho específico.

Entretanto, apesar de tais avanços e do grande potencial associado a esse sistema heterocíclico, ainda persistem desafios relacionados à obtenção de alta seletividade e sensibilidade para biotíóis em matrizes biológicas complexas, sobretudo na presença de interferentes, o que evidencia uma lacuna a ser explorada [12,13].

Com base no exposto, este projeto propõe a síntese de derivados de FTZ e a avaliação de seu desempenho como quimiossímios seletivos para detecção e quantificação de biotíóis, inclusive em matrizes biológicas complexas. A pesquisa contribui para o avanço científico e se conecta a objetivos de desenvolvimento sustentável, como os ODS 3, 9 e 12, ao permitir o monitoramento de biomarcadores, desenvolver sensores ópticos inovadores e propor metodologias mais eficientes e de menor impacto ambiental.

Metodologia

Entre os derivados de interesse deste estudo, destacam-se FTZ1, FTZ2 e FTZ3, cuja síntese segue o Esquema 1, a partir de metodologias baseadas na literatura e em adaptações desenvolvidas no Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos da UFRN. A síntese inicia-se com a nitração da fenotiazina (1), formando o derivado 2, que é subsequentemente reduzido a 3-amino-10H-fenotiazina (3). Este intermediário amínico é então submetido a reações com anidrido maleico, cloreto de acríloila ou 4-fluorbenzaldeído, gerando os derivados FTZ1, FTZ2 e FTZ3, respectivamente, sob condições que ainda estão em fase de otimização. O progresso dessas reações será monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando lâmpadas de 254 e 365 nm, o que permitirá acompanhar a formação dos derivados e otimizar as condições experimentais.

A caracterização estrutural dos intermediários e produtos finais será conduzida por espectroscopia de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C) e espectrometria de massas, enquanto as propriedades ópticas dos derivados serão investigadas por espectroscopias de absorção UV-Vis e de fluorescência. Para as análises de IV, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR), operando 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 em solvente DMSO- d_6 , nos equipamentos Bruker FT200 ou Bruker Avance 300. As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, e as análises de fluorescência em um fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC, ambos disponíveis na Central Analítica do Instituto de Química da UFRN.

Para testes em matrizes biológicas, a solubilidade dos derivados será inicialmente verificada em meio aquoso tamponado (pH fisiológico), com uso eventual de pequenas

frações de solventes orgânicos ou surfactantes. A reatividade frente aos biotióis Cys, Hcy e GSH, assim como a seletividade em presença de outros aminoácidos, será monitorada por alterações ópticas, incluindo mudança de coloração visível e sob luz UV (365 nm), além de análises UV-Vis e fluorescentes. Limites de detecção serão determinados a partir de curvas de calibração espectroscópicas.

Por fim, a formação dos produtos resultantes da reação com os analitos será acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas. Sempre que possível, os produtos serão obtidos em quantidade suficiente para caracterização estrutural adicional por ressonância magnética nuclear.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos neste estudo serão apresentados seguindo a ordem das etapas de síntese dos derivados de fenotiazina (FTZ1–FTZ3) descritas na metodologia.

A etapa inicial consistiu na nitração da fenotiazina, visando a obtenção exclusiva do derivado mono substituído. Para isso, foram realizadas mais de vinte tentativas, adaptando metodologias previamente descritas na literatura. Dentre essas estratégias, o procedimento reportado por Hosseinneshad e colaboradores [14] apresentou os melhores resultados.

Nesse protocolo, a fenotiazina foi dissolvida em diclorometano (CH_2Cl_2) e mantida sob agitação em banho de gelo. Em seguida, ácido nítrico concentrado (HNO_3 , 31 mmol, 65–68%) foi adicionado lentamente, gota a gota, ao longo de uma hora, seguido de agitação à temperatura ambiente. O uso do diclorometano mostrou-se essencial para moderar a reatividade do ácido nítrico, favorecendo a seletividade do derivado mono nitrado desejado. Além disso, devido ao seu ponto de ebulição relativamente baixo, o solvente pôde ser facilmente removido por evaporação após a reação.

Após a nitração, o produto foi lavado com água e filtrado a vácuo, originando um sólido amarelo correspondente ao composto 3-nitro-10H-fenotiazina (2). No entanto, após a secagem, a cromatografia em camada delgada (CCD) revelou a presença de um subproduto. Para removê-lo, o sólido foi purificado por lavagem com uma mistura de água e etanol a aproximadamente 60 °C. Após essa etapa e nova secagem, obteve-se o produto nitrado (NFTZ) purificado.

Na etapa seguinte, realizou-se a redução do derivado nitrado (2), também utilizando metodologias inspiradas em protocolos descritos na literatura. Entre as condições avaliadas, o procedimento mais promissor foi aquele baseado no trabalho de Kambale et al. (2021) [15], no qual o composto (2 mmol) é inicialmente disperso em ácido acético (AcOH) e submetido à ação de ferro em pó como agente redutor. Diferentemente do método original, que empregava irradiação ultrassônica em temperatura ambiente, optou-

se por adaptar a reação para um sistema sob refluxo, mantendo a temperatura em 60 °C. Essa modificação prolongou o tempo reacional para cerca de 12 horas, em comparação aos 15 minutos relatados no protocolo inicial. Apesar das adaptações, os resultados ainda não foram plenamente satisfatórios, mas essa abordagem mostrou-se a mais adequada entre as testadas e foi adotada como condição de referência para obtenção do derivado anilina (Esquema 1).

O produto amínico obtido foi filtrado e lavado com água destilada para remover o ferro residual. Em seguida, o solvente foi deixado evaporar, resultando em um sólido azul-escuro característico do composto reduzido. A análise por CCD confirmou a ausência de subprodutos ou impurezas, indicando que o material isolado corresponde ao produto aminado (AFTZ) purificado.

Com a obtenção dos derivados NFTZ e AFTZ, tornou-se essencial a análise espectroscópica no infravermelho, a fim de verificar a presença dos grupos funcionais esperados e confirmar a modificação química em relação à FTZ de partida. A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho dos derivados obtidos.

Como visto, os derivados de fenotiazina revelaram bandas típicas de compostos N-heterocíclicos aromáticos. Observam-se estiramentos C–N em aproximadamente 1126 cm^{-1} , estiramentos C=C entre 1620 e 1688 cm^{-1} e uma banda em 1480 cm^{-1} , além de dobras fora do plano da ligação C–H do anel aromático em torno de 750 cm^{-1} , em concordância com a literatura [15,16].

No espectro do derivado nitrado (NFTZ, Figura 2 – linha azul), foram claramente identificadas as bandas características do grupo nitro, com estiramento assimétrico em 1506 cm^{-1} e estiramento simétrico em 1330 cm^{-1} , próximos aos valores típicos observados para nitrocompostos (1550 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , respectivamente).

A FTZ apresenta um nitrogênio amínico secundário (-NH-) que gera uma banda estreita e bem definida entre 3300 e 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento N–H (Figura 2 – linha laranja). Após a redução para o derivado aminado (AFTZ), observa-se o desaparecimento das bandas do grupo nitro, confirmando a conversão do NFTZ em anilina, enquanto o estiramento N–H se alarga devido ao aumento das interações intermoleculares por ligações de hidrogênio.

De modo geral, a análise dos espectros de infravermelho confirmam a presença dos grupos funcionais esperados e evidencia que as transformações químicas propostas — nitração e redução — foram efetivamente realizadas, indicando a obtenção bem-sucedida dos derivados NFTZ e AFTZ.

Para complementar a caracterização estrutural do derivado nitrado, a análise por ressonância magnética nuclear (RMN) do ^1H foi realizada. Enquanto o espectro de infravermelho permitiu identificar a presença dos grupos funcionais e confirmar a conversão da FTZ em NFTZ, a RMN fornece informações detalhadas sobre o ambiente químico dos núcleos de hidrogênio, permitindo uma confirmação mais precisa da estrutura molecular do composto nitrado. A Figura 3 ilustra o espectro RMN obtido para o composto NFTZ.

No espectro de RMN, os sinais da molécula de interesse aparecem entre 9,0 e 7,0 ppm. Nessa região, observa-se um singleto em aproximadamente 8,0 ppm, atribuído ao próton ligado ao carbono (C–H), cuja alta desblindagem decorre da influência de grupos eletronegativos próximos. Também é possível identificar um conjunto de múltiplos, resultantes de tripletos ou dubletos sobrepostos, característicos dos prótons aromáticos do anel benzênico. Cabe destacar que o sinal de N–H não foi detectado neste espectro, possivelmente por se encontrar em uma região acima de 9,5 ppm; contudo, o equipamento não foi configurado para registrar deslocamentos nessa faixa.

De modo geral, o espectro está de acordo com a estrutura proposta para a NFTZ, apresentando número, intensidade e perfil de sinais compatíveis com os ambientes químicos esperados. Dessa forma, os resultados obtidos no RMN corroboram a formação do derivado nitrado da fenotiazina.

Ressalta-se que, embora tenha sido obtido o espectro de RMN do derivado NFTZ, não foi possível realizar a análise correspondente para o composto AFTZ devido à indisponibilidade temporária do equipamento, que encontrava-se em manutenção no período dos experimentos. Dessa forma, as interpretações relativas a esse derivado aminado foram fundamentadas exclusivamente nos resultados de espectroscopia no infravermelho, apresentados anteriormente.

Encerradas as análises de RMN, a investigação avançou para o estudo espectroscópico da NFTZ, utilizando técnicas de UV-Vis e fluorescência, com o objetivo de avaliar a influência do solvente sobre as propriedades ópticas do composto. Para isso, foram obtidos os espectros de absorção e de emissão em diferentes solventes. Embora tenha sido tentada a dissolução em hexano e diclorometano, o composto mostrou insolubilidade completa nesses meios, mesmo após aquecimento em banho-maria. Dessa forma, as análises foram realizadas em soluções de DMSO, acetonitrila, metanol e acetato de etila. As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção UV-Vis e de emissão de fluorescência obtidos.

As bandas observadas nos espectros UV-Vis da NFTZ correspondem a transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, típicas de compostos heterocíclicos conjugados [17]. Embora as bandas em acetato de etila, acetonitrila e metanol apareçam em regiões semelhantes, há diferenças notáveis na intensidade de absorção entre os solventes. Essa variação pode ser atribuída à polaridade do solvente, que influencia os níveis de energia dos orbitais π e π^* . Solventes polares tendem a estabilizar o estado excitado mais do que o estado fundamental, diminuindo a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO [18], o que explica as maiores intensidades observadas para DMSO e acetato de etila. Além disso, a polaridade do solvente também impacta o deslocamento da banda; por exemplo, no DMSO, que é o solvente mais polar utilizado, observa-se um deslocamento para o vermelho (batocromático) da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ [18].

Outro fator relevante é o caráter prótico do solvente, que permite a formação de ligações de hidrogênio com o soluto, influenciando diretamente as transições eletrônicas [19]. Esse efeito é evidente no metanol, único solvente prótico estudado. A interação entre o metanol e os grupos da molécula da NFTZ, como os heteroátomos com pares de elétrons livres, altera o ambiente eletrônico do soluto, reduzindo a probabilidade da transição eletrônica e, conseqüentemente, a intensidade da banda de absorção. No entanto, essa interação não

modifica significativamente a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, de modo que não ocorre um deslocamento expressivo do pico para comprimentos de onda maiores ou menores, como evidenciado no espectro. Em contraste, o DMSO, sendo polar e aprótico, estabiliza de forma mais eficiente o estado excitado da NFTZ em relação ao estado fundamental, resultando em bandas mais intensas e deslocadas para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocromático).

No espectro de emissão (Fig. 5), observam-se bandas localizadas em comprimentos de onda maiores que as correspondentes de absorção, resultado característico do deslocamento Stokes. Esse fenômeno representa a diferença entre as posições máximas das bandas de absorção e emissão de uma mesma transição eletrônica [20]. Ele ocorre porque, durante o tempo de vida no estado excitado, a molécula dissipa parte da energia absorvida por processos de relaxamento não-radiativo, de modo que o fóton emitido apresenta energia menor — e, consequentemente, comprimento de onda mais longo — em comparação ao fóton absorvido [20].

Assim como observado no espectro de absorção, a análise comparativa entre os solventes também evidencia o papel da polaridade na fluorescência. Solventes mais polares podem estabilizar o estado excitado de forma mais eficiente que o estado fundamental, o que se traduz em um aumento do deslocamento de Stokes [20]. Esse comportamento é coerente com os resultados obtidos: os máximos de emissão foram observados em comprimentos de onda progressivamente maiores para acetato de etila, acetonitrila e DMSO, respectivamente.

Outro aspecto relevante é o caráter prótico dos solventes no fenômeno de emissão. Aqueles capazes de formar ligações de hidrogênio, como o metanol, podem interagir fortemente com heteroátomos do sistema conjugado, alterando a distribuição eletrônica e afetando não apenas a posição, mas também a intensidade das bandas de emissão [20]. De fato, para o metanol não foram detectadas bandas de fluorescência na concentração estudada (10^{-5} M), o que reforça a interferência significativa dessas interações na resposta óptica da NFTZ.

Logo, entre os solventes estudados, o DMSO se destacou como aquele que melhor estabilizou o estado excitado, apresentando tanto um maior deslocamento Stokes quanto a maior intensidade de fluorescência. Além disso, os espectros de absorção também revelaram maior intensidade em DMSO, indicando que esse solvente favorece não apenas a emissão, mas também o processo de absorção da radiação.

Complementando a análise espectroscópica, foi obtida uma imagem comparativa das soluções de NFTZ 10^{-3} M em cada um dos quatro solventes, sob irradiação com luz UV a 365 nm, conforme apresentado na Figura 6.

Visualmente, observa-se uma hierarquia de intensidades de fluorescência que acompanha os resultados obtidos nos espectros de emissão, com o DMSO apresentando a emissão mais intensa, seguido pela acetonitrila, pelo acetato de etila e, por último, o metanol. No entanto, nota-se que, na concentração de 10^{-3} M, o metanol exibe emissão de fluorescência visível, diferentemente do que foi registrado na análise espectral em 10^{-5} M. Esse resultado indica que a baixa concentração empregada no estudo espectroscópico

não foi suficiente para detectar a fluorescência no metanol, possivelmente devido à menor eficiência de estabilização do estado excitado neste solvente.

Portanto, a correlação entre a análise visual e os dados espectrais reforça a consistência dos resultados e evidencia como a natureza do solvente e a concentração do analito influenciam diretamente o comportamento fotoemissivo da NFTZ. Embora o solvatocromismo já tenha sido investigado para este composto, estudos de acidocromismo ainda estão planejados.

No caso da AFTZ, ainda não foram realizados estudos espectroscópicos. As análises de solvatocromismo e acidocromismo serão conduzidas em breve, possibilitando uma avaliação comparativa com o NFTZ. Esses experimentos futuros fornecerão informações sobre a influência da polaridade do meio e da variação do pH nas propriedades fotoemissivas de ambos os compostos.

Dando continuidade, a etapa seguinte consiste na tentativa de obtenção de derivados FTZ (FTZ1–FTZ3) como potenciais quimiodosímetros. Contudo, até o presente momento, ainda não foi estabelecido um protocolo reprodutível para a síntese desses compostos. Ensaio experimentais estão em andamento, fundamentados em metodologias descritas na literatura e adaptadas às condições do presente estudo, de modo a viabilizar a formação dos derivados almeçados.

No entanto, embora ainda não tenham sido obtidos, pode-se realizar uma análise das perspectivas de aplicação. Para isso, tomando como exemplo um dos derivados, o FTZ1, espera-se que este primeiro quimiodosímetro apresente reatividade seletiva frente aos três biotíóis de interesse, conforme ilustrado no Esquema 2.

Como ilustrado no Esquema 2, o derivado FTZ1 apresenta reatividade diferenciada frente aos biotíóis Cys, Hcy e GSH. Para Cys e Hcy, espera-se a formação de produtos ciclizados, sendo a distinção entre FTZ1-Cys e FTZ1-Hcy atribuída ao tempo de reação. Essa diferença cinética decorre do fato de a Hcy possuir um grupo metil adicional em sua cadeia lateral (Fig. 1), o que modifica a geometria e a seletividade do sítio de ligação [21]. Evidências da literatura também sustentam essa interpretação. Por exemplo, Niu et al. (2014) [22] demonstraram que, em sistemas aromáticos e heteroaromáticos distintos do presente estudo, a ciclização com Cys ocorre de maneira significativamente mais rápida que com Hcy. Embora se trate de um quimiodosímetro diferente, esse resultado reforça a noção de que a diferença na cinética de reação pode ser explorada como um critério seletivo para distinguir entre esses dois aminoácidos.

Em contraste, no caso da glutatona (GSH), não se espera a formação de um produto cíclico. Esse comportamento pode ser atribuído à sua estrutura de tripeptídeo, na qual o grupo tiol da cisteína encontra-se em um ambiente mais estérico e eletronicamente distinto devido às ligações peptídicas adjacentes, reduzindo a reatividade em comparação às aminas livres de Cys e Hcy [21,23].

Dessa forma, a interação do FTZ1 com os três biotíóis resulta em padrões de reatividade distintos, que se traduzem em respostas fotoluminescentes específicas. Essas diferenças podem se manifestar tanto no comprimento de onda de emissão e absorção quanto na

cinética do processo, fornecendo, assim, um mecanismo promissor para a detecção seletiva de cada espécie.

De forma geral, os resultados obtidos com a NFTZ evidenciam propriedades fotoemissivas promissoras, demonstradas pelos espectros de absorção e emissão, bem como pelos efeitos de solvatocromismo. Essas características indicam que a modificação estrutural prevista nos futuros derivados FTZ1–FTZ3 poderá conferir respostas fotoluminescentes seletivas frente a biotióis. Embora ainda não tenham sido realizados estudos espectroscópicos para a AFTZ, os dados obtidos com o NFTZ sugerem que os experimentos futuros poderão revelar comportamento fotoemissivo semelhante, reforçando a viabilidade do desenvolvimento dos quimiodosímetros planejados.

Conclusão

Diante dos resultados obtidos, o presente estudo possibilitou a síntese e caracterização dos derivados NFTZ e AFTZ a partir da fenotiazina, confirmando a formação dos grupos funcionais esperados por espectroscopia no infravermelho e, no caso da NFTZ, pela RMN de ^1H . A NFTZ apresentou comportamento fotoemissivo consistente, com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos espectros UV-Vis e fluorescência dependente da polaridade e do caráter prótico do solvente, evidenciando solvatocromismo. O DMSO destacou-se como o solvente que melhor estabilizou o estado excitado, promovendo maior intensidade de absorção e emissão. Estudos de acidocromismo para o NFTZ e análises espectroscópicas completas para a AFTZ ainda estão pendentes, mas os resultados obtidos até o momento indicam grande potencial para o desenvolvimento dos derivados FTZ como quimiodosímetros seletivos para biotióis.

Referências

- [1] Singh, A. (2022). Amino Acids: Building Blocks of Proteins. ConductScience. <https://doi.org/10.55157/cs20220612>
- [2] Amino Acids. (2012). In Food Analysis by HPLC (pp. 50–85). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b13024-6>
- [3] Hou, X., Li, Z., Wang, Y., Li, B., Liu, C., Zhan, Q., Liu, G., Wei, D., & Xu, Z. (2020). Development of a semiacenaphthenofluorescein-based optical and fluorescent sensor for imaging cysteine in cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 386, 112090. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112090>
- [4] Li, S., Feng, S., Song, X., Zheng, Q., Feng, G., & Song, Z. (2023). A benzotriazole-coumarin derivative as a turn-on fluorescent probe for highly efficient and selective

detection of homocysteine and its bioimaging application. *Microchemical Journal*, 185, 108293. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108293>

[5] Zhou, M., Lin, Y., Bai, T., Ye, T., Zeng, Y., Li, L., Qian, Z., Guo, L., Liu, H., & Wang, J. (2024). An activated near-infrared fluorescent probe with large Stokes shift for discrimination of bio-thiols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 414, 135994. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135994>

[6] Xu, W., Xie, B., Wei, D., & Song, X. (2024). Dissecting hair breakage in alopecia areata: the central role of dysregulated cysteine homeostasis. *Amino Acids*, 56(1). <https://doi.org/10.1007/s00726-024-03395-5>

[7] Zhang, W., Li, P., Geng, Q., Duan, Y., Guo, M., & Cao, Y. (2014). 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*, 62(25), 5845–5852. <https://doi.org/10.1021/jf5014007>

[8] Khan, Z. G., & Patil, P. O. (2020). A comprehensive review on carbon dots and graphene quantum dots based fluorescent sensor for biothiols. *Microchemical Journal*, 157, 105011. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105011>

[9] Cheekatla, S. R., Yoon, H. Y., Choi, S., & Lee, J. (2023). Reaction-Based Electrochemiluminescent Chemodosimeters for Reactive Species Detection in Biomedical Applications. *ChemElectroChem*, 10(22). <https://doi.org/10.1002/celec.202300259>

[10] Onoabedje, E. A., Egu, S. A., Ezeokonkwo, M. A., & Okoro, U. C. (2019). Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine & phenoxazine polycycles. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 956–962. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.064>

[11] Ilakiyalakshmi, M., Dhanasekaran, K., & Napoleon, A. A. (2024). A Review on Recent Development of Phenothiazine-Based Chromogenic and Fluorogenic Sensors for the Detection of Cations, Anions, and Neutral Analytes. *Topics in Current Chemistry*, 382(3). <https://doi.org/10.1007/s41061-024-00474-9>

[12] Du, W., Gong, X.-L., Tian, Y., Zhu, X., Peng, Y., & Wang, Y.-W. (2023). Coumarin-Based Fluorescence Probe for Differentiated Detection of Biothiols and Its Bioimaging in Cells. *Biosensors*, 13(4), 447. <https://doi.org/10.3390/bios13040447>

[13] Murale, D. P., Kim, H., Choi, W. S., & Churchill, D. G. (2013). Highly Fluorescent and Specific Molecular Probing of (Homo)Cysteine or Superoxide: Biothiol Detection Confirmed in Living Neuronal Cells. *Organic Letters*, 15(14), 3630–3633. <https://doi.org/10.1021/ol401480w>

[14] Hosseinneshad, M., Gharanjig, K., Moradian, S., & Tafaghodi, S. (2019). Synthesis and application of some novel fluorescent heterocyclic disperse dyestuffs

based on phenothiazine on polyester. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2069–2076.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.027>

[15] Kambale, V., Jadhav, J., & Piste, P. (2021). Ultrasound-assisted, green and efficient synthesis of ferrocene-appended azo-phenothiazines. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100125>

[16] Alcolea Palafox, M., Gil, M., Nez, J. L., & Tardajos, G. (2002). Study of phenothiazine and N methyl phenothiazine by infrared, Raman, ¹H-, and ¹³C-NMR spectroscopies. *International Journal of Quantum Chemistry*, 89(3), 147–171.
<https://doi.org/10.1002/qua.10314>

[17] Rashid, M. A. M., Ahn, K., Jeon, J., Cho, M., Kim, B., Lee, K.-K., & Kwak, K. (2021). Quantum mechanical/molecular mechanical approach for the simulation of UV–Vis absorption spectra of π -conjugated oligomers. *Journal of Molecular Liquids*, 341, 117406. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117406>

[18] Boumendil, S., Cornard, J.-P., Sekkal-Rahal, M., & Moncomble, A. (2015). Solvent effects to compute UV–vis spectra for ionic metal complexes. *Chemical Physics Letters*, 636, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.019>

[19] Valdo, A. K. S. M., de Santana, R. C., Maia, L. J. Q., Guimarães, F. F., Guedes, G. P., & Martins, F. T. (2022). Inspecting the role of synthons in the electronic transition of N-heterocyclic compounds. *Journal of Molecular Structure*, 1257, 132530.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132530>

[20] Wang, Z., Li, J., Du, J., Ren, C., Lu, F., & Deng, Q. (2024). The synthesis, properties and theoretical study of D-A-D structured triphenylamine chromophores with different acceptors. *Dyes and Pigments*, 224, 111984.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.111984>

[21] Chaudhary, D., Agarwal, H., Mishra, A., & Joshi, N. C. (2024). Glutathione Homeostasis – A Prerequisite to Maintain Root System Architecture in Plants. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 24(4), 7558–7569. <https://doi.org/10.1007/s42729-024-02059-3>

[22] NIU, Li-Ya et al. Fluorescent sensors for selective detection of thiols: expanding the intramolecular displacement based mechanism to new chromophores. *Analyst*, v. 139, n. 6, p. 1389-1395, 2014.

[23] Tsogas, G. Z., Kappi, F. A., Vlessidis, A. G., & Giokas, D. L. (2017). Recent Advances in Nanomaterial Probes for Optical Biothiol Sensing: A Review. *Analytical Letters*, 51(4), 443–468. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1329833>

Anexos



Figura 1 - Estruturas de Cys, Hcy e GSH



Esquema 1 - Rotas de síntese dos derivados FTZ1, FTZ2 e FTZ3



Figura 2 - Espectros de infravermelho da FTZ, FTZ nitrada (NFTZ) e FTZ reduzida (AFTZ)



Figura 3 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6) do composto NFTZ.



Figura 4 - Espectros de absorção UV-Vis da NFTZ em diferentes solventes.



Figura 5 - Espectros de fluorescência da NFTZ em diferentes solventes.



Figura 6 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6) do composto NFTZ.



Esquema 2 - Reatividade esperada do derivado FTZ1 frente aos biotíis.

CÓDIGO: ET1134

AUTOR: BERNARDO BRUNO DIAS BARACHO

ORIENTADOR: DAVID MENDES

TÍTULO: Condições climáticas no Okavango: Influência dos modos oceânicos de variabilidade

Resumo

A bacia hidrográfica do Cubango-Okavango (BHCO) é reconhecida mundialmente por sua biodiversidade e por ser uma das mais relevantes áreas de conservação do planeta. Nela vivem cerca de 1 milhão de pessoas que dependem da agricultura, pecuária, pesca, coleta de recursos naturais e, em Botsuana, do turismo. A eficiência dessas atividades está diretamente ligada ao regime de chuvas da região. O avanço das mudanças climáticas e o crescimento populacional reforçam a necessidade de monitoramento hidrológico e climático, a fim de garantir o uso sustentável dos recursos e a preservação do bioma. Nesse contexto, esta pesquisa analisou a climatologia da precipitação na BHCO a partir de séries temporais diárias de nove localidades entre 1981 e 2019. Utilizou-se o software RStudio para identificar tendências, padrões e variações climáticas, discutindo também a influência de sistemas atmosféricos de escala sinótica e modos de variabilidade oceânica sobre a precipitação regional. Em etapa posterior, foi construído um modelo SARIMA para projeções futuras. Os resultados indicaram que, nos últimos 13 anos do período estudado, a maioria dos locais apresentou redução do volume anual de chuva, aumento dos dias secos e de períodos consecutivos sem precipitação. O modelo SARIMA (1,0,0)(2,1,1)[12] mostrou-se eficaz em captar a sazonalidade das séries, obtendo métricas de desempenho próximas à variabilidade mensal observada.

Palavras-chave: Bacia Hidrográfica; Okavango; Precipitação; mudanças climáticas; Clima

TITLE: Climatic Conditions in the Okavango: Influence of Oceanic Modes of Variability

Abstract

The Cubango-Okavango Basin (COB) is internationally recognized for its biodiversity and as one of the world's most important conservation areas. Approximately 1 million people live in the region, relying on agriculture, livestock, fishing, natural resource harvesting, and, in Botswana, tourism. The efficiency of these activities is directly influenced by the rainfall regime. Climate change and demographic growth reinforce the

need for hydrological and climatic monitoring to ensure sustainable resource management and ecosystem conservation. In this context, the present study analyzed precipitation climatology in the COB using daily time series from nine locations between 1981 and 2019. The RStudio software was employed to identify trends, patterns, and climatic variations, and the analysis was complemented by a discussion of synoptic-scale systems and oceanic modes of variability influencing regional rainfall. In a subsequent stage, a SARIMA forecasting model was developed to project future conditions. Results indicated that, over the last 13 years of the study period, most sites exhibited decreasing annual rainfall, along with an increase in both dry days and consecutive dry spells. The SARIMA (1,0,0)(2,1,1)[12] model effectively captured the seasonal signal of the time series and showed performance metrics consistent with the observed monthly variability.

Keywords: River Basin; Okavango; Precipitation; Climate change; climate

Introdução

A Bacia Hidrográfica do Cubango-Okavango (BHCO) apresenta 700.000 km², sendo uma bacia transfronteiriça, que atravessa três países: Angola, Namíbia e Botsuana. Suas nascentes estão localizadas nos planaltos angolanos (entre 1700 e 1800 metros acima do nível do mar), com o fim de curso do rio principal na vasta planície inundável, planícies aluviais, no norte de Botsuana (900 metros acima do nível do mar), sendo a região mais significativa da bacia, conhecida como Delta do Okavango (DO). Nesta região, são formados lagos, ao norte do Kalahari, originando terras férteis e de sobrevivência e reprodução para várias espécies de animais. Sendo assim, toda a água que alimenta o Delta vem das áreas a montante da bacia, dos rios Cuíto e Cubango, principalmente (OKACOM, 2011).

Logo, períodos de estiagem nos planaltos de Angola resultam em menores medidas fluviométricas do rio principal a jusante e na área alagada do Delta. Estudos baseados em séries históricas de chuva nas bacias superiores do Cuito e do Cubango mostram forte correlação ($r \approx 0,78$) com a extensão anual de inundação do Delta do Okavango, indicando que anos de menor precipitação nos planaltos angolanos resultam em vazões reduzidas e menor área alagada no Delta (Lourenco e Woodsborne, 2023). Constituem a BHCO os rios Cuíto, Cubango, – chamado de Kavango na Namíbia e rio Okavango em Botsuana – (estes dois primeiros são os principais, que mais contribuem para o caudal principal do rio), Cutato, Cuchi, Cacuchi, Cuelei, Cuebe, Cuatir, Cueio, Cuiriri, Cuanavale e o Baixo Cubango-Okavango. Como mencionado, o rio Okavango deságua em Botsuana, no Delta do Okavango, sendo, portanto, um rio endorreico (rio que não deságua no mar, e sim no continente). Pela sua biodiversidade e produção biológica que o DO é reconhecido como um dos maiores Sítio Ramsar do mundo (Um Sítio Ramsar é uma área úmida de importância internacional, designada sob um tratado global conhecido como Convenção de Ramsar), título este dado para zonas úmidas de importância internacional, proporcionando acesso a benefícios financeiros ou relacionados à assessoria técnica para ações de conservação e uso sustentável, conferindo prioridade na implementação de políticas governamentais. A BHCO não se destaca apenas pela sua relevância ecológica, mas também por seu papel essencial na subsistência e na economia das comunidades locais. Segundo o Relatório de Análise Diagnóstica Transfronteiriça da Bacia Hidrográfica do Cubango-Okavango (OKACOM, 2011), as atividades de subsistência mais praticadas são agricultura e

pecuária. Recursos naturais, como peixes, lenha, capim, frutos e plantas medicinais, também desempenham papel essencial na alimentação, na construção e na geração de renda. A pesca, por exemplo, é vital para muitas comunidades ribeirinhas, com destaque para a região do Panhandle, no Botsuana, onde cerca de 65% da população depende dessa atividade. Além disso, o turismo ecológico, especialmente no DO, representa uma importante fonte de receita para as economias locais, ao atrair visitantes interessados na biodiversidade e nos ecossistemas únicos da região. Essa dependência direta dos recursos naturais evidencia a importância de uma gestão sustentável da bacia, uma vez que qualquer alteração significativa no regime hidrológico pode impactar diretamente os meios de subsistência dessas populações. Portanto, é pela relevância ecológica e pelas atividades de subsistência praticadas pelas comunidades locais que se destaca a importância do monitoramento hidrológico da região e da análise das condições climáticas futuras no DO e nas nascentes. Neste trabalho, foram analisadas as condições climáticas no século XX no DO, com base em dados diários de chuva de 1981 a 2019, com objetivo de identificar tendências decadais e totais da série, além de discutir sobre os fatores e sistemas que provocam a chuva na região. A segunda etapa foi a construção de um modelo estatístico de previsão, em que foi utilizado o SARIMA.

Metodologia

3.1 DADOS E ÁREA DE ESTUDO

Inicialmente, foi realizada uma análise de série temporal de precipitação da região, a partir de dados diários de chuva, de 1981 até 2019, ou seja, 39 anos de dados diários para estudo da variabilidade interanual e interdecadal da precipitação na região. Os locais (Tabela 1 e Figura 1) que foram obtidos os dados são: Caiundo, em Angola; Nkurenkuru e Mashare, na Namíbia; e, em Botsuana, Mohembo e 5 áreas do Delta do Okavango (Swamp Stop – norte do delta –, centro, leste, oeste e sul do delta). Para a manipulação dos dados, análises estatísticas e construção de gráficos utilizou-se o software RStudio, um ambiente de desenvolvimento integrado ao software R, que é um software gráfico e de análises estatísticas, gratuito, que faz uso da linguagem R de programação.

Definiu-se como um dia seco quando o volume de chuva registrado foi de até 1mm. Sendo assim, foram contabilizados o número de dias secos e úmidos, assim como as sequências de dias consecutivos secos e dias consecutivos úmidos.

3.2 MODELO ESTOCÁSTICO DE PREVISÃO

A análise de séries temporais é fundamental para compreender e modelar a dependência existente entre observações sequenciais ao longo do tempo. Segundo Box et al. (2015), um dos objetivos da análise de série temporal é a previsão de valores futuros a partir da informação contida nos dados presentes e passados, explorando a estrutura de correlação temporal da série. Para isso, os autores Box e Jenkins propuseram uma metodologia baseada em modelos estocásticos, como os modelos autorregressivos integrados de médias móveis (ARIMA) e a versão sazonal (SARIMA), amplamente utilizada em diversas áreas de aplicação, inclusive na previsão de variáveis meteorológicas, como a precipitação (Minh et al. 2024; Dabral e Murry, 2017; Ray et al. 2021). Sendo assim, a metodologia de modelagem utilizada para esta pesquisa foi o SARIMA, que utiliza dados históricos da variável com características sazonais (variações que ocorrem em intervalos

regulares, bastante presente em série temporal de precipitação) e estima parâmetros para a construção da previsão.

3.2.1 Modelo SARIMA

Um modelo ARIMA (p, d, q) utiliza dados históricos de séries temporais com o objetivo de modelar a dependência estatística entre as observações ao longo do tempo, considerando os efeitos de oscilações passadas e seus erros associados. Trata-se de uma metodologia voltada para o tratamento de processos estocásticos que são estacionários, ou que podem ser transformados em estacionários por meio de técnicas apropriadas. Um processo estocástico, por sua vez, pode ser entendido como sequências de variáveis aleatórias ao longo do tempo, e cujas variações seguem certas leis probabilísticas (Morettin e Toloi, 2006).

O modelo ARIMA combina três componentes/parâmetros:

- p (autorregressivos): número de defasagens (lags) da série temporal a serem utilizadas como variáveis explicativas;
- d (integração): número de diferenciações aplicadas à série original para torna-la estacionária, eliminando tendências ou variações sazonais;
- q (média móvel): número de termos de erro (resíduos passados) incluídos no modelo para capturar ruídos auto correlacionados.

E para séries temporais que apresentam comportamento sazonal, utiliza-se a versão sazonal SARIMA (p, d, q) (P, D, Q) [s], em que P, D e Q são os parâmetros autorregressivos, de diferenciação e de médias móveis, respectivamente, aplicados ao padrão sazonal da série. O parâmetro “s” representa o período da sazonalidade (por exemplo, 12 para dados mensais com sazonalidade anual, comum no estudo de séries temporais de precipitação). Box et al. (2015) definem o modelo SARIMA a partir da Eq. (1).

onde $\phi_p(B)$ é o termo autorregressivo não sazonal de ordem p; $\Phi_P[(B)^s]$ é o polinômio autorregressivo sazonal de ordem P; $\nabla^d = (1 - B)^d$ é o operador de diferenciação não sazonal de ordem d (diferença ordinária); $\nabla_s^D = [(1 - B^s)^D]$ é o operador de diferenciação sazonal de ordem D, com período s (diferença sazonal); z_t é a série temporal; $\theta_q(B)$ é o polinômio de médias móveis não sazonal de ordem q; $\Theta_Q[(B)^s]$ é o polinômio de médias móveis sazonal de ordem Q; e por fim, a_t é o ruído branco (erro aleatório) no tempo t.

Quanto à estacionariedade da série temporal, técnicas podem ser aplicadas para testar se a série é ou não estacionária. Uma série temporal é dita estacionária quando suas características estatísticas (média, variância e autocorrelação) permanecem constantes ao longo do tempo (Box et al. 2015). Para avaliar a estacionariedade da série, pode ser aplicado o teste da raiz unitária de Dickey e Fuller (ADF), em que se a estatística do teste for menor que o valor crítico a hipótese de raiz unitária (H_0) é rejeitada e a aplicação de diferenciação é necessária para transformar a série em estacionária (Dickey e Fuller, 1979).

Os parâmetros p e q podem ser identificados a partir da análise da função de autocorrelação (ACF) e função de autocorrelação parcial (PACF). Buscando o modelo de melhor performance, utilizamos o Critério de Informação Akayke (AIC), que é utilizado para estimar o ajuste de um modelo (o quão bem o modelo explica os dados) e para comparar diferentes amostras de modelos (com diferentes parâmetros). O AIC estima a diferença entre a função de verossimilhança ajustada e a observada, acrescida de uma constante (Hyndman e Khandakar, 2008), como mostrada na Eq. (2): onde k é uma constante, que depende da estacionariedade da série; e L é a verossimilhança maximizada

do modelo ajustado. Para construção do modelo foi utilizado o pacote forecast, do software R, com a ferramenta “auto.arima”, que busca o melhor modelo ARIMA (com menor AIC) variando os parâmetros. O modelo construído foi então avaliado a partir das métricas de desempenho: RMSE (Raiz do erro quadrático médio, definido pela Eq. (3)); MAE (Erro médio absoluto, definido pela Eq. (4)).

Resultados e Discussões

Os dados de precipitação diária possibilitaram uma análise estatística da atividade pluviométrica na região da bacia, com o levantamento de dias úmidos (DW) e secos (DD), acumulado anual, da variabilidade interanual e entre os meses. A partir dos gráficos, foram observados padrões e tendências interdecadais que serão discutidas nesta seção. Como são 39 anos de dados diários, com início em 01/01/1981 e término em 31/12/2019 (nove anos bissextos), há 14244 medições diárias de precipitação para cada local. Foi considerado dia seco quando registrado volume menor ou igual a 1mm de chuva. Primeiramente, destaca-se que à jusante do Rio Okavango há uma maior frequência de DD, isto é, quanto mais próximo do delta, maior é o número de dias secos no ano. A região sul do delta, mais próximo do deserto do Kalahari, apresentou maior número de dias consecutivos secos (CDD). Em contraste ao delta, as nascentes do Rio Okavango (Caiundo) apresentam menos dias secos e maiores totais de chuva entre os locais estudados (Tabela 3). Segundo Houze (2012), a maior parte da precipitação atmosférica é atribuída a nuvens convectivas, sistemas frontais ou ciclones tropicais e, ocasionalmente, a chuva também pode ser induzida por ventos que fluem sobre terrenos acidentados, chamada de chuva orográfica. Como as nascentes da bacia estão localizadas nos planaltos angolanos (altitude de 1700-1800 metros), o fluxo de ar é perturbado pela orografia do local. O ar úmido sobe ao encontrar uma barreira montanhosa, se expande e resfria adiabaticamente, levando à condensação de vapor d’água e, finalmente, à precipitação. Assim, o efeito orográfico é um fator plausível que contribui para os maiores volumes de chuva nas cabeceiras em comparação ao DO. A Tabela 3 mostra os maiores e menores volumes de acumulado anual já registrados (no período considerado da pesquisa), e o ano que foi verificado, destacando Caiundo como o local que recebe maior volume médio de precipitação ao ano. O mínimo já registrado em Caiundo é bem próximo ao máximo já registrado nos locais de medição do Delta. Pereira et al. (2024) realizaram uma análise sinótica e climatológica (reanálises, observações e dados de estações) para explicar a variabilidade da precipitação nos planaltos de Angola e da Namíbia. Os autores mostram que os jatos de baixos níveis (LLJs) do Zambeze e do Limpopo são cruciais para o transporte de umidade durante a estação chuvosa, sendo o LLJ do Zambeze o principal corredor (regime bimodal, com máximos em novembro e março e enfraquecimento em junho–julho), enquanto o LLJ do Limpopo tem pico unimodal em fevereiro. Quando essa umidade alcança os planaltos, a chuva tende a aumentar principalmente por três fatores sinóticos: a Baixa de Angola (AL), sobretudo em sua fase tropical, intensifica a convergência e a ascensão; o Cavado do Canal de Moçambique (MCT) direciona a entrada ou o desvio desse fluxo; e a Alta de Mascarenhas canaliza umidade do Oceano Índico tropical para o interior, especialmente ao longo do vale do Zambeze. Em conjunto, esses mecanismos ajudam a explicar a maior eficiência pluviogênica sobre o terreno elevado dos planaltos em relação a áreas a jusante. As Figura 2 e 3 apresentam o acumulado anual de chuva, com linha tracejada vermelha

referente à média anual de toda série temporal de cada local estudado, além da anomalia de precipitação com base nesta média. Para este trabalho, buscou-se destacar os anos de maior e menor volume registrados e discuti-los. Foram observadas, por exemplo, anomalias negativas de precipitação nos anos de 2015 e 2019, tanto nos locais à montante quanto à jusante da bacia. Pereira et al. (2024) analisaram o transporte horizontal de vapor d'água integrado verticalmente da superfície até o topo da atmosfera (IVTu = componente zonal; e IVTv = componente meridional), canalizados pelos LLJs Zambeze e Limpopo, e relacionaram as anomalias de chuva mais negativas, observadas em 2015 e 2019, às anomalias positivas de IVTu para ambos LLJs. Isto é, nestes anos o fluxo de umidade do Índico para o interior da África Austral (fluxo de Leste para Oeste) esteve abaixo da média para a série temporal que eles consideraram na pesquisa. Já a precipitação acima da média foi registrada quando os LLJs apresentaram anomalias negativas de IVTu, ou seja, o fluxo de umidade para Oeste e interior do continente africano, pelos LLJs, foi acima da média. Resultados semelhantes também foram observados em Munday et al. (2021), que destacaram os LLJs como contribuintes-chave da advecção de umidade do Índico para as partes central e ocidental do subcontinente sul-africano. De forma complementar, Barimalala et al. (2021) mostram que episódios com fluxos de sudeste intensos no LLJ do Zambeze, que tendem a se manifestar como IVTu mais negativo (zonal mais para oeste e interior do continente) e IVT elevado, podem reduzir a precipitação ao suprimir ou deslocar a convergência de baixos níveis associada à Baixa de Angola, sobretudo no meio do verão quando a interação com o cavado do Canal de Moçambique é mais forte. Nicholson (1997) estudou a evolução temporal e espacial do El Niño Oscilação Sul (ENSO) no Atlântico tropical e no Índico ocidental. Seus resultados mostraram que a variabilidade de chuva na África é uma manifestação da influência do ENSO nas TSM nestes oceanos. Com relação às TSM, ele identificou que o Atlântico atinge seu pico de aquecimento entre os meses de OND, e no Oceano Índico o pico de aquecimento é observado durante JFM, coincidindo com a estação chuvosa dos locais estudados da BHCO. Além disso, o autor destacou que, enquanto a resposta da precipitação tende a ser mais consistente durante a fase fria no Atlântico, no Oceano Índico essa consistência se manifesta sobretudo na fase quente, sugerindo que o controle pluviométrico sobre a África Austral e equatorial alterna do Atlântico, durante a fase fria, para o Índico, durante a fase quente. Tal dinâmica reforça que o sinal de precipitação na região é fortemente modulado pelas condições oceânicas locais. Outro fator que pode influenciar no regime de chuva da BHCO é o Dipolo do Oceano Índico (IOD). Behera et al. (2005) pesquisaram o impacto do IOD nas chuvas curtas sobre o leste da África, utilizando o modelo de circulação geral acoplado SINTEX-F1. Eles identificaram que episódios marcantes, como as inundações de 1961, 1994 e 1997, revelaram a atuação decisiva do IOD, que, por meio de um padrão dipolar de TSM e de uma circulação atmosférica zonal anômala, modulou fortemente a variabilidade pluviométrica. A análise com o modelo acoplado SINTEX-F1 reforçou esse resultado ao mostrar que cerca de 79% dos anos extremos de chuvas curtas coincidem com eventos de IOD, enquanto a associação direta com o ENSO é mais fraca e inconsistente. Outro trabalho semelhante estudou a previsibilidade da variabilidade das chuvas curtas forçadas pela TSM no leste da África, usando dados observacionais, dados de reanálise e simulações com modelo de circulação geral atmosférica (Bahaga et al. 2015). Eles pesquisaram a influência mútua do ENSO e IOD (e destes eventos isolados) na variabilidade das chuvas curtas, e seus resultados mostraram que as chuvas observadas e modeladas apresentaram correlação estatisticamente significativa (nível de confiança de 99%), com um coeficiente de correlação de 0.6, indicando que boa parte das chuvas curtas

na África Oriental é impulsionado pelas anomalias locais de TSM quente no Oceano Índico Ocidental. Bahaga et al. identificaram que o IOD isolado aumenta a precipitação no leste da África durante eventos positivos (e reduz a precipitação em eventos negativos), e que os modos IOD + ENSO obtiveram resposta de precipitação semelhante com o IOD isolado, mostrando que o Dipolo do Índico é o fator dominante na modulação das chuvas. Os gráficos boxplot, apresentados nas Figuras 4 e 5, mostram as estações seca e úmida (chuvosa) dos locais estudados. O período chuvoso é observado de novembro a março (NDJFM), enquanto abril a outubro caracteriza a estação seca. Do fim de fevereiro ao longo de março, a ZCIT inicia seu recuo para norte (Nicholson, 2018) e, em abril, esse deslocamento já está em curso, com o transporte zonal de umidade migrando para o equador. Nesse contexto, observa-se redução acentuada do LLJ de Limpopo, ao passo que o LLJ do Zambeze ainda mantém transporte residual de vapor mesmo no início da estação seca (Pereira et al., 2024). Abiodun et al. (2018) analisaram projeções futuras de secas nas principais bacias hidrográficas do sul da África (incluindo o Okavango), e os resultados mostraram que o ciclo anual de chuva das regiões estudadas reflete o movimento sazonal da ZCIT sobre o subcontinente: condições de seca entre julho e agosto, quando a ZCIT está mais ao norte; e condições úmidas quando a ZCIT se desloca para o sul do equador e a subsidência sobre o subcontinente enfraquece, com pico em janeiro-fevereiro quando a zona de convergência atinge sua posição mais ao sul. A Figura 6 apresenta uma análise sazonal da precipitação de Caiundo (primeira coluna – gráficos a), c) e e)) e do centro do delta (segunda coluna – gráficos b), d) e f)). Os gráficos apresentados são do acumulado anual para as estações de primavera (SON), verão (DJF) e outono (MAM), com suas anomalias referentes à média anual da estação para o local. A estação de inverno (JJA) foi desconsiderada, pois compreende o período seco dos locais estudados. Com esta abordagem, pôde-se identificar a variabilidade de chuva entre as estações nos anos estudados. Os meses de SON apresentaram uma sequência de anomalia negativa de chuva iniciando em 2013 até o final da série estudada (com exceção do ano de 2016 em Caiundo). Contudo, de acordo com os gráficos boxplot da chuva média mensal da série temporal (Figuras 4 e 5), a chuva nesse período é majoritariamente representada pelo mês de novembro, que dá início a estação chuvosa dos locais estudados. Sendo assim, pode-se dizer que há uma sequência de anomalia negativa para o início da estação úmida, de 2013 a 2019, para o DO na região central. Com relação ao verão (meses DJF), em Caiundo, de 2012 até 2019, apenas os anos de 2016 e 2017 tiveram anomalias positivas (ainda que valores baixos). Nota-se que há uma redução do acumulado para a estação neste período. Enquanto para o DO, o maior volume registrado para a estação foi no ano de 2017, como apresentado também anteriormente na Tabela 3 este máximo registrado para esta região do delta. E com relação ao outono (MAM), há uma alternância de anomalia para Caiundo, de 2013 a 2019, enquanto para o centro do delta observou-se anomalias positivas de 2013 a 2018. Moses et al. (2023) estudaram os eventos extremos sobre a bacia do rio Okavango. Especificamente sobre o extremo de chuva registrado em 2017 no DO (Figura 3), como destacado anteriormente, eles identificaram condição de ENSO neutro, evidenciaram que a combinação de circulação anômala (Baixa de Angola intensa, Alta de Botswana enfraquecida, anomalias positivas de TSM no sudoeste do Índico e convergência de umidade vinda do Canal de Moçambique) favoreceu a ocorrência do maior número de eventos DP3 (acumulados durante 3 dias) no período analisado, resultando em enchentes

severas em Ngamiland. Uma análise interdecadal foi realizada para os acumulados anuais de chuva dos locais estudados, e são apresentadas nas Figuras 6 e 7. As séries temporais foram divididas em 3 períodos iguais de 13 anos cada. Os resultados indicaram uma tendência de redução das chuvas entre 2007 e 2019 em todos os locais, estatisticamente significativa apenas em Nkurenkuru ($R^2=0,34$; $p=0,0353$). Nos demais locais, a queda para o mesmo período é consistente em direção, porém não significativa ao nível de 5%, refletindo a forte variabilidade interanual da precipitação.

4.1 MODELO DE PREVISÃO

O modelo SARIMA para previsão da chuva foi construído para Caiundo e um local do delta (centro) utilizando o pacote “forecast”, no software R, com o comando “auto.arima”, que busca o modelo com menor valor de AIC. O modelo final obtido foi ARIMA (1,0,0) (2,1,1) [12], considerando a sazonalidade de 12 meses. As métricas de desempenho são apresentadas na Tabela 4. Os resultados do modelo sugerem, para Caiundo, erros médios mensais em torno de 20mm e o desvio das previsões foi aproximadamente 33 mm por mês, em média. E para o centro do delta, desvio da previsão foi de aproximadamente 36 mm e erros médios mensais em torno de 23 mm. Na Figura 8 observa-se uma boa captação do modelo sobre o padrão e sazonalidade da série temporal.

Conclusão

A análise climatológica da Bacia Hidrográfica do Cubango-Okavango (BHCO), com base em séries diárias de precipitação entre 1981 e 2019, evidenciou a forte variabilidade espacial e temporal do regime de chuvas, marcada pela influência de fatores orográficos, sistemas atmosféricos de escala sinótica e modos de variabilidade oceânica. Os resultados confirmam que as cabeceiras angolanas concentram os maiores totais pluviométricos, enquanto a jusante, no Delta do Okavango, predomina maior frequência de dias secos e longas sequências de estiagem, sobretudo no setor sul próximo ao deserto do Kalahari. A análise interdecadal apontou uma tendência de redução nos volumes anuais no período mais recente (2007–2019), com destaque para Nkurenkuru, onde a queda foi estatisticamente significativa.

As discussões com base na literatura reforçam que a pluviogênese da região resulta da atuação combinada dos jatos de baixos níveis do Zambeze e do Limpopo, da Baixa de Angola e da circulação modulada pelo cavado do Canal de Moçambique e pela Alta de Mascarenhas, que direcionam a umidade do Índico para o interior do continente. Eventos de grande escala, como ENSO e o Dipolo do Oceano Índico (IOD), também modulam a variabilidade interanual: o ENSO influencia a resposta pluviométrica via anomalias de TSM no Atlântico e no Índico, enquanto o IOD tem se mostrado particularmente decisivo para chuvas anômalas no leste e centro-sul da África. Essa interação entre fatores oceânicos e continentais foi exemplificada no episódio de 2017, quando chuvas extremas em Ngamiland ocorreram em condições de ENSO neutro, mas sob anomalias favoráveis de circulação e de TSM no sudoeste do Índico. O modelo SARIMA desenvolvido (1,0,0) (2,1,1)[12] apresentou bom desempenho para captar o sinal sazonal e a variabilidade mensal da precipitação, com erros dentro de margens aceitáveis, mostrando-se uma ferramenta útil para projeções de curto prazo. Em síntese, este estudo contribui para a compreensão da climatologia da precipitação na BHCO, reforçando a necessidade de monitoramento contínuo em uma região estratégica tanto para a conservação da biodiversidade quanto para a subsistência de milhões de

peçoas. Os resultados apontam para um cenário de maior frequência de extremos e redução progressiva das chuvas no período recente, o que exige atenção redobrada quanto à gestão sustentável dos recursos hídricos.

Referências

- ABIODUN, B. J. et al. Future projection of droughts over major river basins in Southern Africa at specific global warming levels. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 137, n. 3-4, p. 1785–1799, 13 nov. 2018.
- BAHAGA, T. K. et al. Potential predictability of the sea-surface temperature forced equatorial East African short rains interannual variability in the 20th century. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, v. 141, n. 686, p. 16–26, 21 mar. 2014.
- BEHERA, S. K. et al. Paramount Impact of the Indian Ocean Dipole on the East African Short Rains: A CGCM Study. *Journal of Climate*, v. 18, n. 21, p. 4514–4530, nov. 2005.
- BOX, G. E. P. et al. *Time series analysis: forecasting and control*. Hoboken, New Jersey. Wiley, 5ª ed., 2015.
- DABRAL, P. P.; MURRY, M. Z. Modelling and Forecasting of Rainfall Time Series Using SARIMA. *Environmental Processes*, v. 4, n. 2, p. 399–419, 10 maio 2017.
- DICKEY, D. A.; FULLER, W. A. Distribution of the Estimators for Autoregressive Time Series with a Unit Root. *Journal of the American Statistical Association*, v. 74, n. 366, p. 427–431, jun. 1979.
- HOUZE, R. A. Orographic effects on precipitating clouds. *Reviews of Geophysics*, v. 50, n. 1, 6 jan. 2012.
- HYNDMAN, R. J.; KHANDAKAR, Y. Automatic Time Series Forecasting: the Forecast Package for R. *Journal of Statistical Software*, v. 27, n. 3, 2008.
- LOURENCO, M.; WOODBORNE, S. Defining the Angolan Highlands Water Tower, a 40 plus-year precipitation budget of the headwater catchments of the Okavango Delta. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 195, n. 7, 19 jun. 2023.
- MINH, T. et al. Modelling and predicting annual rainfall over the Vietnamese Mekong Delta (VMD) using SARIMA. *Discover Geoscience*, v. 2, n. 1, 20 jun. 2024.
- MORETTIN, P.A.; TOLOI, C.M. *Análise de Séries Temporais*. São Paulo, Blucher, 2006.
- MOSES, O.; BLAMEY, R. C.; REASON, C. J. C. Extreme rainfall events over the Okavango river basin, southern Africa. *Weather and Climate Extremes*, v. 41, p. 100589, set. 2023.
- MUNDAY, C.; WASHINGTON, R.; HART, N. African Low-Level Jets and Their Importance for Water Vapor Transport and Rainfall. *Geophysical Research Letters*, v. 48, n. 1, 15 jan. 2021.
- NICHOLSON, S. E. An analysis of the ENSO signal in the Tropical Atlantic and western Indian oceans. *International Journal of Climatology*, v. 17, n. 4, p. 345–375, 30 mar. 1997.
- NICHOLSON, S. E. The ITCZ and the Seasonal Cycle over Equatorial Africa. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 99, n. 2, p. 337–348, fev. 2018.
- PEREIRA, C. A. et al. Drivers of seasonal rainfall variability over the Angolan and Namibian plateaus. *International Journal of Climatology*, v. 44, n. 11, p. 3706–3725, 22 jul. 2024.
- RAMSAR SITES INFORMATION SERVICE. RIS – Ramsar Information Sheet:

Okavango Delta System (Site nº 879), 2021. Disponível em:<
https://rsis Ramsar.org/RISapp/files/RISrep/BW879RIS_2103_en.pdf>. Acesso em: 4
ago. 2025.

RAY, S. et al. Time Series SARIMA Modelling and Forecasting of Monthly Rainfall
and Temperature in the South Asian Countries. Earth Systems and Environment, v. 5, n.
3, p. 531–546, 17 mar. 2021.

OKACOM, Comissão Permanente das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Okavango.
Relatório de Análise Diagnóstica Transfronteiriça da Bacia Hidrográfica do Cubango-
Okavango. Maun, Botsuana: OKACOM, 2011.

Anexos



Tabela 1: Locais dos bancos de dados.



Figura 1 - Locais de medições pluviométricas na Bacia Hidrográfica do Cubango-
Okavango.



Equação 1- Modelo SARIMA



Equação 2 - Critério de Informação Akayke (AIC)



Equação 3 - Raiz do erro quadrático médio (RMSE)



Equação 4 - Erro médio absoluto



Tabela 2 - Ocorrência de dias secos e úmidos, e maiores registros de dias consecutivos secos e consecutivos úmidos



Tabela 3 - Maior e menor registro de acumulado anual (ano que aconteceu); máximo volume registrado em 1 dia; média anual da série temporal



Figura 2 - Acumulado anual de chuva e anomalia registrada com relação à média da série temporal. Locais: a) Caiundo - Angola; b) Nkurenkuru - Namíbia; c) Mashare - Namíbia; d) Mohembo - Botsuana.



Figura 3 - Acumulado anual de chuva e anomalia registrada com relação à média da série temporal. Locais: e) Delta - Swamp Stop; f) Delta - Oeste; g) Delta - Centro; h) Delta - Leste; i) Delta - Sul.



Figura 4 - Gráficos boxplot da precipitação mensal da série temporal para Caiundo, Nkurenkuru, Mashare e Mohembo.



Figura 5 - Gráficos boxplot da precipitação mensal da série temporal para as cinco regiões do Delta do Okavango.



Figura 6 - Acumulado anual de chuva e anomalia (referente à média anual da ST) das estações para Caiundo (primeira coluna) e Delta-Centro (segunda coluna). a) e b) = Primavera (SON); c) e d) = Verão (DJF); e) e f) = Outono (MAM).



Figura 7 - Acumulado anual de chuva registrado, entre 1981 e 2019, para Caiundo, Nkurenkuru, Mashare e Mohembo.



Figura 8 - Acumulado anual de chuva registrado, entre 1981 e 2019, para cinco regiões do Delta do Okavango.



Figura 9 - Modelo de previsão de chuva para Caiundo e Delta - Centro



Tabela 4 - Métricas de desempenho para os modelos de previsão.

CÓDIGO: ET1136

AUTOR: CIBELLE FERREIRA DOS SANTOS

ORIENTADOR: ADERSON FARIAS DO NASCIMENTO

TÍTULO: Uso do Source Scanning Algorithm (SSA) na sismologia

Resumo

A determinação da localização hipocentral é um problema fundamental da sismologia, tradicionalmente resolvido pelo método de Geiger. No entanto, a análise manual das ondas P e S em longos períodos de registro pode ser impraticável. Como alternativa, métodos baseados no Source Scanning Algorithm (SSA) ajustam sistematicamente a posição do hipocentro em um espaço discretizado, maximizando uma função de “brilho”. Embora eficaz, o SSA é computacionalmente intensivo, o que motivou esforços recentes de paralelização. Este plano de pesquisa propõe o uso de dados sintéticos e reais para investigar as condições em que o SSA supera os métodos convencionais, considerando número de estações, relação sinal-ruído e geometria da rede. Os objetivos incluem compreender o funcionamento do SSA, localizar eventos sintéticos, adicionar ruído e testar o algoritmo em diferentes cenários, além de validar a metodologia com dados reais de uma rede do nordeste do Brasil e comparar os resultados com o método de Geiger. As versões seriada e paralelizada do SSA estão disponíveis e serão aplicadas para avaliar sua precisão, robustez e viabilidade como ferramenta de monitoramento sísmico no Brasil.

Palavras-chave: Localização Hipocentral; Método Geiger; Source Scanning Algorithm (SSA)

TITLE: Use of the Source Scanning Algorithm (SSA) in Seismology

Abstract

Hypocentral location is a fundamental problem in seismology, traditionally solved by the Geiger method. However, manual picking of P and S waves over long recording periods can be impractical. As an alternative, methods based on the Source Scanning Algorithm (SSA) systematically adjust the hypocenter position in a discretized space, maximizing a “brightness” function. Although effective, SSA is computationally intensive, which has motivated recent efforts toward parallelization. This research plan proposes the use of synthetic and real data to investigate the conditions under which SSA outperforms conventional methods, considering the number of stations, signal-to-noise ratio, and network geometry. The objectives include understanding SSA’s operation, locating synthetic events, adding noise and testing performance under

different scenarios, as well as validating the methodology with real data from a seismic network in northeastern Brazil and comparing the results with the Geiger method. Serial and parallelized versions of SSA are available and will be applied to assess its accuracy, robustness, and feasibility as a tool for seismic monitoring in Brazil.

Keywords: Hypocentral location; Geiger method; Source Scanning Algorithm (SSA)

Introdução

A determinação da localização hipocentral é um aspecto fundamental da sismologia, embora constitua um problema malposto segundo o critério de Hadamard. Ela envolve a estimativa das coordenadas espaciais de um evento sísmico (incluindo profundidade) e do tempo de origem. Tradicionalmente, esse problema é tratado utilizando o método de Geiger (Geiger, 1912), que ajusta iterativamente as coordenadas para minimizar os resíduos entre os tempos de chegada observados e as previsões do modelo (Lee & Lahr, 1975; Klein, 1978, 1989; Barry et al., 1986). No nordeste do Brasil, várias redes sismográficas registram continuamente dados por vários meses ou anos; a seleção visual das ondas P e S para esse período pode ser impraticável. Métodos alternativos têm sido explorados, como o empilhamento de formas de onda, eliminando a necessidade de identificar manualmente as fases sísmicas (Cesca & Grigoli, 2015; Grigoli et al., 2016). Esses métodos, baseados em variações do Source Scanning Algorithm (SSA) desenvolvido por Kao & Shan (2004), ajustam sistematicamente a posição do hipocentro (x, y, z) em um espaço discretizado, maximizando uma função de “brilho” que indica a precisão da localização.

Metodologia

Embora eficaz, o SSA é computacionalmente intensivo, o que motivou esforços recentes de paralelização, permitindo sua aplicação contínua para aquisição de dados (Leandro et al., 2020). No entanto, para otimizar seu desempenho, é crucial compreender sob quais condições específicas, como o número de estações disponíveis, a relação sinal-ruído e a geometria da rede sísmica, o SSA supera os métodos convencionais. Portanto, este plano de pesquisa propõe o uso de dados sintéticos e reais para investigar essas condições e promover o uso rotineiro do SSA na sismologia. Os objetivos incluem compreender o funcionamento do algoritmo SSA, localizar eventos sintéticos, adicionar ruído a sismogramas e testar o desempenho do SSA sob diferentes níveis de ruído e geometrias de aquisição, validar a metodologia com dados reais de uma rede sísmica no nordeste do Brasil, para a qual já existe um catálogo de eventos utilizando o método de Geiger; e, finalmente, comparar os resultados obtidos por ambos os métodos.

Resultados e Discussões

Atualmente, as versões seriada e paralelizada do Source Scanning Algorithm (SSA) estão implementadas e disponíveis para uso no projeto. O algoritmo será testado para a localização automática de eventos sísmicos, com foco especial em situações desafiadoras, como ambientes com de ruído ou redes sismográficas com geometria desfavorável. Esses testes permitirão avaliar a capacidade do SSA em processar grandes volumes de dados sem a necessidade de identificação manual das fases sísmicas, oferecendo uma alternativa ao método tradicional de Geiger. Além disso, a metodologia será aplicada tanto em dados sintéticos quanto em registros reais de uma rede sísmica no nordeste do Brasil, possibilitando análises comparativas entre diferentes cenários de aquisição e condições de ruído.

Conclusão

A comparação dos resultados obtidos pelo SSA com aqueles do método de Geiger permitirá uma avaliação detalhada da precisão, robustez e viabilidade do algoritmo como ferramenta operacional para o monitoramento sísmico rotineiro no Brasil. Ressalta-se que o projeto ainda se encontra em fase de testes da metodologia, sendo que os resultados finais ainda não estão consolidados. Espera-se que essa análise inicial forneça subsídios para a adoção rotineira do SSA em redes sísmicas, especialmente em contextos onde o processamento manual das ondas P e S seria impraticável.

Referências

Kao, H., & Shan, SJ (2004). O algoritmo de varredura de fontes: Mapeando a distribuição de fontes sísmicas no tempo e no espaço. *Geophysical Journal International* , 157 (2), 589-594. Zahradník, J., Janský, J. e Plicka, V. (2015). Análise do algoritmo de varredura de fonte com um novo seletor de onda P. *Jornal de Sismologia* , 19 , 423-441. Leandro, WP, Santana, FL, Carvalho, BM, & do Nascimento, AF (2020). Algoritmo de varredura de fonte paralela usando GPUs. *Computadores e Geociências* , 140 , 104497. Grigoli, F., Cesca, S., Amoroso, O., Emolo, A., Zollo, A., & Dahm, T. (2014). Localização automatizada de eventos sísmicos por análise de coerência de forma de onda. *Geophysical Journal International* , 196 (3), 1742-1753. Barry, R., Lienert, E., Berg, E., Frazer, Neil L., 1986. Hypocenter: An earthquake location method using centered, scaled, and adaptively damped least squares. *Bull. Seismol. Soc. Am.* 76 (3), 771–783, <http://www.bssaonline.org/cgi/content/abstract/76/3/771>. Cesca, Simone, Grigoli, Francesco, 2015. Chapter two - full waveform seismological advances for microseismic monitoring. In: Dmowska, Renata (Ed.), *Advances in Geophysics*. In: *Advances in Geophysics*, vol. 56, Elsevier, pp. 169 – 228. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.agph.2014.12.002>, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065268714000259>. Geiger L 1912 Probability Method for the Determination of Earthquake Epicenters from the Arrival Time Only *Bull. St. Louis Univ* 8 56–71 Grigoli, Francesco, Cesca, Simone, Krieger, Lars, Kriegerowski, Marius, Gammaldi, Sergio, Horalek, Josef, Priolo, Enrico, Dahm, Torsten, 2016. Automated microseismic event location using master-event waveform stacking. *Sci. Rep.* 6, 25744. <http://dx.doi.org/10.1038/srep25744>. Harris D., Albaric J., Goertz-Allmann B., Kuehn D., Sikora S., Oye V. (2017) Interference suppression by adaptive

cancellation in a high arctic seismic experiment. *Geophysics* 82(4):V201–V209. Harris D. B., Jarpe S. P., Harben P. E. (1991) Seismic noise cancellation in a geothermal field. *Geophysics* 56(10):1677–1680. Kao, Honn, Shan, Shao-Ju, 2004. The source-scanning algorithm: mapping the distribution of seismic sources in time and space. *Geophys. J. Int.* 157 (2), 589–594. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-246X.2004.02276.x>. Klein, F.W., 1978. Geol. Surv. Open-File Rept. - Hypocenter Location Program-HYPOINVERSE: Users guide to Versions 1, 2, 3 and 4. Technical Report, United States Geological Survey 78-694, pp. 1–113. Klein, F.W, 1989. Geol. Surv. Open-File Rept.-Users Guide to HYPOINVERSE, a Program for VAX computers to solve for Earthquake Locations and Magnitudes. Technical Report 89-314, United States Geological Survey, pp. 1–59. Leandro, W. P., Santana, F. L., Carvalho, B. M., & do Nascimento, A. F. (2020). Parallel Source Scanning Algorithm using GPUs. *Computers & Geosciences*, 140, 104497. Lee, W.H.K., Lahr, J.C., 1975. Geol. Surv. Open-File Rept. - HYPO71 (Revised): a Computer Program for Determining Hypocenter, Magnitude, and First-Motion Pattern of Local Earthquakes. Technical Report 75-311, United States Geological Survey, pp. 1–116. Rost S., Thomas C. (2002) Array seismology: Methods and applications. *Reviews of geophysics* 40(3).

CÓDIGO: ET1148

AUTOR: AMANDA FRANCA DE FARIAS

ORIENTADOR: POLIANA IARA DE FREITAS TOLEDO

TÍTULO: Avaliação do potencial mineral de pegmatitos da Província Borborema baseada em dados geoquímicos

Resumo

A Província Pegmatítica de Solonópole (PPS), localizada no estado do Ceará, está inserida no contexto geotectônico da Província Borborema. Os pegmatitos da PPS são graníticos, heterogêneos, do tipo Lítio-Césio-Tântalo (LCT), contendo mineralizações de Li, Ta, Nb, em amblygonita e tantalita-columbita, além de minerais industriais e gemas, como feldspato, quartzo e turmalina. A caracterização geoquímica de rochas da área, incluindo pegmatitos, granitoides (estéreis, férteis e fracionados) e xistos, permitiu interpretar a evolução dos magmas pegmatíticos e avaliar seu potencial econômico. Para avaliar o grau de fracionamento dos pegmatitos, foram utilizadas as razões K/Rb e Mg/Li. Baixas razões K/Rb e Mg/Li nos pegmatitos demonstram uma correlação evolutiva com os granitoides férteis e fracionados, que apresentam valores mais elevados para essas razões. Essa correlação evolutiva pode refletir a gênese dos pegmatitos a partir da cristalização fracionada desses granitoides. A análise de um diagrama Spider para Elementos Terras Raras (ETR), normalizado pelo condrito, registra que os xistos possuem maiores concentrações de ETRs em comparação aos pegmatitos, o que afasta a possibilidade de geração desses corpos pegmatíticos através do processo de anatexia dos xistos encaixantes. Dados geoquímicos dos pegmatitos (incluindo os da classe LCT) e granitos férteis revelaram correlação positiva entre Nb e Ta, o que pode indicar a presença de columbita-tantalita.

Palavras-chave: Pegmatitos; Província Borborema; Solonópole; Análise Geoquímica.

TITLE: Assessment of the mineral potential of pegmatites in the Borborema Province based on geochemical data

Abstract

The Solonópole Pegmatite Province (PPS), located in the state of Ceará, lies within the geotectonic framework of the Borborema Province. At the PPC, granitic pegmatites are

heterogeneous, and classified as the Lithium-Cesium-Tantalum (LCT) type, hosting Li-Ta-Nb mineralization in amblygonite and tantalite-columbite, as well as industrial minerals (feldspar, quartz) and gems (tourmaline). The geochemical characterization of rocks from the area, including pegmatites, granitoids (sterile, fertile, and fractionated), and host schists, allowed the interpretation of the evolution of the pegmatitic magmas and the evaluation of their economic potential. K/Rb and Mg/Li ratios were used to assess the degree of fractionation of the pegmatites. Low K/Rb and Mg/Li ratios in the pegmatites demonstrate an evolutionary correlation with fertile and fractionated granitoids, which present higher values for these ratios. This evolutionary correlation may indicate that the pegmatites formed as a result of fractionation of these granitoids. Furthermore, chondrite-normalized Rare Earth Element (REE) patterns are significantly depleted in the pegmatites relative to the host schists, which rules out the possibility of these pegmatitic bodies being generated through anatexis of the host schists. A positive correlation between Nb and Ta in pegmatites (including those of the LCT class) and fertile granites may indicate the presence of columbite-tantalite minerals.

Keywords: Pegmatites; Borborema Province; Solonópole; Geochemical Analysis.

Introdução

Pegmatitos são rochas ígneas, geralmente graníticas, que apresentam cristais de tamanhos variáveis e capacidade de concentrar minerais de interesse e elementos raros. A Província Borborema (PB), localizada no Nordeste do Brasil, hospeda ampla variedade desses corpos, conhecidos desde a Primeira Guerra Mundial, quando foram explorados para a obtenção de mica. Atualmente, a província apresenta crescente importância econômica, devido à ocorrência de pegmatitos com minerais de interesse portadores de metais estratégicos (Ta, Nb, Li, Be e Sn), minerais industriais (feldspatos, quartzo, mica branca e caulim) e gemas (berilo, turmalina) (Beurlen et al., 2014).

Os pegmatitos da Província Borborema foram classificados por Johnston (1945) como homogêneos (geralmente estéreis, sem zoneamento interno) ou heterogêneos (geralmente enriquecidos em Be-Li-Ta-Sn, com variação mineralógica e textural). Ele propôs também um modelo de zoneamento interno dos pegmatitos heterogêneos, baseado na mineralogia e textura apresentada por cada zona. A Zona I é geralmente composta por muscovita intercalada com quartzo de granulação média e feldspato. A Zona II é representada por um pegmatito de granulação média contendo K-feldspato + quartzo $\pm$ albita com intercrescimento gráfico de quartzo e feldspato, apresentando um tamanho de grão crescente para dentro. A Zona III é composta por grandes cristais de pertita e a Zona IV é formada por um núcleo monominerálico de quartzo maciço.

Dois modelos principais explicam a gênese dos pegmatitos férteis; (i) cristalização fracionada de magmas residuais derivados de plútons graníticos parentais; e (ii) anatexia de rochas encaixantes, gerando magmas anatéticos. No primeiro caso, modelos de

distribuição regional dos pegmatitos a partir de um plúton parental, evidenciam que os pegmatitos menos fracionados (estéreis) se encontram na zona mais central ou mesmo no granito parental, já os pegmatitos mais fracionados (enriquecidos em Be, Nb, Ta, Li e Cs) se encontram nas zonas mais distais.

Para os pegmatitos da PB, o modelo proposto divide as zonas, do centro da província para as regiões mais distais, em: a) zona portadora de Ta; b) zona portadora de Ta-Be; c) zona portadora de Be; d) zona portadora de Sn; e) zona portadora de ETR (Beurlen et al., 2014). Esta distribuição regional não é esperada para pegmatitos férteis (e.g. Tanco), pois ainda há dúvidas sobre a identificação do magma parental.

Neste estudo, foram analisados dados geoquímicos da Província Pegmatítica de Solonópole (PPS), que faz parte do Distrito Pegmatítico de Solonópole/Quixeramobim (DPSQ), no estado do Ceará, nos municípios de Solonópole, Quixadá, Milhã e Banabuiú (Souza, 1985). O DPSQ integra Subprovíncia Pegmatítica do Ceará e hospeda parte dos corpos pegmatíticos que compõem a Província Pegmatítica da Borborema. Os pegmatitos do DPSQ são de natureza granítica, heterogêneos do tipo LCT, apresentando mineralizações de Li, Ta, Nb, assim como minerais industriais (feldspato, quartzo) e gemas (turmalina). Minerais de minério, como amblygonita e tantalita-columbita, são responsáveis pelas mineralizações de Li-Ta-Nb nestes pegmatitos (Moreira e Silva et al., 2012). O objetivo deste trabalho foi caracterizar geoquimicamente pegmatitos, granitoides (estéreis, férteis e fracionados) e xistos encaixantes para interpretar a evolução dos magmas pegmatíticos e analisar o potencial econômico da região de Solonópole.

Metodologia

A metodologia adotada neste trabalho foi dividida em duas etapas principais: levantamento bibliográfico e análise de dados geoquímicos.

A primeira etapa do estudo consistiu em uma pesquisa bibliográfica detalhada para a fundamentação teórica. Esta pesquisa abordou a definição, gênese, classificação e os processos de concentração de elementos de interesse econômico em pegmatitos. Posteriormente, o estudo foi direcionado aos corpos pegmatíticos da Província Borborema, com ênfase na Província Pegmatítica de Solonópole (PPS). Nesta fase, foram investigados o contexto geotectônico local, os possíveis modelos genéticos dos pegmatitos, a classificação dessas rochas, seu potencial econômico e as correlações entre os pegmatitos da PPS com outras províncias pegmatíticas espalhadas ao redor do mundo.

A segunda etapa compreendeu o tratamento e a análise de um banco de dados geoquímicos da região de Solonópole, obtidos a partir da análise de amostras de solo coletadas através de sondagem rotoperfussiva. Inicialmente, os dados foram organizados em planilhas no software Microsoft Excel e, em seguida, processados e analisados no software ioGAS. A análise de geoquímica de rocha total abrangeu amostras de pegmatitos (incluindo da classe LCT), granitoides (estéreis, férteis e fracionados) e xistos da região, permitindo formular uma interpretação dos possíveis modelos genéticos dos pegmatitos estudados e seu potencial econômico. A interpretação dos dados baseou-se na elaboração de ferramentas gráficas e analíticas, como diagramas de correlação elementar, razões indicadoras de fracionamento (K/Rb, Mg/Li), diagramas de Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo condrito, histogramas, gráficos do tipo box plot e perfis de sondagem.

Resultados e Discussões

Os dados geoquímicos analisados contemplam seis classes de rochas (Figura 1): Pegmatitos do tipo LCT; Pegmatitos comuns; Xistos; Granitoides fracionados; Granitoides férteis e Granitoides estéreis. Os perfis dos furos de sondagem rotoperfussiva (Figuras 2 a 4) mostram a distribuição dessas rochas, assim como a relação de teores de elementos de interesse (Li, Rb, Cs, Be, Nb, Sn e Ta).

O furo SOL-RC-006 (Figura 2), atingiu a profundidade de 60 m e atravessou seções de granitoides fracionados, xistos, granitoides férteis e pegmatitos. No intervalo entre 17,5 m e 37,5 m, observa-se um enriquecimento nos elementos Li, Rb, Cs, Be, Nb, Sn e Ta, associado à ocorrência dos pegmatitos. O furo SOL-RC-007 (Figura 3) atingiu 84 m de profundidade e interceptou 5 classes de rocha: granitoides fracionados, xistos, granitoides férteis, pegmatitos e granitoides estéreis. Este perfil também apresenta enriquecimento em Li, Rb, Cs, Be, Nb, Sn e Ta na faixa de profundidade em que ocorrem os pegmatitos (18 m a 25 m). O furo SOL-RC-008 (Figura 4), com profundidade final de 68 m, foi o único que interceptou todas as seis classes litológicas investigadas, destacando-se por ser o único a atravessar o pegmatito do tipo LCT. O padrão geoquímico observado é consistente com os outros perfis, apresentando altos teores de elementos incompatíveis no intervalo de ocorrência dos pegmatitos (40 m a 57,5 m). Dentro deste intervalo, foram identificados dois picos de maior concentração dos elementos, diretamente associados à classe dos pegmatitos LCT.

A distribuição dos elementos de interesse em cada classe de rocha foi analisada a partir de histogramas e diagramas boxplot. O histograma do cézio (Figura 5) apresenta uma

distribuição multimodal, é possível visualizar picos de concentração de amostras entre 18 e 56 ppm. As classes de granitoides estéreis e fracionados são as que apresentam menor concentração de Cs, enquanto os pegmatitos apresentam maior concentração. O xisto apresenta grande quantidade de amostras com concentrações significativas de Cs, maiores até que os granitoides férteis e fracionados, e se assemelhando ao pegmatito comum. O pegmatito LCT possui as amostras com maiores concentrações de Cs (1000 ppm).

O histograma do lítio (Figura 6) mostra uma distribuição ampla e assimétrica das amostras, com um pico principal em torno de 178 ppm. Observa-se um enriquecimento em lítio em quase todas as classes estudadas, sendo o xisto e os pegmatitos, principalmente LCT, as classes que apresentam maior concentração. O xisto alcança concentrações maiores que o pegmatito comum. Os granitoides férteis e fracionados também apresentam enriquecimento em lítio, porém inferior aos pegmatitos.

O histograma do tântalo (Figura 7) mostra que todas as amostras se concentram numa faixa de baixo teor de Ta, em torno de 6,3 ppm, o número de amostras diminui bastante conforme aumenta a concentração deste elemento, sendo as classes dos pegmatitos, principalmente do tipo LCT, as que hospedam os maiores valores. O pegmatito comum apresenta uma ampla faixa de distribuição. Já o pegmatito LCT concentra teores de Ta acima de 250 ppm. No histograma do rubídio (Figura 10) a maioria das amostras se concentra numa faixa de valores relativamente baixos, entre 50 e 250 ppm. As amostras anômalas são representadas principalmente pelos pegmatitos que alcançam concentrações maiores que 3000 ppm.

Foram gerados diagramas box plot (Figura 8) para analisar a distribuição dos elementos de interesse (Li, Rb, Cs, Be, Nb, Sn e Ta) para as seis classes de rocha estudadas. A linha central representa a mediana, a caixa abrange o intervalo interquartil, o ponto representa a média, as linhas (whiskers) mostram a variação dos dados e os triângulos representam outliers (valores anômalos). A classe dos granitoides estéreis apresentou as medianas mais baixas e as menores variações para todos os elementos de interesse. Os granitoides férteis, fracionados e xistos, apresentam concentrações mais elevadas dos elementos que os granitoides estéreis, sendo Li, Rb e Cs mais enriquecidos no xisto. O pegmatito comum mostra um salto significativo nas concentrações de todos os elementos em comparação com as classes anteriormente citadas. O pegmatito LCT é a classe que apresenta maior enriquecimento em todos os elementos analisados: as medianas e os outliers de mais alto teor para Li, Cs, Sn e Ta, indicando uma maior concentração de minerais com enriquecidos nesses elementos. Observa-se também uma variação significativa de teores, que pode ser atribuído à natureza heterogênea de corpos pegmatíticos. Como esses corpos possuem diferentes zonas que concentram minerais e texturas características, os minerais de minério podem se distribuir de forma heterogênea, influenciando a concentração dos metais nas diferentes amostras.

Para avaliar o grau de fracionamento dos pegmatitos, foram utilizadas as razões K/Rb e Mg/Li (Figura 9). Granitoides férteis e fracionados, com valores mais elevados para essas razões, correlacionam-se com os pegmatitos que registraram valores mais baixos. Isso indica sua provável evolução por cristalização fracionada a partir de um magma parental granítico fracionado e/ou fértil. Em contrapartida, os granitoides estéreis não demonstraram correlação com os pegmatitos, o que afasta a hipótese de atuarem como magmas parentais.

O diagrama da razão K/Rb versus Cs (Figura 10) mostra que os granitoides estéreis, férteis e fracionados apresentam razões K/Rb mais elevadas e concentrações mais baixas de Cs. Em contrapartida, os pegmatitos registram razões K/Rb mais baixas e concentrações mais altas de Cs. Observa-se uma correlação inversa: a razão K/Rb diminui à medida que o teor de Cs aumenta. Esse comportamento reflete o fato de que, durante a cristalização magmática, o K é preferencialmente incorporado em minerais potássicos (feldspatos e micas), enquanto o Rb e, sobretudo, o Cs permanecem no líquido residual, resultando em seu enriquecimento progressivo nos estágios tardios da evolução magmática. O aumento de Cs e Rb nos pegmatitos indica uma provável evolução por cristalização fracionada a partir dos magmas graníticos, sendo os pegmatitos do tipo LCT o tipo de rocha mais fracionada desse processo.

O diagrama de classificação La/Ta vs. Mg/Li, proposto por Shaw et al. (2022), foi utilizado para classificar as rochas estudadas, diferenciando os pegmatitos férteis e mineralizados dos pegmatitos estéreis e granitos. O princípio do diagrama baseia-se na evolução magmática por cristalização fracionada, onde as razões La/Ta e Mg/Li atuam como indicadores desse processo. Sendo o Mg um elemento compatível e o Li incompatível, a razão Mg/Li decresce com o fracionamento. De forma análoga, como o Ta é significativamente mais incompatível que o La, a razão La/Ta também decresce com o fracionamento. A aplicação do diagrama (Figura 11) mostra que as amostras de granitoides e xistos plotam predominantemente no campo dos “granitos e pegmatitos não mineralizados”, confirmando seu baixo potencial mineral. Os pegmatitos, por sua vez, concentram-se no campo dos “pegmatitos mineralizados em Lítio”, caracterizados por baixas razões Mg/Li e La/Ta, o que evidencia seu avançado estágio de fracionamento e, consequentemente, seu maior potencial econômico.

A presença de poucas amostras no campo dos “pegmatitos mineralizados em Ta” pode indicar concentrações de minerais como columbita-tantalita e microlita. Isso fica evidente no gráfico de dispersão para Nb e Ta (Figura 12) que revela correlação positiva entre os dois elementos e a presença de amostras anômalas (outliers), com teores elevados desses elementos, em pegmatitos e pegmatitos do tipo LCT.

O diagrama spider para Elementos Terras Raras (ETR), normalizado pelo condrito (Figura 13), demonstrou que os xistos possuem maiores concentrações de ETRs em comparação aos pegmatitos, o que torna improvável sua formação por fusão parcial dessas rochas. Caso os pegmatitos tivessem sido gerados por anatexia (fusão parcial dos xistos), seria esperado que eles apresentassem uma concentração de ETRs superior. Contudo, fases minerais como a allanita, zircão e granada podem ter sido preservadas no xisto e mantido os ETRs em sua estrutura cristalina durante a fusão, resultando em magmas empobrecidos nesses elementos e, conseqüentemente, em pegmatitos com baixos teores de ETRs. Dessa forma, um estudo petrográfico é necessário para avaliar a possibilidade de origem anatética dos pegmatitos.

Conclusão

A análise geoquímica das classes de rochas pertencentes à Província Pegmatítica de Solonópole (PPS) permitiu caracterizar a evolução magmática e avaliar o potencial mineral da área, confirmando a existência de um sistema pegmatítico fértil.

Os resultados obtidos apontam que a gênese dos pegmatitos da Província Pegmatítica de Solonópole (PPS) é mais consistente com um modelo de cristalização fracionada a partir de magmas graníticos. A afinidade geoquímica entre os Granitoides Fértiles/Fracionados e os pegmatitos é confirmada nos gráficos K/Rb vs Mg/Li e K/Rb e Cs, que posicionam estas litologias em uma provável trajetória de evolução magmática. Estes gráficos, juntamente com o diagrama de La/Ta vs. Mg/Li (Shaw et al., 2022), evidenciam um contínuo processo de fracionamento magmático como o principal mecanismo genético. Em contrapartida, a hipótese de geração por anatexia dos xistos encaixantes é considerada mais improvável, tendo em vista a incompatibilidade observada nos padrões de Elementos Terras Raras (ETR), embora estudos petrográficos sejam recomendados para uma confirmação definitiva.

O estudo permitiu a distinção de um espectro de diferenciação magmática que progride desde os granitoides menos evoluídos até os pegmatitos. Dentro deste espectro, a classe de rochas dos pegmatitos LCT representaria o estágio final e de maior fracionamento magmático. Os pegmatitos LCT concentram os teores mais elevados para todos os elementos de interesse econômico analisados (Li, Cs, Rb, Be, Nb, Ta, Sn), atingindo valores anormalmente altos, como mais de 1000 ppm de Li e 250 ppm de Ta, confirmados tanto nos histogramas quanto nos perfis de sondagem. Portanto, o potencial econômico na área de estudo está predominantemente associado aos corpos de pegmatitos, principalmente do tipo LCT, que se configuram como o alvo principal para trabalhos de exploração mineral na região de Solonópole.

Referências

BEURLIN, Hartmut et al. Perspectives for Li-and Ta-mineralization in the Borborema Pegmatite Province, NE-Brazil: a review. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 56, p. 110-127, 2014.

ČERNÝ, Petr; ERCIT, T. Scott. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, v. 43, n. 6, p. 2005-2026, 2005.

ČERNÝ, Petr. Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, v. 18, n. 2, p. 49-67, 1991.

MÜLLER, Axel; ROMER, Rolf L.; PEDERSEN, Rolf-Birger. The Sveconorwegian pegmatite province—thousands of pegmatites without parental granites. *The Canadian Mineralogist*, v. 55, n. 2, p. 283-315, 2017.

LONDON, David; MORGAN, George B. The pegmatite puzzle. *Elements*, v. 8, n. 4, p. 263-268, 2012.

LIMA, Martha Noélia et al. Rb-Sr and K-Ar ages for pegmatites from the Banabuiú region, Borborema Province, Brazil. *Estudos geológicos*, v. 19, n. 2, p. 188-192, 2009.

CARDOSO, T. et al. Novas ocorrências de fosfatos em pegmatitos do Ceará. *Comunicações Geológicas, Especial II*, p. 761-763, 2014.

JOHNSTON JR, W. D. Beryl-tantalite pegmatites of Northeastern Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, v. 56, n. 11, p. 1015-1070, 1945.

SOUZA, J. V. de. Geologia dos pegmatitos de metais raros da região W e NW de Solonópole – CE. Fortaleza: UFC. Departamento de Geologia. 1985. 109p. il. figs. mapas. (Tese apresentada ao concurso para provimento de cargo de professor titular do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará).

MOREIRA, M. A. M.; SILVA, C. A. Estudo dos pegmatitos litiníferos da região de Solonópole–CE. Fortaleza, DNPM, 2012.

Anexos



Figura 1: Legenda dos gráficos gerados.



Figura 2: Perfil geológico do furo de sondagem SOL-RC-006.



Figura 3: Perfil geológico do furo de sondagem SOL-RC-007.



Figura 4: Perfil geológico do furo de sondagem SOL-RC-008.



Figura 5: Histograma do Cs.



Figura 6: Histograma do Li.



Figura 7: Histograma do Ta.



Figura 8: Diagramas box plot.



Figura 9: Razões K/Rb e Mg/Li.



Figura 10: Gráfico da razão K/Rb versus Cs.



Figura 11: Diagrama de classificação La/Ta vs. Mg/Li.



Figura 12: Gráfico de dispersão para Nb e Ta.



Figura 13: Diagrama spider para Elementos Terras Raras (ETR), normalizado pelo condrito.

CÓDIGO: ET1150

AUTOR: WAGNER JEFFERSON RODRIGUES DA SILVA

ORIENTADOR: DAVID MENDES

TÍTULO: INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS EM DESASTRES AÉREOS: DETALHAMENTO ATMOSFÉRICOS

Resumo

Este trabalho tem como objetivo entender as influências meteorológicas em desastres aéreos. É fundamental para a segurança na aviação, compreender como os fatores atmosféricos podem influenciar na segurança do voo, desde decolagem até seu pouso. As condições climáticas adversas são um dos principais fatores contribuintes para acidentes aéreos. Desastres aéreos podem ser causados por um somatório de fatores, que vão desde a falta de fiscalização de uma empresa aérea que não realiza a manutenção adequada de suas aeronaves, a fadiga mental e física dos pilotos devido ao excesso de horas de voo, condições meteorológicas adversas durante o voo, falta de treinamento adequado da tripulação ou até mesmo interferências na comunicação de cabine.

Palavras-chave: Meteorologia da Aviação, Acidentes aéreos; condições meteorológicas

TITLE: Meteorological Influences on Air Disasters: Atmospheric Details

Abstract

This work aims to understand the detrimental influences on aviation disasters. Understanding how atmospheric factors can influence flight safety, from takeoff to landing, is crucial for aviation safety. Adverse weather conditions are a major contributor to aviation accidents. Aviation disasters can be caused by a combination of factors, ranging from a lack of oversight by an airline that fails to properly maintain its aircraft, to pilots' mental and physical fatigue due to excessive flight hours, adverse conditions during flight, lack of adequate crew training, or even interference with cockpit communication.

Keywords: Aviation Meteorology, Air Accidents; Adverse Conditions

Introdução

O clima desempenha um papel significativo em muitos acidentes de aviação, com condições como ventos fortes, baixa visibilidade, teto baixo, e alta densidade de altitude sendo fatores críticos. Outros fenômenos, como a turbulência, a precipitação intensa e o congelamento da aeronave, também apresentam sérios riscos. Além disso, eventos climáticos extremos, incluindo tempestades, cisalhamento do vento, e raios, podem causar falhas catastróficas. Fenômenos mais sutis, como o congelamento do carburador, correntes ascendentes e descendentes, e elevação térmica, juntamente com temperaturas extremas, também podem afetar o desempenho e a segurança da aeronave. NTSB (National Transportation Safety Board) 2010.

De acordo com os dados da organização da Aviação Civil Internacional (ICAO) que é um órgão relacionado a ONU mostram que a aviação comercial é um dos meios de transportes mais seguros do mundo, e as estatísticas nos últimos 20 anos demonstram umas tendências de queda na taxa global dos acidentes aéreos, isso se dá pelo contínuo investimento na melhoria da segurança dos voos. Apesar de acidentes com grande repercussão midiática, a relação dos números dos números de acidentes fatais e de mortes tem diminuído profundamente dumas tendências sem proporção ao aumento do volume de voos.

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

Metodologia

A relação entre a aviação e a meteorologia é que as duas lidam com dados quantitativos precisos (velocidade do vento em km/h, temperatura em °C, pressão em hPa). No entanto, esses dados sozinhos podem não ser suficientes, nesse ponto a abordagem qualitativa se torna essencial para fornecer o contexto, podendo incluir: Observações subjetivas, como os relatos dos pilotos sobre a sensação de turbulência, a visibilidade real em uma névoa, a forma como nuvens se move ou a experiência de enfrentar uma tempestade.

A análise de estudos de caso de acidentes ou incidentes, visa compreender a sequência de eventos, as decisões humanas e a percepção dos riscos. Além disso, a comunicação entre equipes é importante para entender como as informações meteorológicas são transmitidas entre os controladores de tráfego aéreo, pilotos e os meteorologistas, e se existem ruídos ou falhas nessa comunicação que possam impactar a segurança operacional.

O caráter qualitativo da pesquisa é fundamental para criar uma visão abrangente, pois estabelece a conexão entre os dados meteorológicos e uma série de fatores inter relacionados. isso inclui: fatores humanos (como o estresse do piloto, a experiência da

tripulação e o processo de tomada de decisão); fatores operacionais (as restrições inerentes à aeronave e a infraestrutura do aeroporto); e fatores ambientais (a geografia do local e as características específicas da região em que a ocorrência se deu). Segundo GULTEPE et al. (2019, p. 136), “a abordagem qualitativa é essencial para compreender as variáveis meteorológicas de forma contextualizada, fornecendo uma visão mais abrangente dos fatores que impactam a segurança na aviação”.

Na primeira parte do trabalho foi realizada a coleta de dados por meio de análises de relatórios e revisão bibliográfica. A análise documental utilizou relatórios de acidentes aéreos da Aviation Safety Network (ASN), que envolveu as seguintes etapas: Coleta de dados na base ASN. Contém informações detalhadas sobre acidentes aéreos, incluindo data, local, tipo de aeronave, fase do voo, número de vítimas e descrição do incidente. Categorização dos acidentes: Classificação dos acidentes aéreos de acordo com as condições meteorológicas presentes no momento do incidente (ex: visibilidade reduzida, formação de gelo, rajadas de vento). Esses relatórios, considerados fontes primárias, fornecem insights sobre as circunstâncias dos incidentes (PECHARROMÁN e VEIGA, 2018)

Na segunda parte da pesquisa foram selecionados alguns acidentes aéreos e quais seriam as principais causas. Foram escolhidos 3 acidentes no que se refere a congelamento, 1 relâmpago, 3 tempestades, 1 turbulência e/ou vento cruzado, 3 Vento cruzado e/ou corrente descendente. O objetivo era reunir apenas os acidentes que tiveram um relatório de investigação concluído, que tiveram pelo menos uma vítima. Os relatórios de investigação dos acidentes foram disponibilizados na internet pelas agências investigadoras em formato PDF, após a conclusão das investigações, e foram reunidos no site da Aviation Safety Network (ASN), onde tínhamos um link direto para o documento dos relatórios das agências investigadoras, eles são uma compilação de todas as informações que foram apuradas durante o processo de pesquisa.

E na terceira parte foi feita 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.

Com o intuito de identificar os principais fatores de risco e propor medidas para aprimorar a segurança da aviação. Identificar os fatores de maior risco: Analisar os tipos de condições meteorológicas que representam maior risco para a aviação, e avaliar seus impactos específicos na segurança dos voos.

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, vento cruzado e/ou corrente descendente. 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.

Cada fenômeno meteorológico apresenta desafios específicos e singulares para a segurança da aviação, com impactos variados dependendo da região e da época do ano. A meteorologia é um fator essencial para a aviação segura, exigindo práticas robustas para mitigação de riscos e resposta a eventos climáticos. A preparação das equipes de aviação, por meio de treinamento e acesso a ferramentas de monitoramento, é fundamental para a tomada de decisões rápidas e eficazes em situações de risco meteorológico.

Durante a pesquisa, foram identificadas as seguintes causas de acidentes aéreos causados por condições meteorológicas: congelamento (Icing) (Figura 1), Relâmpago (Light strike) (Figura 2 e 2.1), Tempestade (Figura 3), Turbulência (Figura 4), Tesoura de vento e corrente de ar descendente (Windshear and Downdraft) (Figura 5).

Congelamento - Fokker 100

Descrição da aeronave envolvida no acidente

O lançamento do Fokker (Tabela 1) 100 foi anunciado em novembro de 1983, é avião de porte médio e seu período de produção iniciou-se em 1986 e foi até o ano 1997. Esse modelo de aeronave foi planejado para atender aos interesses de empresas aéreas que atuam em mercados de transporte aéreo tanto domésticos como regionais. Foi projetada e construída pela fabricante holandesa Fokker Aircraft B.V.

Tabela 1 - descrição da aeronave Fokker 100

Descrição do acidente

O aeroporto Skopje-Petrovec está localizado a 16 quilômetros na direção leste da cidade da Escócia. O ponto de referência do aeroporto está a 41°57'40" de latitude Norte e 21°37'37" de leste longitude. A elevação do aeroporto é de 238 metros. A diferença entre a elevação da cabeceira da pista 34 (234,2 metros) e a cabeceira da pista 16 (238 metros) é 3,8 metros. A altitude de transição da zona aeroportuária é de 3.350 metros. O aeroporto possui uma pista com pistas de táxi e pátios. A pista 16/34 tem 2.450 metros de comprimento e 45 metros de largura. A via livre tem 2.570 x 300 metros. Serviço de combate a incêndio, serviço de primeiros socorros e equipamento de limpeza de neve são fornecidos no aeroporto. A operacionalidade anual do aeroporto é durante todo o ano com um aviso de que as condições de gelo durante o período de inverno de dezembro a fevereiro existem e devem ser tomadas em conta.

O acidente que ocorreu em 5 de março de 1993 (Tabela 2), o voo PMK301 da Palair, um Fokker 100 com registro PH-KXL, caiu logo após decolar do Aeroporto de Skopje, República da Macedônia, para um voo de passageiros programado para Zurique, Suíça. Ao todo, dentro da aeronave existiam 97 pessoas (5 tripulantes e 92 passageiros), setenta

e nove passageiros e quatro tripulantes não sobreviveram a queda e treze passageiros e um membro da tripulação da cabine sobreviveram.

Tabela 2 - Descrição do acidente do voo PMK301 da Palair

Informação meteorológica no dia do acidente

Em geral, uma circulação ciclônica de superfície se formou sobre o Mar Jônico. Ela foi impulsionada por um sistema frio e se moveu em direção ao leste, cruzando a Grécia. Essa atividade ciclônica causou circulações em altitudes mais elevadas que apresentaram uma intensidade moderada e vieram do norte.

O tempo nublado prevaleceu sobre toda a República da Macedônia:

- Stratocumulus 5/8 a 1.000 e 8/8 2.500 metros;
- Teto Stratus 1/8 - 4/8 a 300 - 500 metros;

Possível Cumulonimbus isolado, com a base em 800 metros e topo até 7,000 metros, gelo moderado e turbulência. A precipitação foi de intensidade moderada em forma de neve, granizo e chuva.

No dia do acidente, o Aeroporto de Skopje estava sob céu nublado o dia todo, com nuvens Stratus e Nimbostratus, e registrou neve. O vento soprava na direção norte com 3 a 5 nós. A visibilidade horizontal, da manhã até a tarde, variou entre 1.000 e 5.000 metros. A temperatura do ar estava em torno de 0 °C, com o ponto de orvalho entre -2 °C e -1 °C. A pressão atmosférica QNH era de 1.008 hectopascas.

Possíveis causas do acidente:

O relatório da investigação concluiu que a tragédia ocorreu sob condições climáticas frias. A causa principal foi a decolagem da aeronave com gelo acumulado nas asas, o que alterou seu perfil aerodinâmico e impediu a geração de sustentação adequada.

O acidente foi agravado por outros fatores:

Falha da equipe de solo e da tripulação em realizar o degelo (de-icing) antes da decolagem.

Falta de experiência da companhia aérea e padrões de segurança deficientes, em parte porque a empresa era iniciante no ramo da aviação e o país havia se tornado recém-independente.

Relâmpago - Swearingen SA226-AT Merlin IVA

Descrição da aeronave envolvida no acidente

O Swearingen SA226-AT Merlin IVA (Tabela 3) é um avião turboélice bimotor executivo e utilitário conhecido por sua durabilidade e versatilidade. Originalmente fabricado pela Swearingen Aircraft Corporation, que mais tarde foi absorvida pela Fairchild Aircraft, a aeronave faz parte da popular família Merlin. O desenvolvimento do Merlin começou nos anos 1960. Embora a produção tenha sido interrompida, muitos desses aviões ainda estão em serviço no mundo todo, o que comprova sua confiabilidade e resistência.

Tabela 3 - Descrição da aeronave Swearingen SA226-AT Merlin IVA

Descrição do acidente

No dia do acidente que ocorreu no dia 10 de outubro de 2001 (Tabela 4), a aeronave Fairchild modelo SA-226-AT «Merlin IV», matrícula EC-GDV, amplamente conhecida como «Metro II» ou «SW2» em referência à empresa Swearingen, a projetista da aeronave que deu origem aos conhecidos «Metros» e que posteriormente se fundiu com a Fairchild Aircraft Corp., tinha sido contratada para realizar um voo comercial internacional não programado para o transporte de passageiros entre os aeroportos de Barcelona, na Espanha, e Oran, na Argélia.

As operações de resgate correspondentes, nas quais participaram um total de oito aeronaves (4 aviões e 4 helicópteros), continuaram até 13 de outubro, quando foi decidido que não havia mais probabilidade de resgatar sobreviventes. Durante essas operações, destroços espalhados foram localizados e recuperados em um raio de 10 NM. Mais tarde, outros destroços da aeronave foram recuperados por embarcações de pesca na área, consistindo principalmente em pedaços de anteparo e painéis internos e restos de assentos, bem como alguns pertences pessoais, que estavam completamente deteriorados.

Tabela 4 - Descrição do acidente do modelo SA-226-AT «Merlin IV

Informação meteorológica no dia do acidente

Os dados meteorológicos do dia do acidente, incluindo mapas de previsão de baixo nível e relatórios METAR dos aeroportos de Barcelona, Reus, Palma de Maiorca, Valência e Alicante, indicaram a presença de uma frente fria.

Essas frentes são comuns na região do Mediterrâneo nessa época do ano e se caracterizam por uma região mais fria que o entorno, podendo causar chuvas, turbulência e tempestades localizadas com fortes descargas elétricas

As previsões para a área do acidente apontavam para chuvas e tempestades, que poderiam ser intensas em certas áreas, com baixa visibilidade, turbulência e formação de gelo acima de 14.000 pés. A previsão para o Aeroporto de Valência, especificamente, indicava a probabilidade de tempestades com chuva, nuvens cumulonimbus a 2.000 pés e visibilidade de 1.000 metros.

Causa Provável

Embora a causa exata do acidente não tenha sido estabelecida, o relatório considera que a causa mais provável foi a perda total do fornecimento de energia elétrica, que a tripulação não conseguiu restabelecer. Essa falha foi provavelmente causada por um raio enquanto a aeronave voava em meio a uma tempestade. O relatório menciona que o avião não estava equipado com gravadores de voz da cabine ou de dados de voo, pois estes não eram obrigatórios para aeronaves com seu peso máximo de decolagem.

Tempestade -Tupolev Tu-154M

Descrição da aeronave envolvida no acidente

O Tupolev Tu-154M (Tabela 5) é uma das versões mais aprimoradas do avião a jato de médio alcance Tu-154, que foi o pilar do transporte aéreo civil soviético e, posteriormente, russo, por várias décadas. Voou pela primeira vez em 1982 e entrou em produção em massa em 1984. Dispunha de 3 motores Soloviev D-30KU-154 que consumiam muito menos combustível e proviam maior aerodinâmica.

Tabela 5 - descrição da aeronave O Tupolev Tu-154M

Descrição do acidente

Em 22 de agosto de 2006 (Tabela 6), a tripulação do avião Tupolev Tu-154M KA-85185 da companhia aérea Pulkovo Airlines, realizava o voo regular de passageiros PLK 611/612 na rota São Petersburgo - Anapa - São Petersburgo.

A decisão de decolar foi baseada na previsão, sem levar em conta as condições meteorológicas reais, e sem um aeródromo alternativo.

Às 11:03, o avião decolou do aeroporto de Anapa. Após atingir o nível de voo FL380, a tripulação realizou manobras para desviar de focos de tempestade, relatou a presença de turbulência e solicitou o nível de voo 390. Às 11:34 h, a aeronave começou a perder altitude abruptamente e, às 11:37 h, a marca da aeronave desapareceu da tela do radar. O avião foi encontrado completamente destruído e queimado a 28,5 km com azimute de 04 graus do KTA do aeroporto de Donetsk. Os passageiros e a tripulação a bordo morreram.

Tabela 6 - Descrição do acidente KA-85185 da companhia aérea Pulkovo Airlines

Informação Meteorológica

O tempo real na área do acidente no momento mais próximo do acidente, de acordo com a estação meteorológica de aviação mais próxima de Donetsk (SPECI) às 11:37, era:

Vento na superfície: 190° a 6 m/s.

Visibilidade: 10 km.

Tempestade no aeródromo, chuva fraca, nuvens cumulonimbus significativas de 5-7 oitavos com base a 180 m.

Temperatura do ar: +20°C, ponto de orvalho: +18°C.

Pressão atmosférica QNH: 1009 hPa (756 mm Hg), QFE: 735 mm Hg, curso de aterrissagem 263, pista molhada, camada de água de até 2 mm, coeficiente de atrito 0,54 - 0,54 - 0,54.

Previsão para aterrissagem nas próximas duas horas: ocasionalmente, vento instável a 12 m/s, visibilidade 2000 m, tempestade, granizo, chuva, rajada de vento.

Durante a subida para o Nível de Voo 390 (11.950 m), a aeronave Tu-154M penetrou a frente de um cavado em altitude, na periferia de um vórtice ciclônico, onde cruzou a camada da tropopausa, situada entre 11,0 e 11,5 km. Nessa fase crítica, a aeronave provavelmente adentrou a zona de influência das células Cb, que se desenvolviam verticalmente entre 12-15 km. Essa condição expôs a aeronave a fenômenos meteorológicos severos associados, incluindo:

Precipitação intensa e granizo.

Fortes correntes ascendentes e descendentes.

Turbulência severa.

Causa provável

A investigação determinou que a causa do acidente foi a perda de controle no modo de voo manual com ângulos de ataque supercríticos, causando um estol com a subsequente transição para um parafuso plano e colisão com o solo com grande velocidade vertical. Os fatores foram considerados má coordenação da tripulação e o não cumprimento das instruções do Manual de Voo do Avião para evitar um estol. Além disso, os métodos de treinamento da tripulação utilizados foram insuficientes para demonstrar os perigos do voo manual em altas altitudes.

Turbulência - Fokker F-28 Fellowship 4000

Descrição da aeronave envolvida no acidente

Fokker F-28 Fellowship 4000 (Tabela 7) é uma das principais variantes do avião comercial de curto e médio alcance Fokker F28, projetado e fabricado pela empresa holandesa Fokker entre 1967 e 1987. O F-28 foi projetado para operar em aeroportos regionais e menores, com características que o tornaram único para a época. Ele possuía um trem de pouso triciclo com pneus grandes de baixa pressão, permitindo o uso em pistas não pavimentadas. Uma característica notável é o seu "freio aerodinâmico" na cauda, uma aplicação mais comum em aeronaves militares, que permite uma descida rápida e eficaz.

Tabela 7 - descrição da aeronave O Fokker F-28 Fellowship 4000

Descrição do acidente

Em 6 de outubro de 1981 (Tabela 8), às 16:04 GMT, a aeronave PH-CHI decolou do aeroporto de Zestienhoven em Roterdão para realizar um voo regular de passageiros da Companhia de Aviação Holandesa (N.L.M.) para Hamburgo, com uma escala em Eindhoven. A bordo estavam dois membros da tripulação de voo, duas hospedeiras de bordo e 13 passageiros.

Em um "briefing" meteorológico por volta das 15:20 GMT, a tripulação foi avisada de uma tempestade ao sul e leste de Roterdão. A previsão indicava ventos fortes, pouca visibilidade e trovoadas com nuvens cumulonimbus. Embora houvesse uma alta frequência de raios, não foi mencionado nenhum fenômeno meteorológico incomum, e não foi emitido um alerta SIGMET (mensagem de aviso meteorológico para fenômenos meteorológicos significativos).

Uma representação atual do tempo, como a que está disponível para meteorologistas, tripulações e controladores de tráfego aéreo em aeroportos, é derivada de uma imagem de radar. Em Schiphol, um observador de radar faz um esboço desta imagem de radar meteorológico, que está continuamente disponível, em intervalos regulares, e que é então distribuído para os aeroportos para uso posterior. A elaboração e distribuição do esboço geralmente leva cerca de 20 minutos.

Aproximadamente cinco minutos após a decolagem, a tripulação detectou intensa precipitação associada a uma linha de instabilidade no radar meteorológico de bordo. Imediatamente a seguir, a aeronave entrou em atitude de picada e impactou de cabeça para baixo nas proximidades do viaduto ferroviário de Moerdijk.

Tabela 8 - descrição do acidente da Companhia de Aviação Holandesa (N.L.M.)

informações meteorológicas

A situação meteorológica sobre os Países Baixos na data do acidente era caracterizada por um sistema de baixa pressão centrado sobre a Irlanda. Associada a este sistema, uma frente oclusa deslocou-se lentamente de sul para norte sobre o país ao longo do dia, gerando uma faixa de precipitação de intensidade variável.

Atrás desta frente oclusão, um cavado em altitude transportou ar frio de sudoeste a uma velocidade de 57 nós (aproximadamente 105 km/h) ao nível de 3.000 pés. A subsidência deste ar frio sobre uma camada de ar superficial relativamente quente e úmido resultou no desenvolvimento de instabilidade atmosférica significativa.

Esta instabilidade manifestou-se de forma particularmente intensa na região do Hollands Diep, sob a forma de aguaceiros fortes e tempestades. A combinação desta instabilidade convectiva com um forte cisalhamento do vento (variação da velocidade e/ou direção do vento com a altitude) criou condições propícias para a ocorrência de fenômenos meteorológicos severos, incluindo fortes rajadas de vento na superfície e turbulência.

Causa provável

O relatório da investigação do Conselho de Aviação concluiu que a aeronave encontrou um redemoinho de vento extremamente ativo. Em rápida sucessão, a aeronave foi sujeita

a grandes cargas positivas e negativas. Numa fração de segundos, foram registrados picos de +6,8 g e -3,2 g.

Estas forças extremas superaram em cerca de 10% as especificações de resistência máxima da aeronave, causando a sua falha estrutural. A asa direita dobrou-se fortemente para cima e, em seguida, foi chicoteada para baixo, resultando na sua desintegração. A aeronave caiu de cabeça para baixo e ficou completamente destruída, causando a morte de todos os 17 ocupantes

Vento cruzado e/ou corrente descendente - Lockheed L-1011 TriStar 1

Descrição da aeronave envolvida no acidente

O Lockheed L-1011 TriStar 1 (Tabela 9) foi um avião comercial a jato de corpo largo, projetado para médio e longo alcance, que se destacou por sua tecnologia avançada para a época. Lançado no início da década de 1970, foi o primeiro de uma nova geração de aviões a jato trijatos de corpo largo. Apenas 250 unidades do L-1011 foram fabricadas. A produção foi encerrada em 1984, e a Lockheed deixou de fabricar aeronaves civis. A maior parte das unidades do TriStar já foi aposentada, embora algumas ainda operem em funções especializadas, como transporte de carga ou para uso militar.

Tabela 9 - descrição da aeronave Lockheed L-1011 TriStar 1

Descrição do acidente

O voo 191 da Delta Air Lines, um Lockheed L-1011 TriStar (Tabela 10), caiu após um encontro com o vento cortante enquanto se aproximava do Aeroporto de Dallas/Fort Worth, Texas, EUA, matando 134 ocupantes e 1 pessoa no solo; 29 sobreviveram ao acidente.

O voo decorreu sem incidentes até a sobrevoos de Nova Orleães, Luisiana. Nesse momento, uma linha de instabilidade ao longo da costa do Golfo do México (entre o Texas e a Luisiana) havia-se intensificado significativamente.

Como medida de precaução, a tripulação solicitou e obteve autorização para desviar a sua rota para a deriva de chegada Blue Ridge, localizada mais a norte, com o objetivo de evitar a área de mau tempo em desenvolvimento a sul.

Este desvio exigiu que a aeronave realizasse uma espera de 10 a 15 minutos no VORTAC de Texarkana, Arkansas, para o correto sequenciamento no tráfego de chegada ao Aeroporto Internacional de Dallas/Fort Worth (DFW).

Testemunhas localizadas na State Highway 114, a norte do aeroporto, observaram o Lockheed L-1011 TriStar emergir da base de uma intensa célula de chuva a aproximadamente 2 km do final da pista 17L. Investigações determinaram que a aeronave tocou o solo prematuramente, arremeteu (voil novamente) e, em seguida, colidiu com um automóvel na faixa de rodagem oeste da autoestrada.

Após o impacto inicial, a aeronave, já em chamas na raiz da asa esquerda, colidiu com um poste de iluminação. As testemunhas relataram que a aeronave atingiu o solo com a asa esquerda baixa. A fuselagem girou no sentido anti-horário após a asa esquerda e a cabine impactarem um tanque de água localizado no aeroporto. Uma grande explosão seguiu-se, obscurecendo a cena momentaneamente.

A secção de cauda separou-se e derrapou para trás, parando sobre o seu lado esquerdo antes de ser erguida para uma posição quase vertical por fortes rajadas de vento.

informações meteorológicas

Nuvens: 6000 pés dispersas, 2000 pés dispersas

Visibilidade: 10 milhas

Temperatura: 101 °F

Ponto de orvalho: 67 °F

Vento: calmo

Altímetro: 29.92 inHg

Pistas em uso: 18R e 17L

Procedimentos: Aproximações visuais em progresso. Informar à Aproximação que se possui a informação "Romeo".

Tabela 10 - descrição do acidente da Delta Air Lines.

Causa provável

O acidente foi consequência da decisão da tripulação de iniciar e persistir na aproximação para um aeródromo na direção de uma célula tempestuosa (Cumulonimbus) com atividade elétrica visível. Esta decisão, agravada pela ausência de protocolos operacionais, procedimentos de voo e treino específico para evitar e recuperar de situações de cisalhamento do vento de baixo nível (low-level windshear), bem como pela indisponibilidade de informações definitivas e em tempo real sobre este perigo, resultou no encontro da aeronave, a baixa altitude, com um cisalhamento do vento severo do tipo microburst, originado por uma tempestade em rápida desenvolvimento situada diretamente na trajetória final de aproximação.

Conclusão

Este trabalho tem como objetivo demonstrar, por meio de casos específicos, a influência crítica da meteorologia nas operações de aviação e fundamentar a sua relevância para a segurança de voo. O propósito central é reforçar o entendimento da meteorologia como um pilar fundamental para a segurança operacional.

É crucial salientar que os acidentes aéreos analisados raramente são causados exclusivamente por condições meteorológicas adversas. A interação entre o fator humano e os fenômenos naturais é frequentemente a chave para a compreensão destes eventos. Neste contexto, torna-se evidente a importância da atualização constante de protocolos, do investimento em tecnologias de previsão e detecção e da realização de treinamentos contínuos e realistas para as tripulações e controladores de tráfego aéreo.

Conclui-se que a integração de práticas operacionais robustas, baseadas em evidências e adaptadas às diversas realidades climáticas, é essencial. Esta abordagem proativa fortalecerá a resiliência e a capacidade de resposta do setor aéreo, assegurando operações mais seguras e bem preparadas para enfrentar os desafios impostos pela meteorologia.

Referências

Aviation Safety Network (ASN). Disponível em: <https://asn.flightsafety.org/>. Acesso em: 28 ago. 2025.

Complicações causadas por condições meteorológicas severas em aeronaves de grande porte. Revista Brasileira de Aviação Civil (RBAC), v. 10, n. 4, p. 227, 2019. Disponível em: <https://rbac.cia.emnuvens.com.br/revista/article/view/227>. Acesso em: 28 ago. 2025.

GULTEPE, Ismail; ISAAC, George A.; POPE, Robert J.; et al. A review of high impact weather for aviation meteorology. Aviation Meteorology Journal, v. 12, n. 4, p. 122-138, 2019. Disponível em: https://www.gov.br/mdic/pt-br/images/publicacaoa_DRONES-20161130-20012017-web.pdf. Acesso em: 03 mai. 2025.

GULTEPE, I.; SHARMAN, R.; WILLIAMS, P.D.; et al. A Review of High Impact Weather for Aviation Meteorology. Pure and Applied Geophysics, v. 176, p. 1869–1921, 2019. DOI: 10.1007/s00024-019-02168-6.

MENDES, David. Enciclopédia: acidentes aéreos com causas meteorológicas. Natal, RN: EDUFRN, 2022.

Meteorologia e a Segurança de Voo. Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/seguranca-operacional/meteorologia-aeronautica/veja-mais/meteorologia-e-a-seguranca-de-voo>. Acesso em: 28 ago. 2025.

NTSB. Conselho Nacional de Segurança dos Transportes: Relatório Anual ao Congresso. 2010. Disponível em:<https://www.nts.gov/about/Documents/2010AnnualReport.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2025.

Os mais surpreendentes acidentes aéreos com origem meteorológica. Tempo.com, 2023. Disponível em:<https://www.tempo.com/noticias/ciencia/livro-relato-de-acidentes-aereos-surpreendentes-na-aviacao.html>. Acesso em: 28 ago. 2025.

SCHETINNI, Roberto; PEREIRA, Rodrigo. Está mais perigoso andar de avião? BBC News Brasil, 2023. Disponível em:<https://www.bbc.com/portuguese/articles/c0l42k0xdgjo>. Acesso em: 28 ago. 2025.

TASSINARI, Alexandre; CUNHA, Daniel. Condições Meteorológicas: Ameaça aos Voos VMC. Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC). Disponível em:https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/seguranca-operacional/gerenciamento-da-seguranca-operacional/arquivos/apresentacoes-e-material-educativo/19_he13.pdf. Acesso em: 28 ago. 2025.

Anexos



Tabela 1



Tabela 2



Tabela 3



Tabela 4



Tabela 5



Tabela 6



Tabela 7



Tabela 8



Tabela 9



Tabela 10



Figura 1



Figura 2



Figura 2.1



Figura 3



Figura 4



Figura 5

CÓDIGO: ET1157

AUTOR: LÍVIA MARIA CARNEIRO DE AZEVEDO

ORIENTADOR: JOSE RENAN DE MEDEIROS

TÍTULO: Variabilidade e análise multifractal de AGNs observados pela missão TESS

Resumo

O estudo de núcleos ativos de galáxias, ou AGNs (do inglês *Active Galactic Nuclei*), os descrevem como buracos negros supermassivos encontrados no centro de galáxias ativas. Historicamente, este tipo de objeto cósmico foi confundido com estrelas próximas devido a sua alta luminosidade aparente, dando origem ao termo quasar (*Quasi Stellar Object*, ou “objeto quase estelar”). O estudo da natureza da luz emitida por AGNs se mostra um laboratório valioso para o entendimento não só da dinâmica intrínseca desses objetos astronômicos, como também do meio intergaláctico no qual eles estão inseridos. Nesse contexto, o presente trabalho visa explorar a presença de variabilidade em curvas de luz de AGNs observadas pela missão TESS, assim como realizar uma análise multifractal dos dados observacionais, através de algoritmos de análise tempo-frequência, como as Transformadas Wavelet e W, e o algoritmo de média móvel com tendência multifractal (MFDMA).

Palavras-chave: AGN; TESS; variabilidade; análise multifractal.

TITLE: Variability and multifractal analysis of AGNs observed by TESS

Abstract

The study of Active Galactic Nuclei (AGNs) describes them as the central region of active galaxies being powered by a supermassive black holes. Historically, these cosmic objects were often mistaken for nearby stars due to their high apparent luminosity, which led to the popular term quasar (Quasi Stellar Object or QSO). Investigating the nature of the light emitted by AGNs provides a valuable laboratory for understanding not only the intrinsic dynamics of these astronomical sources but also the intergalactic medium in which they are embedded. In this context, the present work aims to explore the presence of variability in light curves of AGNs observed by the TESS mission, as well as to perform a multifractal analysis of the observational data through time–frequency algorithms, such as the Wavelet and W Transforms, and the Multifractal Detrending Moving Average (MFDMA) method.

Keywords: AGN; TESS; variability; multifractal analysis.

Introdução

Os núcleos ativos de galáxias (AGNs, do inglês *Active Galactic Nuclei*) são estruturas encontradas no centro de galáxias ativas. Tratam-se de buracos negros supermassivos, cujo potencial gravitacional é suficiente para acretar matéria, seja em forma de gás, poeira, ou até mesmo estrelas, formando um disco de acreção em seu entorno. O disco é responsável por emitir radiação com energias da ordem de 10^{47} ergs/s [1].

Por se tratarem de objetos muito luminosos, historicamente, as galáxias do tipo AGN foram confundidas com estrelas próximas, sendo denominadas, então, de quasares (“objeto quase estelar”, ou QSO, abreviação de *Quasi Stellar Object*). Atualmente, o estudo da estrutura e dinâmica de AGNs segue uma classificação unificada, baseada principalmente nas características de morfologia e emissão espectral da galáxia hospedeira [2].

De modo geral, as AGNs são classificadas de acordo com sua emissão de energia na frequência de rádio, sendo *radio loud* (RL) aquelas que apresentam maior emissão e *radio quiet* (RQ) as de menor emissão na banda de rádio. Outra diferenciação entre os tipos de AGNs é feita baseando-se na largura das linhas de emissão, o que diz respeito ao movimento do gás que compõe a galáxia ativa. Quanto mais rápida for a dinâmica de rotação desse gás, maior será o alargamento das linhas espectrais da AGN, caracterizando-as como Tipo 1 (linhas largas), Tipo 2 (apenas linhas estreitas) e Tipo 0 (linhas não usuais ou fracas) [2].

A partir dessa classificação, o presente trabalho propõe o estudo de uma ampla variedade de AGNs. Da classe RL, estão presentes na amostra de trabalho os blazares do Tipo 0, conhecidos como *BL Lacertae* (BL Lac) e *Flat Spectrum Radio Quasars* (FSRQ). Da classe RQ, estão presentes os quasares do Tipo 1, também chamados de QSO, apresentando alta luminosidade.

Os quasares da amostra em estudo são lenteados, ou seja, sofrem o efeito de lente gravitacional pela presença de um objeto astronômico massivo entre a galáxia de interesse e o observador. Esse fenômeno é previsto pela teoria da relatividade geral e representa uma ferramenta única para observação e análise de AGNs mais distantes, as quais são valiosas para o estudo de questões em cosmologia, como a presença de matéria escura fria no universo [3].

Investigar a natureza da luz proveniente desses tipos de objetos astronômicos é a chave para entender suas propriedades físicas e a dinâmica de formação de galáxias ativas. Para isso, este trabalho visa analisar a variabilidade de séries fotométricas disponibilizadas pela missão TESS, buscando assinaturas de multifractalidade a partir de curvas de luz cobrindo diversas bandas do espectro eletromagnético. A partir de procedimentos envolvendo Transformadas Wavelet e W, espera-se responder questões fundamentais relacionadas ao grau de multifractalidade e propriedades intrínseca e extrínsecas ao quasar.

Metodologia

Para realização das análises fotométricas, primeiramente foi necessário reunir as curvas de luz disponíveis na literatura, para posterior tratamento visando a eliminação de gaps e pontos espúrios. Os dados observacionais foram obtidos a partir da missão TESS (*Transiting Exoplanet Survey Satellite*), um telescópio espacial lançado em 2018 pela NASA, com alta resolução. O objetivo principal do telescópio TESS é o de procurar por trânsitos planetários em estrelas anãs, entretanto, por se tratar de uma missão capaz de observar todo o céu, *all-sky survey*, a base de dados TESS também conta com observações de alta cadência para AGNs [4].

Para o tratamento das curvas, será utilizado a ferramenta computacional MAPS (*Manifold Analysis for the Photometry of Stars*) desenvolvida pelo professor Izan de Castro Leão, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Com a plataforma MAPS, é possível realizar a primeira etapa de tratamento das curvas de luz, assim como realizar as análises utilizando as técnicas LombScargle, FFT e Wavelet.

Os métodos de análise contidos na plataforma MAPS são utilizados para revelar possíveis traços de periodicidade nas curvas de luz de interesse, com destaque para a transformada Wavelet, capaz de fornecer informações sobre a permanência de um mesmo sinal em toda extensão temporal da curva de luz. Apesar de ser uma ferramenta poderosa, a limitação desse método se faz presente quando, para curvas de luz muito ruidosas, a energia associada se mostra deslocada para altas frequências.

Nesse contexto, tendo em vista a natureza complexa das galáxias AGNs, se torna essencial corroborar as análises de curvas de luz realizadas na plataforma MAPS com o uso da transformada W e da análise multifractal. A transformada W realiza uma análise de tempo-frequência, assim como a transformada Wavelet, entretanto conseguindo concentrar a energia espectral em torno da frequência dominante presente na curva de luz, o que representa a possibilidade de uma análise mais acurada, quando comparada à Wavelet. O estudo de ambos os métodos garante que erros instrumentais sistemáticos sejam minimizados e o sentido físico da potencial variabilidade detectada nas AGNs seja concreto [5].

A análise multifractal será feita utilizando o algoritmo de média móvel com tendência multifractal, ou MFDMA, o qual revela as características multifractais de uma série temporal nãoestacionária, como é o caso das curvas de luz selecionadas neste trabalho. A utilização deste método garante uma melhor precisão computacionais ao calcular o parâmetro exponencial de escala multifractal $\tau(q)$ [6].

Resultados e Discussões

No presente momento, o trabalho se encontra na fase inicial, que consiste na aquisição das séries fotométricas e pré-tratamento dos dados observacionais. Com relação à composição da amostra, no total serão analisados 29 blazares, sendo 26 do tipo BL Lac, três do tipo FSRQ e 13 quasares lenteados.

Um exemplo de curva de luz que compõe a amostra é apresentada na Figura 1, para o blazar 3C 371. Trata-se de um blazar do tipo BL Lac, com presença de jatos relativísticos alinhados ao plano de visada do observador.

Conclusão

O desenvolvimento inicial do presente trabalho concentrou-se na aquisição de curvas de luz de AGNs disponíveis na literatura, bem como no pré-tratamento das séries temporais provenientes da missão TESS. Essa etapa preliminar é fundamental para assegurar uma análise de variabilidade e multifractalidade com sentido físico, eliminando “gaps” e pontos espúrios que podem comprometer os resultados subsequentes.

Foi possível realizar que a metodologia a ser adotada representa um plano consistente para investigações futuras, contando com ferramentas múltiplas de análise, como as transformadas Wavelet e W, aliadas ao método multifractal MFDMA. Espera-se que este estudo permita não apenas identificar tais assinaturas, mas também fortalecer o entendimento sobre a física de núcleos ativos de galáxias e, em perspectiva mais ampla, a discussão de fenômenos astrofísicos de interesse cosmológico.

Referências

- [1] PININTI, Vivek Reddy et al. Exploring short-term optical variability of blazars using TESS. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 518, n. 1, p. 1459-1471, 2023.
- [2] URRY, C. Megan; PADOVANI, Paolo. Unified schemes for radio-loud active galactic nuclei. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, v. 107, n. 715, p. 803, 1995.
- [3] ASSIS SOUZA, Rhimon A. et al. Multifractality signatures in lensed quasars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 535, n. 2, p. 2009-2017, 2024.
- [4] RICKER, George R. et al. Transiting exoplanet survey satellite. *Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems*, v. 1, n. 1, p. 014003-014003, 2015.
- [5] FONTINELE, D. O. et al. A Portrait of the Rotation of Ultra-cool Dwarfs Revealed by TESS. *The Astrophysical Journal*, v. 973, n. 2, p. 106, 2024.
- [6] BELETE, A. Bewketu et al. Multifractality signatures in quasars time series–I. 3C 273. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 478, n. 3, p. 3976-3986, 2018.

Anexos



Figura 1: Curva de luz do blazar 3C 371 observado pelo TESS no período referente a 18/07/19 até 15/08/19 (setor 14).

CÓDIGO: ET1162

AUTOR: GUSTAVO ADRIANO BARBOSA SANTANA

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Aplicação de eletrocatalisadores para tratamento de água e simultânea produção de hidrogênio verde

Resumo

O uso de eletrocatalisadores para a remoção de poluentes em água, juntamente com a produção de hidrogênio verde, é uma solução inovadora que aborda simultaneamente desafios ambientais e energéticos. Esses processos eletroquímicos utilizam catalisadores avançados, como nano materiais e óxidos metálicos, para promover a oxidação do poluente e a geração de hidrogênio de forma eficiente. A integração de energias renováveis com esses processos oferece uma forma sustentável e contribuição para a descarbonização da economia. Dessa forma, este trabalho apresenta como objetivo a eletroconversão de etanol em ácido acético por meio dos processos eletroquímicos, avaliando o efeito da densidade de corrente, do eletrólito de suporte, da configuração da célula e da concentração de etanol. Os resultados iniciais indicam que tanto o eletrólito de suporte quanto a densidade de corrente são parâmetros primordiais para a eficiência do processo. Observou-se que em meio ácido, a influência da densidade de corrente na produção de ácido acético foi mais evidente do que em meio alcalino. O experimento que apresentou a maior quantidade de ácido acético eletrogerado foi o realizado utilizando o eletrodo de BDD, contendo 600 mg L⁻¹ de etanol, na densidade de corrente de 20 mA cm⁻², utilizando como eletrólito de suporte H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹. Ao final de 360 min de eletrólise 628.35 mg L⁻¹ de ácido acético foram eletrogerados.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores. BDD. Hidrogênio verde. Etanol. Ácido acético.

TITLE: Application of electrocatalysts for the removal of pollutants in water and simultaneous production of green hydrogen

Abstract

The use of electrocatalysts for the removal of pollutants in water, along with the production of green hydrogen, is an innovative solution that simultaneously addresses environmental and energy challenges. These electrochemical processes use advanced catalysts, such as nanomaterials and metal oxides, to efficiently promote the oxidation of pollutants and the generation of hydrogen. The integration of renewable energies with these processes offers a sustainable way and contributes to the decarbonization of the economy. Thus, this work aims to present the electroconversion of ethanol into acetic acid through electrochemical processes, evaluating the effects of current density, supporting electrolyte, cell configuration, and ethanol concentration. The initial results indicate that both the supporting electrolyte and the current density are crucial parameters for the efficiency of the process. It was observed that in an acidic medium, the influence of current density on acetic acid production was more evident than in an alkaline medium. The experiment that produced the highest amount of electrogenerated acetic acid was the one conducted using the BDD electrode, containing 600 mg L⁻¹ of ethanol, at a current density of 20 mA/cm², using 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ as the supporting electrolyte. At the end of 360 minutes of electrolysis, 628.35 mg L⁻¹ of acetic acid were electrolyzed.

Keywords: Electrocatalysts. BDD. Green hydrogen. Ethanol. Acetic acid.

Introdução

A eletroquímica é a área da Química que estuda as interações entre processos químicos e elétricos, focando 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 em água, sincronicamente com a produção simultânea de hidrogênio verde, surge como uma solução inovadora para enfrentar desafios ambientais e energéticos [13]. Uma vez que, neste processo além da degradação de contaminantes presentes em águas residuais, há a produção de hidrogênio, um combustível limpo e sustentável, utilizando eletricidade que pode ser gerada a partir de fontes renováveis [11].

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 para a produção de hidrogênio. Esses catalisadores podem ser compostos de metais de transição, óxidos metálicos ou nano materiais [13].

No entanto, o sucesso dessa abordagem depende da superação de desafios técnicos, como a estabilidade à longo prazo dos eletrocatalisadores e a otimização das condições operacionais, além de que esses materiais devem ser projetados afim de operar de forma eficiente em diferentes condições de pH e temperatura, garantindo uma operação estável

e eficaz em ambientes diversos [3].

A eletroconversão do etanol em acetato é um processo que vem atraindo a atenção dos pesquisadores. Na eletroconversão, o etanol ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) é oxidado eletroquimicamente para formar acetato (CH_2CHOO^-) /ácido acético (CH_2COOH), um composto orgânico com múltiplas aplicações industriais, especialmente na produção de solventes, plastificantes, e como precursor na síntese de outros produtos químicos a partir dessa eletroconversão. Ademais, a conversão de etanol via eletroquímica pode ser realizada em condições operacionais moderadas, diferentemente dos processos térmicos convencionais [1].

Diversos materiais podem ser utilizados como anodos nos 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 Estáveis (DSA, do inglês Dimensionally Stable Anodes). Os processos oxidativos podem ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: a oxidação direta e a oxidação indireta [8].

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 que será degradado na superfície do eletrodo e da capacidade eletrocatalítica do material anódico [7]. Já o mecanismo de oxidação do anodo de BDD é do tipo indireto. Nesse caso, a oxidação é mediada por meio de espécies ativas eletrogeradas no ânodo [9].

O eletrodo de BDD apresenta diversas vantagens, como por exemplo, sua ampla janela de potencial, alta estabilidade química e mecânica e baixa adsorção de espécies químicas, resistência a corrosão, propriedades eletrocatalíticas excepcionais e alta durabilidade [5]. Entretanto, esses eletrodos têm elevado custo, o que dificulta sua utilização em larga escala [10]. Já eletrodos de DSA, como os apresentam menor custo, alta estabilidade à corrosão anódica e mecânica e alta atividade catalítica [4].

Diante do contexto que foi apresentado, este trabalho tem como objetivo estudar o processo de eletroconversão do etanol a acetato/ácido acético, simultaneamente a produção de hidrogênio verde, avaliando parâmetros operacionais tais como, o tipo do eletrocatalisador, a configuração do sistema eletroquímico, o eletrólito de suporte, e a concentração inicial de etanol

Metodologia

Os reagentes químicos usados nesse estudo foram de grau analítico ou de alta pureza. O ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio que serão usados como eletrólitos de suporte foram fornecidos pela Neon (Brasil). O Etanol 99,5% P.A que será usado como composto modelo na eletrooxidação foi fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Brasil).

O sistema eletroquímico foi estudado em duas configurações: células divididas e células não divididas. A célula não dividida é composta por dois eletrodos, protegida dentro de

uma caixa de acrílico (10,0 x 7,5 x 1,7 cm), com orifícios pré-perfurados para a entrada e saída da solução e para as conexões elétricas. A eletrólise foi efetuada a uma temperatura constante de 298 K, tendo sido utilizada uma bomba peristáltica com um fluxo constante de $3,32 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. O eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) com área de 20 cm^2 será utilizado como anodo, enquanto uma malha de Ni-Fe será utilizada como catodo.

Na célula dividida, uma membrana, catiônica ou aniônica, a depender do pH do meio, deve ser empregada para separar os compartimentos catódico e anódico da célula. No compartimento catódico é produzido H_2 , enquanto no compartimento anódico ocorre a oxidação do efluente.

Durante os experimentos de eletrooxidação do etanol, condições experimentais como densidade de corrente (20, 40 e 80 mA cm^{-2}), concentração de etanol (300, 600 e 1200 mg L^{-1}) e o tipo do eletrólito de suporte (NaOH e H_2SO_4) foram estudadas durante 360 min (6 horas).

As determinações dos ácidos orgânicos produzidos nas amostras coletadas foram realizadas com um sistema de cromatografia iônica Dionex Ion Chromatography System, modelo ICS 2000 (Sunnyvale, CA, EUA), equipado com um gerador integrado de eluente (hidróxido de potássio), modelo RFIC-EG (cartucho EGC III KOH), e um supressor de membrana ADRS 600 de 2 mm. Os sinais de condutividade foram medidos com uma célula de condutividade aquecida DS6 e os cromatogramas foram adquiridos e registados utilizando o software Chromeleon, versão 6.8 (Dionex). A separação foi feita com uma coluna analítica Ion-Pac AS19 ($2 \times 250 \text{ mm}$) e uma coluna de guarda IonPacAG19 ($2 \times 50 \text{ mm}$) para proteger a coluna analítica. O eluente foi bombeado a um fluxo de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$ utilizando um programa de gradiente com uma solução de hidróxido de potássio: 0-12 min (5 a 10 mmol L^{-1}); 12 a 30 min subindo linearmente para 30 mmol L^{-1} ; e em 30 min mudança para 40 mmol L^{-1} permanecendo nesta concentração até 32 min, onde foi devolvido à concentração inicial para equilibrar a coluna para a próxima injeção. As soluções de amostra foram injetadas utilizando um amostrador automático AS40 e um injetor de $10 \mu\text{L}$. Foi aplicada uma corrente de 31 mA ao dispositivo supressor. Nestas condições, tempo de retenção do ácido acético foi de 6,35 min.

Resultados e Discussões

Inicialmente, os experimentos foram realizados na configuração de célula não dividida para determinar a condição ótima da eletrooxidação de etanol em ácido acético. Somente após essa determinação, os experimentos com a célula na configuração dividida serão realizados.

Efeito da densidade de corrente

Uma vez que a densidade da corrente controla a velocidade da reação, este parâmetro é o mais frequentemente estudado num processo eletroquímico. Inicialmente os experimentos foram realizados utilizando como eletrólito de suporte hidróxido de sódio na concentração de 0.5 mol L⁻¹ contendo etanol na concentração de 300 mg L⁻¹, nas densidades de corrente de 20, 40 e 80 mA cm⁻², como mostra a Figura 1.

Ao final dos 360 minutos de eletrólise, 137.98, 165.52 e 149.19 mg L⁻¹ de ácido acético foram produzidos nas densidades de corrente de 20, 40 e 80 mA cm⁻², respectivamente. Os resultados mostraram que ao elevar a densidade de corrente de 20 para 40 mA cm⁻², a produção de ácido acético aumentou linearmente. Entretanto, ao dobrar novamente a densidade de corrente (40 para 80 mA cm⁻²) um decaimento na concentração de ácido acético ao final do experimento foi observado. Isso pode ocorrer devido ao fato de que assim como o etanol o ácido acético pode sofrer processos de oxidação e ser mineralizado a CO₂. Outra explicação para o fato, é que em densidades de corrente maiores pode ocorrer a formação de outros intermediários pode ser favorecida, como por exemplo, acetato de etila e acetaldeído. Para comprovar essa hipótese mais análises devem ser realizadas.

Figura 1 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes condições de densidade de corrente 20 (●), 40 (■), e 80 (▲) mA/ cm⁻² utilizando NaOH 0.5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte

Para avaliar o efeito do tipo de eletrólito de suporte, os experimentos foram realizados nas mesmas condições de densidade de corrente, desta vez, utilizando ácido sulfúrico 0.5 mol L⁻¹. Os resultados obtidos nesses experimentos, encontram-se na Figura 2. Verifica-se que em meio ácido, o efeito da densidade de corrente fica mais evidente. É possível observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a concentração de ácido acético também se eleva. A concentração máxima de ácido acético obtida foi de 167.32, 172.1 e 222.45 nas densidades de corrente de 20, 40 e 80 mA/ cm⁻², respectivamente.

Figura 2 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes condições de densidade de corrente 20 (●), 40 (■), e 80 (▲) mA/ cm⁻² utilizando H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte

Efeito da concentração de Etanol

Para verificar a influência da concentração do etanol, molécula modelo que está sendo estudada, experimentos foram realizados na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² aumentando a concentração de etanol para 300, 600 e 1200 mg L⁻¹, em ambos os eletrólitos de suporte.

A Figura 3 apresenta os resultados da produção de ácido acético ao longo dos 360 min, utilizando NaOH 0.5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Observa-se que à medida que a concentração de etanol aumenta, a quantidade de ácido acético eletrogerado aumenta consequentemente. As concentrações de ácido acético ao final da eletrólise foram de

137.98, 221.48 e 476,13 mg L⁻¹ para as condições de concentração de etanol de 300, 600 e 1200 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 3 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes concentrações de etanol 300 (●), 600 (■), e 1200 (▲) mg L⁻¹ utilizando NaOH 0.5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, na densidade de corrente de 20 mA/ cm⁻²

Já em meio ácido, o mesmo comportamento não foi observado, visto que houve um decaimento na concentração de ácido acético produzido ao aumentar a concentração de 600 para 1200 mg L⁻¹. Este fenômeno pode ser explicado devido a formação de oxidantes fortes gerados pela oxidação de íons sulfato do eletrólito durante a oxidação eletroquímica promovida pelo anodo de DDB. Este anodo, além de promover a formação de íons persulfato via oxidação direta (Equação 1), também proporcionam a formação de radicais hidroxila OH● (Equação 2). Esses radicais atuam na oxidação indireta do íon sulfato (SO₄²⁻) a radical sulfato (SO₄²⁻●) (Eq. 3). O radical sulfato produzido, por sua vez, pode ser recombinado para produzir persulfato (Equação. 4).



A presença desses oxidantes fortes no meio reacional, como persulfato e radical sulfato, pode levar a ocorrência de oxidações sucessivas do ácido acético formado, favorecendo o processo de mineralização da matéria orgânica a CO₂.

Figura 4 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes concentrações de etanol 300 (●), 600 (■), e 1200 (▲) mg L⁻¹ utilizando H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, na densidade de corrente de 20 mA/ cm⁻²

Assim, as concentrações de ácido acético ao final da eletrólise com H₂SO₄ como eletrólito foi de 167.32, 628.35 e 545.88 mg L⁻¹ para as condições de concentração de etanol de 300, 600 e 1200 mg L⁻¹, respectivamente.

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o eletrólito de suporte quanto a densidade de corrente são parâmetros primordiais para a eficiência do processo. Observa-se que em meio ácido, a influência da densidade de corrente na produção de ácido acético foi mais evidente do que em meio alcalino.

Mais estudos são necessários para que o desenvolvimento do processo de eletrooxidação de etanol em ácido acético, avaliando outras configurações de células (célula dividida), outros tipos de eletrodos, como por exemplo, os anodos dimensionalmente estáveis.

Além disso, mais análises cromatográficas devem ser realizadas para identificar outros produtos que possam ser gerados no processo, como por exemplo, ácido fórmico, acetaldeído, acetato de etila.

Ao fim desses estudos, o processo eletroquímico será então aplicado a um efluente real contaminando com etanol, como é o caso da vinhaça e alguns efluentes provenientes das indústrias sucroalcooleiras.

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.

- [9] MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006 - Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes.
- [10] (Soliu O. G. , Martínez-Huitile & Mehmet A. O. 2020) Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms.
- [11] Wang, H., Chen, X., & Li, Y. (2019). Integration of renewable energy sources with electrocatalytic processes for green hydrogen production. *Renewable Energy*, 136, 1037-1045.
- [12] Wang, H., Chen, X., & Li, Y. (2020). Recent advances in electrochemical synthesis. *Chemical Reviews*, 120(12), 6144-6193.
- [13] Zhou, Y., Huang, Y., & Zhu, X. (2021). Recent advances in electrocatalytic degradation of organic pollutants coupled with hydrogen evolution reaction. *Chemical*.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4

CÓDIGO: ET1180

AUTOR: RICKSON LUCAS LIMA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo de materiais lamelares a base de hidrotalcitas e argilas para adsorção de CO₂.

Resumo

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus óxidos metálicos mistos (OMMs), explorando sua aplicação na captura de CO₂. A metodologia consistiu na síntese de quatro HDLs contendo diferentes cátions divalentes (Mg, Zn e Co) pelo método de coprecipitação, seguidos de calcinação em diferentes temperaturas para obtenção dos OMMs. As caracterizações envolveram difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e isotermas de adsorção de N₂ (BET). As análises de DRX comprovaram a formação da estrutura típica de hidrotalcita nos precursores e o colapso lamelar com formação dos óxidos após a calcinação. A FRX confirmou a composição próxima à projetada, enquanto a TG evidenciou as etapas de decomposição térmica. As análises texturais demonstraram aumento significativo da área superficial em alguns óxidos, com destaque para o OMM de cobalto a 300 °C, que apresentou 265 m²/g. Nos ensaios de adsorção de CO₂, este mesmo material obteve a maior capacidade adsortiva (aproximadamente 1,6 mmol/g), superando os demais óxidos e precursores. Os resultados confirmam o potencial dos HDLs e OMMs como materiais de baixo custo e grande aplicabilidade na captura de dióxido de carbono.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares; Óxidos metálicos mistos; Adsorção de CO₂.

TITLE: Study of layered materials based on hydrotalcites and clays for CO₂ adsorption.

Abstract

This study reports the synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) and their mixed metal oxides (MMOs), exploring their application in CO₂ capture. The methodology involved the synthesis of four LDHs containing different divalent cations (Mg, Zn, and Co) by the coprecipitation method, followed by calcination at different temperatures to obtain the MMOs. Characterization techniques included X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric

analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and N₂ adsorption isotherms (BET). XRD confirmed the formation of the typical hydrotalcite structure in the precursors and the lamellar collapse with oxide formation after calcination. XRF confirmed compositions close to the expected ones, while TGA revealed the thermal decomposition steps. Textural analyses demonstrated a significant increase in surface area for some oxides, especially the cobalt MMO at 300 °C, which presented 265 m²/g. In CO₂ adsorption tests, this material also showed the highest adsorption capacity (approximately 1.6 mmol/g), outperforming the other oxides and precursors. The results confirm the potential of LDHs and MMOs as low-cost and highly applicable materials for carbon dioxide capture.

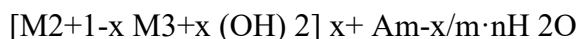
Keywords: Layered double hydroxides; Mixed metal oxides; CO₂ adsorption.

Introdução

A evolução humana acontece em decorrência da necessidade do seu próprio bem-estar e adaptação, a qual é exemplificada por acontecimentos como a revolução industrial e a nossa atual revolução tecnológica. Esses acontecimentos acabam por gerar diretamente um alto padrão de consumo e por consequência, de produção, aumentando assim as necessidades energéticas e contribuindo para um dos efeitos de maior preocupação para o meio ambiente, o aumento da emissão dos Gases do Efeito Estufa, em especial, o CO₂. Mediante a necessidade de uma resposta para essas emissões, nascem a utilização de materiais como as peneiras moleculares, sendo um meio viável visando a adsorção desse gás por meio de materiais como zeólitas e materiais mesoporosos (Miranda, 2018) (Santos; Ronconi, 2014).

Levando em consideração as características como porosidade específica e composição química do materiais utilizados para a adsorção de CO₂, podemos assim considerar um material lamelar atualmente em ascensão no que tange a adsorção de gases, os hidróxidos duplos lamelares. Os compostos de baixo custo e fácil obtenção, as hidrotalcitas, popularmente conhecidos como HDLs são argilas de caráter “aniônico”, isto é, lamelas compostas por cátions divalentes (similar por exemplo, à brucita) e trivalentes intercaladas que possuem ânions de compensação no seu espaço interlamelar (Crepaldi; Valim, 1997).

Em geral esses compostos podem ser descritos pela seguinte fórmula geral:



onde: M₂₊ representa um cátion metálico divalente

M₃₊ representa um cátion metálico trivalente

A_{m-} representa um ânion intercalado com carga m-.

onde além das possibilidades de composição dada pela fórmula geral, o material também acaba por possuir uma capacidade de transformação em óxido quando submetido a processos térmicos, modificando suas características como o espaçamento

lamelar e teor de hidratação, além das demais possibilidades como trocas aniônicas (Bertella, 2014).

A calcinação dos HDLs a temperaturas elevadas leva à formação de óxidos metálicos mistos (OMMs), materiais que apresentam alta estabilidade térmica e estrutural, além de possuírem propriedades catalíticas e adsorventes aprimoradas. Esse processo ocorre devido à desidratação e decomposição dos ânions interlamelares, resultando na formação de estruturas complexas de óxidos metálicos com distribuição homogênea dos cátions metálicos e um aumento considerável da sua área superficial disponível (Léon et al., 2010). O processo do ponto de vista estrutural é descrito pela figura 1.

Nesse sentido, os OMMs derivados de HDLs têm atraído grande interesse na literatura devido à sua área superficial, alta basicidade e capacidade de regeneração, o que os torna eficientes para aplicações na adsorção de dióxido de carbono, catálise heterogênea e processos ambientais. A combinação específica dos cátions metálicos influencia diretamente a atividade e seletividade desses materiais, permitindo ajustes na estrutura e na reatividade química conforme a necessidade da sua aplicação (Bhatta, 2015) (Léon et al., 2010).

Além disso, a reidratação dos óxidos mistos pode levar à reconstrução parcial da estrutura lamelar dos HDLs originais, um fenômeno conhecido como efeito memória. Esse comportamento confere versatilidade adicional aos OMMs, permitindo que sejam utilizados em múltiplos ciclos de adsorção e regeneração sem perda significativa de eficiência (Rives, 2002).

Visando a importância e a abrangência dos HDLs e dos OMMs, o presente trabalho tem como objetivo realizar o processo de síntese desses materiais anteriormente citados na literatura em diferentes métodos de síntese no que diz respeito a composição elementar e a decomposição térmica desses materiais, comparando as suas características e quais apresentaram uma maior efetividade quanto ao processo de adsorção de dióxido de carbono tanto em sua forma de hidrotalcita como em seus óxidos metálicos.

Metodologia

O estudo contou com a síntese de 4 distintas HDLs, os quais serviram também como material de partida para a formação dos respectivos óxidos metálicos em diferentes temperaturas. Cada HDL possui um diferente cátion M^{2+} , sendo esse seu principal fator de diferenciação entre si e o fator para a determinação das siglas. Segue as relações de siglas utilizadas para a respectiva identificação na tabela 1.

Síntese das HDLs

Para a síntese dos HDLs utilizando do método de coprecipitação (Cavani et al. 1991) foram preparadas duas soluções precursoras A e B. A solução A consistia em uma mistura entre o sal fonte do metal de interesse para o M^{2+} ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para Mg, $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ para Zn e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ para Co), o sal de nitrato de alumínio atuando como M^{3+} ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e a quantidade necessária de água destilada para a

dissolução (em torno de 71,7g), buscando assim quantidades dos sais de nitrato necessárias para a obtenção de uma proporção entre os cátions metálicos $M^{2+}/M^{3+} = 2$. Para a solução B, a qual foi a fonte do ânion interlamelar CO_3^{2-} para as amostras, foi utilizada 14,11g de Na_2CO_3 e 10,10g de NaOH em 113,30g de H_2O destilada.

Sínteses dos OMMs

Após o término das soluções, a solução A foi adicionada por gotejamento na solução B sob constante agitação magnética em uma temperatura de $78^\circ C$, ocorrendo assim a formação de um gel de diferentes cores a depender do metal M^{2+} utilizado. Após a formação do gel, o mesmo era levado para refluxo sob as mesmas condições de agitação e temperatura, onde para a amostra HDL Mg 1 permaneceu por 18 horas, e para as demais amostras (HDL Mg 2, HDL Co e HDL Zn) eram mantidos por 24h. Terminados os tempos de aquecimento e agitação, o gel resultante foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até atingir o pH 7 (pH inicial: 11) para todas as amostras. Posteriormente, os HDLs resultantes foram secados em estufa a $80^\circ C$ por aproximadamente 24h.

Com o objetivo da obtenção dos Óxidos Metálicos Mistos, os HDLs previamente sintetizados e macerados foram submetidos ao processo de calcinação em uma mufla previamente programada para diferentes temperaturas de interesse ($300^\circ C$, $400^\circ C$ e $450^\circ C$). A programação da mufla é dada por: de temperatura ambiente até temperatura de interesse ($300^\circ C$, $400^\circ C$ e $450^\circ C$), a $5^\circ C/min$, permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

Caracterizações

Com o intuito de obter descrições quanto à cristalinidade e a sua estruturação os materiais foram submetidos à análise de Difração de Raio X (DRX), realizados por um Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($CuK\alpha$, $\lambda = 1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye. O equipamento apresenta as seguintes medidas: faixa 2-theta: $2^\circ - 70^\circ$, fenda divergente: 0,1 mm, fenda central: 1 mm, passo: $0,01^\circ$, tempo de aquisição: 0,2 s.

Com o objetivo de realizar a análise da composição química dos materiais após sintetizados foi utilizado o método de fluorescência de raio X, utilizando do equipamento Bruker S2 Ranger utilizando radiação Pd anode Max. power 50 W, max. voltage 50 kV, max. current 2 mA, XFlash® Silicon Drift Detector. O estudo de grupos funcionais presentes no meio foram expressos através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Para o estudo da morfologia do material, as imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 4, utilizando detector de elétrons secundário (SE) com energia de 5 KeV, onde as amostras foram recobertas com fina película condutora de ouro, utilizando vaporizador Denton Vacuum, Desk V.

Resultados e Discussões

FRX

A análise de fluorescência de raios X (expresso pela tabela 2) realizada para as amostras dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintetizados evidenciou valores próximos aos esperados quanto à proporção molar entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{2+}/M^{3+}), embora com desvios em relação à razão teórica de 2/1 proposta durante a etapa de síntese. Esse comportamento é relatado na literatura como consequência das condições de coprecipitação, nas quais cátions trivalentes como o alumínio podem precipitar inicialmente como hidróxidos amorfos em um primeiro patamar de pH, seguido da coprecipitação conjunta com os cátions divalentes em um segundo estágio, ocasionando diferenças na incorporação final dos metais na estrutura lamelar (Morcos et al., 2022) (Bukhtiyarova, 2019). Tal resultado reforça a influência do controle de parâmetros como pH, velocidade de adição de base e solubilidade relativa dos sais metálicos na obtenção de materiais com estequiometria próxima à projetada.

DRX

Através da difratometria de raios X foi possível estudar a cristalinidade dos materiais sintetizados analisando os picos resultantes da técnica em questão e comparando-os com os valores característicos apresentados na literatura para os hidróxidos duplos lamelares e os seus óxidos derivados, permitindo assim confirmar a identificação dos materiais como do tipo hidrotalcitas.

Do ponto de vista estrutural, os difratogramas das amostras de HDL apresentaram reflexões bem definidas em baixos ângulos, especialmente em torno de $11-12^\circ$ (plano 003) e $23-24^\circ$ (plano 006), características típicas de materiais lamelares e que confirmam a formação de uma estrutura hidrotalcita organizada. Além disso, foram observadas reflexões em maiores ângulos, como cerca de 34° (plano 012), 39° (plano 015), 46° (plano 018), 60° (plano 110) e 62° (plano 113), as quais estão associadas à ordenação catiônica dentro da camada brucita, reforçando o caráter cristalino das amostras obtidas (Mohammed et al., 2025).

Além das características já citadas obtidas pela técnica de difratometria, a largura e intensidade dos picos também permitem inferir sobre o grau de cristalinidade: picos mais estreitos indicam maior ordenação estrutural, enquanto picos alargados podem refletir defeitos de empilhamento e menor crescimento cristalino, conforme discutido Silva Neto et al. (2024) em seus recentes estudos sobre HDLs em diferentes condições de síntese e secagem.

Outro parâmetro relevante é a distância basal (d_{003}), a qual se mostrou dependente de características como o tipo do ânion intercalado e da presença de moléculas de água na região interlamelar, podendo sofrer assim aumento ou redução desse espaçamento à depender do tipo de material a ser sintetizado e das condições de síntese (Matsuda et al., 2023). A distância interlamelar dos materiais sintetizados é demonstrada pela tabela 3.

Tendo em vista o processo de calcinação dos hidróxidos duplos lamelares e formação dos óxidos metálicos mistos, os gráficos 2, 3 e 4 demonstram os difratogramas obtidos

dos materiais sintetizados de acordo com as respectivas temperaturas de calcinação realizadas.

Após a calcinação das amostras de HDL, os difratogramas de raios X revelaram a perda da ordenação lamelar característica do precursor, evidenciada pela desaparecimento dos reflexos em baixos ângulos ($11-12^\circ$ e $23-24^\circ$) ao longo das temperaturas utilizadas, confirmando o colapso da estrutura da hidrotalcita e a consequente formação dos óxidos de interesse.

Nos óxidos obtidos, observaram-se reflexões intensas em cerca de $36-37^\circ$ e 43° , típicas de estruturas cristalinas de óxidos do tipo MgO ou CoO (dependendo do metal presente no HDL de origem). Para o caso de sistemas contendo Co apesar da medida ruidosa obtida, pequenos picos adicionais em por volta de 31° e $55-59^\circ$ são compatíveis com a formação de fases mistas do tipo espinélio CoAl_2O_4 , indicando uma interação mais forte entre os cátions metálicos durante a calcinação (Lv et al., 2016) (Matsuda et al., 2023).

Além disso, em sistemas contendo Zn, verificaram-se reflexões em torno de 31.7° , 34.4° e 36.2° , características da fase ZnO wurtzita, que tende a cristalizar em temperaturas moderadas de calcinação, comportamento o qual foi estudado por Kayani, Saleemi e Batool (2015).

Apesar da baixa intensidade e nitidez de alguns dos picos revelados pelo difratograma das amostras, é perceptível o aumento da cristalinidade com a elevação da temperatura de calcinação, ao mesmo tempo em que temperaturas muito elevadas podem favorecer a formação de fases espinélio e, em alguns casos, provocar redução da área superficial devido ao processo de sinterização. Em contrapartida, temperaturas moderadas ($400-500^\circ\text{C}$) tendem a gerar óxidos com maior área superficial, enquanto temperaturas acima de $700-800^\circ\text{C}$ favorecem estruturas mais cristalinas, mas com menor acessibilidade textural, como discutido por Matsuda et al. (2023) em seus estudos de transformação térmica de HDLs em óxidos mistos.

TG

Por meio da análise de decomposição térmica das amostras (termogravimetria) foi possível obter o comportamento dos materiais sintetizados frente sua calcinação, comparando com resultados apresentados para os mesmo materiais e materiais similares descritos na literatura. Os gráficos obtidos para a termogravimetria estão listados na figura 2.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos HDLs medidos revelam a sequência típica de transformação térmica desses hidróxidos duplos lamelares, a qual é definida pela perda de água adsorvida e interlamelar em baixas temperaturas, seguida por desidroxilação das camadas e eliminação dos ânions intercalados (como carbonato, o qual foi utilizado no presente estudo), eventos dos quais normalmente se sobrepõem na faixa de $200-450^\circ\text{C}$ (Kameliya et al., 2023) (Kloprogge; Frost, 2021). A amostra HDL Mg_2 apresentou a maior perda total de massa (cerca de $40-42\%$), sugerindo alto conteúdo de água e ânions intercalados, além de desidroxilação distribuída em uma faixa extensa de temperatura, comportamento comum em LDHs contendo magnésio (Aramendía et al., 1999). A HDL Zn apresentou perda intermediária dentre as amostras

(cerca de 30–33 %) com um perfil térmico mais alargado. Já a HDL Co exibiu uma queda de massa mais concentrada e perda total menor (cerca de 25–28 %), sugerindo menor teor de intercadas voláteis ou maior estabilidade lamelar frente ao aquecimento.

Esses comportamentos justificam o uso da temperatura de calcinação de 300 °C, onde é cognoscível a existência da faixa limite onde ocorre remoção de água interlamelar e parte significativa da desidroxilação/carbonatação, útil para gerar óxidos mistos com mesoporosidade derivada. Entretanto, em precursores contendo Zn ou Mg, essa faixa de temperatura e/ou tipo da rampa de aquecimento a ser utilizada tende a promover reorganização e sinterização, reduzindo a área específica final em contraste com o HDL Co, cuja transformação ocorre de forma mais “limpa”, preservando estrutura lamelar acessível (Kameliya et al., 2023) (Aramendía et al., 1999).

MEV

Por meio das imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível identificar aspectos característicos das amostras sintetizadas. A amostra de HDL Co apresenta partículas aglomeradas, nas quais se notam indícios de disposição lamelar, embora de forma pouco evidente. Após a calcinação a 450 °C, o OMM Co mostra uma superfície mais fragmentada e irregular, indicando a perda parcial da organização lamelar observada no precursor. As figuras 3 e 4 apresentam a morfologia obtida, a qual foi bastante similar para todas as outras amostras além da apresentada.

AREA BET

As amostras dos hidróxidos duplos lamelares obtidos e seus respectivos óxidos foram caracterizadas no que diz respeito às suas propriedades texturais. Os gráficos demonstrados na figura 5 demonstram as isotermas de adsorção obtidas com N₂.

Em suma, as isotermas de adsorção das amostras de HDL-Co, HDL-Mg e HDL-Zn apresentam perfis semelhantes, caracterizados por comportamento do Tipo IV em altas pressões relativas, típico de materiais mesoporosos lamelares. Observa-se ainda uma contribuição inicial do Tipo I em baixas pressões, atribuída à microporosidade interlamelar. As histereses presentes, embora estreitas, podem ser classificadas como do tipo H3, iniciando-se a partir de ~0,85 p/p₀ e fechando próximo de 1,0, o que está de acordo com a morfologia lamelar desses materiais e com a formação de poros em fenda resultantes do empilhamento irregular das lamelas (Thommes et al., 2015). Apesar desse perfil textural, as amostras apresentaram baixa área superficial, o que é coerente com a literatura para HDLs, visto que o caráter mesoporoso decorre principalmente de fendas interpartículas e não de uma rede de mesoporos bem definida, como ocorre em sílicas ordenadas. Assim, mesmo com isotermas típicas de sólidos mesoporosos, HDLs frequentemente exibem áreas específicas modestas (10–80 m²·g⁻¹), em função do empacotamento lamelar e da menor acessibilidade da superfície (Rives; Ulibarri, 1999).

Adentrando com relação às isotermas obtidas para os óxidos metálicos, é possível assim identificar a efetividade da sua formação e as características obtidas em decorrência da sua calcinação. As isotermas de adsorção de N₂ obtidas por calcinação dos HDLs a 300 °C exibem o comportamento típico de materiais mesoporosos (isotermas tipo IV),

conforme a classificação da IUPAC para fisissorção. Nos sistemas lamelares, os laços de histerese H3 são associados a agregados de partículas laminares e poros em fenda (slit-like), onde a maioria dos materiais acabaram por apresentar histereses mais estreitas os quais tendem a indicar distribuição de poros mais homogênea e/ou menor volume de mesoporos acessíveis. (Thommes et al., 2015). As áreas superficiais obtidas para todas as amostras sintetizadas são demonstradas pela tabela 3.

Esses resultados também refletem as transformações estruturais durante a calcinação. A remoção controlada de água interlamelar e ânions nos HDLs leva, em condições adequadas de aquecimento, à formação de óxidos metálicos altamente dispersos e com mesoporosidade derivada da reorganização lamelar. Esse efeito foi particularmente evidente para o Co-OMM a 300 °C, cuja alta área específica ($265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pode ser atribuída à temperatura de calcinação e à rampa de aquecimento adequadas, que favoreceram a formação do óxido sem promover sinterização excessiva, preservando a acessibilidade da estrutura lamelar. Em contrapartida, os Zn-OMM e Mg-OMM apresentaram áreas específicas significativamente menores ($64,18$ e $53,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente). Esse resultado sugere que, embora tenham mantido isoterma tipo IV e comportamento mesoporoso, os materiais sofreram processos de sinterização ou colapso parcial de poros durante a calcinação, reduzindo a área superficial final. Essa tendência é compatível com relatos da literatura, que apontam o ZnO e o MgO como fases mais propensas à coalescência de partículas e redução de área em condições de aquecimento similares, enquanto óxidos de Co formados a partir de HDLs apresentam maior estabilidade textural (Lee et al., 2021) (Zhao et al., 2010).

Adsorção de CO₂

Os resultados da adsorção com o gás CO₂ estão representados nas isotermas dadas pelos gráficos 5, 6 e 7.

Observando os gráficos de adsorção obtidos, as isotermas de adsorção de CO₂ apresentaram comportamentos distintos entre os HDLs precursores e os óxidos metálicos mistos (OMMs) obtidos após a calcinação a 300 °C. Observa-se que os HDLs, em especial os de magnésio, exibem maior capacidade de adsorção de CO₂, resultado atribuído à abundância de grupos hidroxila e sítios básicos presentes na estrutura lamelar, que interagem fortemente com a molécula de CO₂, em concordância com estudos prévios que destacam a alta afinidade de LDHs pela captura desse gás (Ashrafi; Sadeghi; Ardjmand, 2022). Após a calcinação, no entanto, é possível observar uma mudança significativa quanto o OMM de cobalto, o qual apresentou a maior capacidade de adsorção entre os óxidos ($\sim 1,6 \text{ mmol g}^{-1}$), evidenciando que a calcinação a 300 °C promoveu a formação de uma estrutura mesoporosa acessível, com sítios ativos consideravelmente favoráveis à interação com CO₂. Por outro lado, os óxidos de zinco e magnésio apresentaram valores de adsorção inferiores ($\sim 0,45$ e $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente), o que pode ser relacionado diretamente à ocorrência de sinterização parcial durante o processo de calcinação, fenômeno que levou à redução da área específica e da quantidade de sítios ativos acessíveis.

Conclusão

A partir dos experimentos realizados com as quatro amostras de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus óxidos metálicos mistos (OMMs) derivados, foi possível analisar e comparar as propriedades e a efetividade desses materiais com o objetivo da melhora da capacidade desses materiais na adsorção de CO₂.

Em suma, o estudo se demonstrou bastante satisfatório no que tange o processo de síntese dos materiais, visto que todos apresentaram resultados que demonstram a efetividade da formação tanto da estrutura lamelar dos HDLs, como também a transformação em óxidos. A análise por DRX evidenciou a formação da estrutura de hidrotalcita nos precursores, confirmada pela presença de reflexões bem definidas em seus ângulos correspondentes. O processo de calcinação, por sua vez, demonstrou o colapso da estrutura lamelar e a consequente formação dos óxidos de interesse.

De todos os materiais sintetizados, o que apresentou o resultado mais promissor foi o OMM de cobalto calcinado a 300 °C. A análise de BET revelou que este material obteve uma área superficial significativamente maior (265,03 m²/g), o que sugere a formação de uma estrutura altamente dispersa e com área disponível, indicando a ausência de uma possível sinterização excessiva. As demais análises de caracterização, como a termogravimetria, confirmaram a sequência de decomposição térmica dos materiais. Já o MEV, embora não tenha apresentado um resultado resolutivo para a estrutura, evidenciou a morfologia dos materiais, revelando partículas aglomeradas nos HDLs e uma superfície mais fragmentada nos óxidos calcinados.

Por fim, o uso das análises de adsorção de N₂ e CO₂ comprovou a efetividade dos materiais. A alta área superficial do OMM Co a 300°C se traduziu diretamente em uma capacidade de adsorção de CO₂ de aproximadamente 1,6 mmol/g, a mais alta entre os óxidos. Esse resultado é extremamente promissor, especialmente quando comparado aos óxidos de zinco e magnésio que apresentaram valores inferiores, possivelmente devido à sinterização parcial. Tendo em vista o baixo custo e a fácil obtenção dos HDLs, o trabalho se mostra promissor para a aplicação desses materiais na captura de dióxido de carbono, encontrando assim continuidade visando uma melhora em sua rota sintética no que tange a formação dos óxidos metálicos mistos, visando melhores resultados quanto a capacidade adsorptiva e a aplicabilidade desses materiais em um cenário real.

Referências

ARAMENDÍA, M. A. et al. Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 85–91, 1999.

ASHRAFI, Narges; SADEGHI, Morteza; ARDJMAND, Mehdi. Synthesis of Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide Nanosheets for CO₂ Adsorption. *Frontiers in Energy Research*, v. 10, art. 882182, 2022.

BERTELLA, Francine. Clays. Pillaring. Al/Co mixed pillars. Layer double hydroxide. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

BHATTA, Lakshminarayana Kudinalli Gopalakrishna et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 103, p. 171-196, 2015.

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

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173-301, 1991.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, 1998.

KALPANA, V. N. et al. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies. *OpenNano*, v. 3, p. 48-55, 2018.

KAMELIYA, K. et al. Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications. *Crystals*, v. 11, n. 3, p. 121, 2023.

KAYANI, Zohra Nazir; SALEEMI, Farhat; BATOOL, Iffat. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles. *Applied Physics A*, v. 119, p. 713-720, 2015.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis – mass spectrometry (TGA-MS) of hydrotalcites containing CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ or ClO₄⁻.

LEE, Su-Bin et al. Mixed Metal Oxide by Calcination of Layered Double Hydroxide: Parameters Affecting Specific Surface Area. *Nanomaterials*, v. 11, art. 1153, 2021.

LEÓN, Marta et al. Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility. 2009.

LV, Min et al. Synthesis and characterization of Co-Al-Fe nonstoichiometric spinel-type catalysts for catalytic CO oxidation. *RSC Advances*, v. 6, p. 27052-27059, 2016.

MATSUDA, Kaito et al. Comprehensive Analysis of the Chemical and Structural Transformations of Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides with Different Mg/Al Ratios at Elevated Temperatures. *Inorganic Chemistry*, v. 62, p. 17276-17287, 2023.

MOHAMMED, Arman Ameen kaka et al. Synthesis, characterization, and application of low-cost Mg-Al/CO₃ and Ni-Al/CO₃ layered double hydroxides (LDHs) as adsorbents for the removal of aniline blue dye from aqueous solutions: adsorption

isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. RSC Advances, v. 15, p. 27630-27641, 2025.

MORCOS, Chérif et al. Comprehension of the Route for the Synthesis of Co/Fe LDHs via the Method of Coprecipitation with Varying pH. Nanomaterials (Basel), v. 12, n. 9, p. 1570, 2022.

RIVES, Vicente. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. Materials Chemistry and Physics, v. 75, n. 1-3, p. 19-25, 2002.

RIVES, Vicente; ULIBARRI, María Angeles. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. Coordination Chemistry Reviews, v. 181, p. 61-120, 1999.

SILVA NETO, Luiz D.; MEILI, Lucas; FREIRE, José T. Production of MgAl/layered double hydroxide microspheres and investigation of the volumetric heat transfer coefficient in spray drying. Heliyon, v. 10, e29646, 2024.

THOMMES, Matthias et al. Fisissorção de gases, com especial referência à avaliação da área superficial e distribuição do tamanho dos poros (Relatório Técnico IUPAC). Pure and Applied Chemistry, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

ZHAO, Xiaofei et al. From Layered Double Hydroxides to ZnO-Based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product. Chemistry of Materials, v. 22, n. 13, p. 3933-3942, 2010.

Anexos



Figura 1 - Processo de formação dos óxidos metálicos mistos.



Tabela 1 - Nomenclatura das amostras.



Tabela 2 – Composição elementar obtida por FRX (em forma de óxidos) para os HDLs sintetizados.



Gráfico 1 - Difratoograma dos Hidróxidos Duplos Lamelares.



Figura 2 - Gráficos da decomposição térmica para os HDLs sintetizados.



Figura 3 - MEV da amostra HDL Co.



Figura 4 - MEV da amostra OMM Co 450.



Figura 5 - Isotermas de N₂ obtidas para HDLs e seus respectivos OMMs



Gráfico 2 - Difratoograma para as amostras calcinadas à 300 °C.



Gráfico 3 - Difratoograma para as amostras calcinadas à 400 °C.



Gráfico 4 - Difratoograma para as amostras calcinadas à 450 °C.



Gráfico 5 - Adsorção de CO₂ obtida para os HDLs.



Gráfico 6 - Adsorção de CO₂ obtida para os OMMs calcinados à 300 °C.



Gráfico 7 - Adsorção de CO₂ obtida para os OMMs calcinados à 400 °C.



Tabela 3 - Distanciamento interplanar referente ao plano d003.

A small rectangular box containing a copyright notice: "© 2015 by the author. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)."

Tabela 4 - Valores de área BET obtidos.

CÓDIGO: ET1186

AUTOR: ITAUAN DAYVISON GOMES DE MEDEIROS

ORIENTADOR: CLAUDIO MOISES SANTOS E SILVA

TÍTULO: Análise de Ciclos e Impactos Urbanos Devido Eventos de Precipitação Extrema na Região Metropolitana de Natal, RN

Resumo

A cidade de Natal é a capital do estado do Rio Grande do Norte, região Nordeste do Brasil (NEB). Trata-se de uma cidade com clima tropical com estações secas e chuvosas bem definidas. Nos últimos anos, eventos extremos de precipitação têm se tornado cada vez mais frequentes em diversas regiões do mundo, incluindo o NEB. Neste estudo, foram analisadas 9 estações pluviométricas do Centro de Desastres Naturais (CEMADEN), distribuídas pelas 4 zonas da cidade, com frequência horária e período de 01/01/2014 a 31/12/2024. Foi analisado o ciclo anual e ciclo diurno como importantes ferramentas na quantificação da taxa de precipitação horária da série histórica, além disso, foi feita uma avaliação quantitativa e qualitativa dos registros de EPE para Natal e Goianinha, Rio Grande do Norte (RN). Os resultados apresentaram maiores volumes de EPE durante os meses de janeiro a julho, onde historicamente observou-se condições favoráveis para precipitação. Ainda, as estações localizadas em pontos com maior adensamento urbano registraram chuvas mais intensas, acima de 120 mm/24h. Na escala diurna, os volumes estão concentrados entre às 4h e 10h da manhã, padrão observado para a costa do Nordeste.

Palavras-chave: Clima Urbano; Gestão de Riscos; Inundações Urbanas.

TITLE: Analysis of Urban Cycles and Impacts Due to Extreme Precipitation Events in the Metropolitan Region of Natal, Rio Grande do Norte

Abstract

The city of Natal is the capital of the state of Rio Grande do Norte, in the Northeast region of Brazil (NEB). It has a tropical climate with well-defined dry and rainy seasons. In recent years, extreme precipitation events have become increasingly frequent in several regions of the world, including the NEB. This study analyzed nine rainfall stations from the National Center for Natural Disasters (CEMADEN), distributed across the city's four zones, with hourly frequency and covering the period from January 1, 2014, to December 31, 2024. The annual and diurnal cycles were analyzed as important tools for quantifying the hourly precipitation rate in the historical

series. Furthermore, a quantitative and qualitative evaluation of the EPE records for Natal and Goianinha, Rio Grande do Norte (RN), was performed. The results showed higher EPE volumes during the months of January to July, when favorable precipitation conditions have historically been observed. Furthermore, stations located in areas with higher urban density recorded heavier rainfall, exceeding 120 mm/24h. On a diurnal scale, rainfall volumes are concentrated between 4 a.m. and 10 a.m., a pattern observed along the Northeast coast.

Keywords: Urban Climate; Risk Management; Urban Floods.

Introdução

A cidade de Natal é a capital do estado do Rio Grande do Norte, região Nordeste do Brasil (NEB). Trata-se de uma cidade com clima tropical com estações secas e chuvosas bem definidas (Alvarez et al., 2014). Nos últimos anos, eventos extremos de precipitação têm se tornado cada vez mais frequentes em diversas regiões do mundo, incluindo o NEB (Oliveira et al., 2017; Costa et al., 2020; Rodrigues et al., 2021; Medeiros et al., 2022). Esses eventos, causadores de inundações urbanas, deslizamentos de terra e prejuízos significativos à infraestrutura e à população, têm gerado impactos socioeconômicos e ambientais substanciais (Ribeiro et al., 2021). Neste sentido, a expansão e urbanização de centros populacionais podem modificar significativamente o padrão atmosférico observado em regiões distintas. Eventos meteorológicos extremos ocorrem no meio ambiente ao longo da história climática, entretanto, nas últimas décadas, estão sendo observados com mais frequência e intensidade. As alterações climáticas em nível global não provocam diretamente a incidência desses eventos enquanto aquecimento global, porém este aquecimento está ligado à mudança do padrão atmosférico conhecido e tem provocado, com maior celeridade, a ocorrência de eventos extremos, principalmente em cidades que já observam tais fenômenos. Com o aumento da temperatura global, estes eventos estão sendo observados com maior intensidade e em períodos de curta recorrência, gerando ao poder público problemas relacionados à infraestrutura local, uma vez que as cidades não estão preparadas para grandes eventos meteorológicos, como a chuva extrema. O evento de precipitação extremo (EPE) ocorre quando grande volume de chuva cai em curto período. Eles não apenas causam danos estruturais e inundações, mas também revelam a vulnerabilidade das áreas urbanas que carecem de um planejamento adequado. O estudo de impactos históricos, como os registrados em cidades do Nordeste, como Recife, mostra os desafios socioambientais causados por chuvas intensas (Fonseca et al., 2024). Silva e Souza (2022) destacam que esses eventos estão associados a alagamentos e deslizamentos de terra, afetando diretamente a qualidade de vida da população. Além disso, estudos como o de Santos e Manzi (2011) indicam que as anomalias da temperatura da superfície do mar nos oceanos Pacífico e Atlântico desempenham um papel crucial na intensificação desses eventos, especialmente em estados como o Ceará, onde padrões climáticos regionais são fortemente influenciados por esses fatores. Rodrigues (2019) acrescenta que a maior frequência de eventos extremos reflete mudanças nas condições climáticas regionais e expõe a vulnerabilidade das cidades, onde a falta de planejamento urbano agrava ainda mais os impactos desses fenômenos. A análise dos eventos extremos de precipitação é particularmente importante para o planejamento urbano e a gestão dos recursos hídricos em cidades vulneráveis, como Natal. Compreender as mudanças na precipitação

extrema pode ajudar na elaboração de estratégias de mitigação e adaptação às mudanças climáticas, contribuindo para a resiliência da cidade diante de fenômenos meteorológicos adversos. Foi analisado o ciclo anual e ciclo diurno como importantes ferramentas na quantificação da taxa de precipitação horária da série histórica, além disso, foi feita uma avaliação quantitativa e qualitativa dos registros de EPE para Natal e Goianinha, Rio Grande do Norte (RN). O objetivo foi identificar e analisar eventos extremos de precipitação que ocorreram na região metropolitana de Natal, entre os anos de 2014 a 2024, utilizando dados pluviométricos com frequência horária da base de dados do CEMADEN. A caracterização detalhada desses eventos e sua distribuição espacial, conforme discutido por Santos e Silva (2015), é essencial para entender a dinâmica desses episódios e propor medidas de mitigação, como sistemas de drenagem mais eficientes e políticas públicas de adaptação urbana.

Metodologia

Região metropolitana de Natal (RMN)

A Constituição da República Federativa do Brasil (CRFB) garante competência aos estados da República Federativa do Brasil a criar regiões metropolitanas, em conformidade com art. 25, §3º, por meio de leis complementares. Dessa forma, em 16 de janeiro de 1997 a Assembleia Legislativa do Rio Grande do Norte instituiu a região metropolitana de Natal (RMN) por meio da Lei Complementar Estadual de n.º 152, lei está que após diversas atualizações (nº 190/2001, nº 262/2003, nº 315/2005, nº 648/2019 e nº 682/2021) define a RMN integrando 15 municípios, sendo Arês, Bom Jesus, Ceará-Mirim, Extremoz, Goianinha, Ielmo Marinho, Macaíba, Maxaranguape, Monte Alegre, Natal, Nísia Floresta, Parnamirim, São Gonçalo do Amarante, São José do Mipibu e Vera Cruz. Em 2024 a estimativa de população da RMN feita pelo Instituto Nacional de Geografia e Estatística (IBGE) era de 1.607.422 habitantes, tornando a RMN a 4ª maior região metropolitana do Nordeste e a 20ª maior do Brasil (IBGE, 2024).

Figura 1 - Localização geográfica da região metropolitana de Natal (a), altitude de relevo (b) e uso e cobertura do solo (c). Fonte: Autores.

Dados

Os dados de precipitação foram retirados da base de dados do CEMADEN, coletados pelas estações N.S. da Apresentação (E01), Cidade Alta (E02), Guarapes 1 (E03), Guarapes 2 (E04), N.S. do Nazaré/Lagoa Nova (E05), Neópolis (E06), Pajuçara (E07), Ponta Negra (E08), ambas em Natal, RN, e Goianinha (E09), em Goianinha, RN, com frequência horária para o período de 01 de janeiro de 2014 a 31 de dezembro de 2024 de todas as estações listadas na tabela 1. Tanto Ceará-Mirim quanto Extremoz, RN, foram desconsideradas pois nestas existem valores faltantes acima de 65% dentre o período escolhido. As falhas das estações com valores menores que 23% foram ignoradas, uma vez que grande parte possui poucas falhas. O mês de agosto de 2024 da estação E08 foi excluído completamente devido aos altos volumes pluviométricos registrados que diferem do observado quando comparado com as estações próximas. Ambas as coletas que foram registradas dentro do período de uma hora foram somadas e transformadas em acumulado horário (mm/h).

A distribuição das estações dentre as cidades estudadas, cobrem regiões de maiores adensamentos urbanos, principalmente a capital Natal, onde predominantemente é composta de área urbanizada (figura 1c). Segundo o IBGE, Natal possuía uma população de 751.300 habitantes no censo de 2022 (IBGE, 2022).

Figura 2 - Localização geográfica das estações pluviométricas distribuídas dentro da região metropolitana de Natal utilizadas no estudo. Fonte: Autores.

Climatologia

A figura 3 apresenta a classificação climática do Brasil e o recorte para a RMN, sendo disponibilizada pelo Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (IPEF) (Alvares et al., 2013). A RMN possui período chuvoso entre as estações do ano de verão, outono e primavera, sendo junho o mês de maiores volumes chuvosos na maioria das cidades que a compõem. A estação chuvosa compreende os meses de março a julho, enquanto a estação não chuvosa de agosto a dezembro. Pela normal climatológica de 1991-2020, a cidade de Natal possui acumulado médio de precipitação de 1691,2 mm (INMET, 2020). De acordo com Koppen-Geiger, 1923, o clima da região é tropical com estação chuvosa no inverno e estação seca no verão, denominado pela sigla As (figura 3b).

Figura 3 - Localização geográfica do Brasil e da RMN (a) e clima predominante da RMN segundo classificação climática de Koppen-Geiger, 1923 (b). Fonte: Autores.

Evento de Precipitação Extrema (EPE)

Para basear a análise de EPE, inicialmente faz-se necessário caracterizarmos os valores de chuva extrema. Com base em Rodrigues et al. (2021), os EPE variam de diferentes maneiras durante o ano, sendo no período chuvoso o intervalo acima de 60 mm por hora (mm/h), considerado responsável pelo acontecimento de desastres naturais. Ainda segundo os autores, os EPE podem ultrapassar 100 mm, chegando a 150 mm, em um dia completo. Em contraste, a estação não chuvosa o limiar é significativamente menor, entre 10 e 20 mm/dia.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos foram organizados em duas etapas, inicialmente em ciclos anuais, com os acumulados médios em diferentes intervalos de tempo e os outliers. A taxa de precipitação foi calculada a fim de compreendermos em quais horários existem os maiores volumes de precipitação. Os ciclos anuais foram elaborados a fim de observarmos os EPP com frequência horária em cada mês. Além disso, foram trabalhados acumulados horários mm/h (a), mm/3h (b), mm/6h (c), mm/12h (d) e mm/24h (e), a fim de verificar as maiores intensidades de precipitação em cada intervalo de tempo.

Ciclos de precipitação

Os meses de janeiro a julho possuem os maiores valores precipitados por dia em todas as estações analisadas. A tabela 2 reúne os valores intervalados dos volumes de precipitação, onde pode-se observar que a E01 obteve os maiores registros de eventos com volume acima de 30 mm em 24 horas, sendo 91 casos. Foram observadas

concentração de picos de curta duração, principalmente nos primeiros horários do dia, até o fim da manhã. A estação E01 obteve os maiores volumes de precipitação acumulada com recorrência nos eventos com maiores intensidades (figura 4). Também foi observado que os maiores EPE, quantitativamente e qualitativamente ocorrem entre os meses de janeiro a agosto e algumas ocorrências históricas no mês de novembro. Quando comparado quantitativamente, este resultado está em conformidade com os achados por Rodrigues et al., 2020, onde os autores encontraram resultados favoráveis para o acontecimento esperado de EPE's entre os meses de março e agosto, para o litoral do Nordeste brasileiro.

Figura 4 – Ciclo anual estação Nossa Senhora da Apresentação. Fonte: Autores.

A estação E02 apresenta picos menos frequentes, com ocorrência de eventos consideráveis quando acumulados diários. Com a maior espacialidade temporal, mm/12h e mm/24h, os valores acumulados observados são elevados, quando comparada a estação E01 (figura 5).

Figura 5 – Ciclo anual estação Cidade Alta. Fonte: Autores.

A estação localizada em Goianinha, E09, possui valores gerais de precipitação moderados e menores em relação às estações correlacionadas. Quando analisados os valores da E09 fica explícito que eles possuem menor intensidade em todos os intervalos, com altos valores registrados ocasionalmente. Estes resultados podem significar menor persistência na atuação dos sistemas precipitantes atuantes na região da estação (figura 6).

Figura 6 – Ciclo anual estação R. Tabelaio Antônio (Goianinha). Fonte: Autores.

A estação E03 apresentou muitos eventos com altos volumes de precipitação, principalmente no acumulado mm/h, com valores chegando a superar 50 mm/h (figura 7). No mês de março, assim como nas estações anteriores da cidade de Natal, a E03 também registrou a maior quantidade de eventos, em mm/h, mm/3h, mm/6h, mm/12h e mm/24h.

Figura 7 – Ciclo anual estação Guarapes 1. Fonte: Autores.

Pela proximidade, a estação E04 apresentou os eventos de precipitação idênticos aos da E03. Com os valores próximos e variabilidade sazonal semelhante (figura 8).

Figura 8 – Ciclo anual estação Guarapes 2. Fonte: Autores.

A estação E05 apresenta grande número de ocorrência de eventos tanto acima de 30, 60 e 90 mm, com intensidade de chuva iniciando-se aproximadamente acima de 20 mm (figura 9). Diferente das estações anteriores, no bairro Nossa Senhora de Nazaré e Lagoa Nova, onde a estação divide limites de bairros, é perceptível que os maiores volumes ocorreram nos meses de janeiro e março, já a maioria dos eventos, em junho. Isto significa que nessa região, onde o adensamento urbano possui maiores índices, assim como E02, as chuvas mais intensas ocorrem no verão, enquanto no inverno e

meses de maior volume pluviométrico do inverno ocorrem maiores quantidades de EPE.

Figura 9 – Ciclo anual estação Nossa Senhora do Nazaré/Lagoa Nova. Fonte: Autores.

A estação E06 não possui falhas horárias para os acumulados somados. Este cenário possibilitou a inter-comparação entre as estações. Ambas as estações seguem o padrão da E06, com a concentração de maiores intensidade entre os meses já destacados (figura 10).

Figura 10 – Ciclo anual estação Neópolis. Fonte: Autores.

A estação E07, segue o padrão da estação E01, devido principalmente à proximidade (figura 11). Ambas as estações registram valores altos de precipitação, especialmente no acumulado horário (mm/h) e diário (mm/24h).

Figura 11 – Ciclo anual estação Pajuçara. Fonte: Autores.

A estação E08 possui a menor distância com o oceano Atlântico Sul (figura 2). Apesar da proximidade, em relação à média, a estação obteve os menores valores de precipitação quando comparada com as restantes (figura 12). Os maiores EPE podem ser observados no mês de março quando considerada toda a série histórica, com valores acima de 20 mm/h, sendo o maior acima de 40 mm/h.

Figura 12 – Ciclo anual estação Ponta Negra. Fonte: Autores.

Taxa de precipitação

A figura 13 apresenta a taxa de precipitação (TP) em milímetros para cada horário analisado distribuída para as estações do estudo. Inicialmente é observado que os maiores índices de chuva ocorrem nas primeiras horas do dia, sendo iniciado o ciclo nas últimas horas do dia. A E09 apresentou menores TP em comparação às demais estações. Isto deve-se ao fato de sua maior distância a linha marítima quando levado em consideração as estações de Natal. Os pluviômetros E01, E04, E05 e E06 possuem maiores picos, enquanto E03 e E09 mantiveram-se com oscilações menores quando comparado com todo o período. As maiores TP em todas as estações ocorreram das 4 às 10 horas, com significativas e constantes oscilações. Este resultado encontrado é coerente com a literatura, que aponta os maiores valores de TP durante madrugada e manhã nas áreas costeiras do Nordeste brasileiro (Silva et al., 2024).

Figura 13 – Ciclo diurno da taxa de precipitação. Fonte: Autores.

As estações E01; E03; E04 e E07 registraram quantidades parecidas da ocorrência de chuvas 30 mm/24h, com 91, 94, 106 e 93 eventos, respectivamente. A estação E06 se destacou na quantidade deste tipo de magnitude, com 117 registros. A intensidade de 60 mm/24h ficou próxima entre as estações, com valores de 22 a 35 registros. Apenas a estação E08 possui valores abaixo tanto para 30, 60, 90, 120 e 150 mm. Para Natal, as estações localizadas em áreas de menor adensamento urbano (E03, E04 e E06) registraram a menor quantidade de eventos superiores a 120 e a 150 mm (tabela 3). O contrário também foi observado, áreas com maior concentração urbana obtiveram

maiores registros, como observado nas estações E01, E02, E05, E07 e E08. A estação E09 registrou valores com intensidade parecida a da capital potiguar, principalmente em evento de precipitação acima de 60 mm/24h e 120 mm/24h, tendo principalmente diferença na intensidade de 30 mm/h. Como descrito anteriormente, todas as estações analisadas registraram pelo menos 2 EPE em 24 horas. Para Natal, este limiar (100 a 150 mm/24h), representa registro de desastre natural em decorrência de EPE (Rodrigues et al., 2021). A estação E01 e E07 registraram o maior número de chuvas acima de 120 mm, sendo 5, E03 e E04, 4, e o 19 restante abaixo desse valor. Para a maior intensidade filtrada, precipitações acima de 150 mm/24h, E03, E04 e E06 não registraram ocorrência (tabela 3).

Conclusão

A análise feita mostrou que a RMN apresentou no período histórico de 2014 a 2024 EPE consideráveis. Os maiores eventos em volume e quantidade foram observados entre os meses de janeiro a julho, com predominância de ocorrência em volume nos meses de verão, principalmente o mês de março com as maiores ocorrências, e em quantidade nos meses da estação chuvosa, sendo o mês de junho de maiores volumes acumulados. As estações presentes em regiões com maior urbanização apresentaram maiores volumes em 24 horas, com persistência de chuva mesmo após grande volume registrado em acumulados horários anteriores. Esses achados apresentam grande relação e influência da urbanização com EPE e indicam a necessidade de adaptação urbana em frente a esses altos volumes.

Referências

- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013. BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 5 out. 1988. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm. Acesso em: 27 ago. 2025.
- COSTA, Rafaela Lisboa et al. Analysis of climate extremes indices over northeast Brazil from 1961 to 2014. *Weather And Climate Extremes*, [S.L.], v. 28, p. 100254, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wace.2020.100254>. Acesso em: 30 ago. 2025.
- EUROPEAN SPACE AGENCY. Copernicus Global Digital Elevation Model. Distributed by OpenTopography, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.5069/G9028PQB>. Acesso em: 27 ago. 2025.
- FONSECA, A. F. et al. Probability of sub-hourly extreme precipitation events in Recife, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 164, p. 105670, out. 2025. Elsevier BV. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2025.105670>.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Natal (RN): Censo Demográfico 2022 e estimativa populacional 2024. Rio de Janeiro: IBGE, [2023-2024]. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/rn/natal.html>. Acesso em: 27 ago. 2025.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo Demográfico 2024: Estimativas de População 2024. Rio de Janeiro: IBGE, 2024. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 27 ago. 2025.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Normais Climatológicas do Brasil – 1991 a 2020. Brasília, DF: INMET, 2022. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/normais>. Acesso em: 28 ago. 2025.

KOPPEN, W. P. Die Klimate der Erde: Grundriss der Klimakunde. Berlin: Walter de Gruyter, 1923. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9783111491530>. Acesso em: 31 jan. 2024.

MEDEIROS, Felipe Jeferson de et al. Evaluation of extreme precipitation climate indices and their projected changes for Brazil: from cmip3 to cmip6. Weather And Climate Extremes, [S.L.], v. 38, p. 100511, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wace.2022.100511>. Acesso em: 30 ago. 2025.

OLIVEIRA, P. T. et al. Climatology and trend analysis of extreme precipitation in subregions of Northeast Brazil. Theoretical And Applied Climatology, [S.L.], v. 130, n. 1-2, p. 77-90, 16 jul. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00704-016-1865-z>. Acesso em: 30 ago. 2025.

PROJETO MAPBIOMAS. Coleção 9 da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso da Terra do Brasil. Disponível em: <https://brasil.mapbiomas.org/colecoes-mapbiomas/>. Acesso em: 30 out. 2024.

RIO GRANDE DO NORTE. Lei Complementar nº 152, de 16 de janeiro de 1997. Institui a Região Metropolitana de Natal e dá outras providências, com alterações posteriores pelas Leis Complementares nº 190/2001, nº 262/2003, nº 315/2005, nº 648/2019 e nº 682/2021. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Norte, Natal, 16 jan. 1997. Disponível em: <https://www.jusbrasil.com.br/legislacao/2909256093/lei-complementar-152-97-rn>. Acesso em: 27 ago. 2025.

RODRIGUES, D. T. Análise de eventos extremos de precipitação no Nordeste do Brasil. 2019. Tese (Doutorado em Ciências Climáticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Acesso em: 30 ago. 2025.

RODRIGUES, D. T. et al. Spatial distribution of the level of return of extreme precipitation events in Northeast Brazil. International Journal of Climatology, v. 40, n. 12, p. 5098-5113, 11 fev. 2020. Wiley. DOI: <https://doi.org/10.1002/joc.6507>. Acesso em: 30 ago. 2025.

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, jan. 2021.

Elsevier BV. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2020.100753>. Acesso em: 30 ago. 2025.

RIBEIRO, Marcos Samuel Matias et al. ENVIRONMENTAL DISASTERS IN NORTHEAST BRAZIL: hydrometeorological, social and sanitary factors. *Weather, Climate, And Society*, [S.L.], v. 999, n. 999, p. 999-999, 23 mar. 2021. American Meteorological Society. <http://dx.doi.org/10.1175/wcas-d-20-0132.1>. Acesso em: 30 ago. 2025.

SANTOS, A. R. dos; SILVA, R. M. da. Caracterização dos extremos de precipitação diária no Nordeste do Brasil. *Boletim Goiano de Geografia*, v. 35, n. 3, p. 488-507, 2015. Acesso em: 30 ago. 2025.

SANTOS, C. A. C.; MANZI, A. O. Eventos extremos de precipitação no estado do Ceará e suas relações com a temperatura dos oceanos tropicais. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 26, n. 1, p. 125-134, 2011.

SILVA, C. M. S. et al. Diurnal cycle of precipitation in Brazil. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 155, n. 8, p. 7811-7826, 11 jul. 2024. Springer. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00704-024-05099-y>.

SILVA, R. M. da; SOUZA, W. M. de. Resgate histórico dos eventos extremos de precipitação e seus impactos socioambientais no município do Recife. *Revista Brasileira de Climatologia*, v. 30, p. 123-142, 2022.

Anexos



Figura 1 - Localização geográfica da região metropolitana de Natal (a), altitude de relevo (b) e uso e cobertura do solo (c). Fonte: Autores.



Figura 2 - Localização geográfica das estações pluviométricas distribuídas dentro da região metropolitana de Natal utilizadas no estudo. Fonte: Autores.



Figura 3 - Localização geográfica do Brasil e da RMN (a) e clima predominante da RMN segundo classificação climática de Köppen-Geiger, 1923 (b). Fonte: Autores.



Figura 4 – Ciclo anual estação Nossa Senhora da Apresentação. Fonte: Autores.



Figura 5 – Ciclo anual estação Cidade Alta. Fonte: Autores.



Figura 6 – Ciclo anual estação R. Tabelaão Antônio (Goianinha). Fonte: Autores.



Figura 7 – Ciclo anual estação Guarapes 1. Fonte: Autores.



Figura 8 – Ciclo anual estação Guarapes 2. Fonte: Autores.



Figura 9 – Ciclo anual estação Nossa Senhora do Nazaré/Lagoa Nova. Fonte: Autores.



Figura 10 – Ciclo anual estação Neópolis. Fonte: Autores.



Figura 11 – Ciclo anual estação Pajuçara. Fonte: Autores.



Figura 12 – Ciclo anual estação Ponta Negra. Fonte: Autores.



Figura 13 – Ciclo diurno da taxa de precipitação. Fonte: Autores.



Tabela 1 - Descrição das estações pluviométricas. Fonte: Autores.



Tabela 2 – Eventos extremos de precipitação por dia (mm/24h) de estação pluviométrica. Fonte: Autores.

CÓDIGO: ET1189

AUTOR: RENATO FREITAS MEDEIROS

ORIENTADOR: RAQUEL FRANCO DE SOUZA

TÍTULO: Flúor em águas subterrâneas na mesorregião do Agreste Paraibano

Resumo

Este estudo investigou a ocorrência de fluoreto em aquíferos fraturados de rochas cristalinas no município de Belém (PB), objetivando relacionar os teores de flúor ao contexto geológico local. Inicialmente, realizou-se pesquisa bibliográfica sobre as unidades litológicas, identificando litotipos com maior suscetibilidade ao flúor: Suíte Intrusiva Dona Inês e Complexo Solânea, conforme análises geoquímicas de biotita. Em seguida, a partir de dados de fluoreto em água de 15 poços distribuídos em 15 comunidades rurais, avaliou-se a sua distribuição no município por interpolação espacial. Os mapas de relevo geoquímico e de risco hídrico revelaram que 60% das amostras excedem o limite de potabilidade de 1,5 ppm (Portaria de Consolidação MS nº 5/2017), concentrando-se principalmente sobre o corpo granítico da Suíte Intrusiva Dona Inês. Esses resultados apontam para a influência natural do granitoide no enriquecimento de fluoreto e demonstram a eficácia da integração entre geoquímica mineral e geoprocessamento para o diagnóstico da qualidade da água subterrânea. Recomenda-se monitoramento contínuo, modelagem hidrogeológica integrada, estudos toxicológicos em populações expostas e adoção de tecnologias de remoção de fluoreto em sistemas comunitários.

Palavras-chave: fluoreto; aquífero fraturado; rochas cristalinas; hidrogeoquímica;

TITLE: Fluoride in Groundwater in the Agreste Paraibano Mesoregion

Abstract

This study investigated the occurrence of fluoride in fractured aquifers of crystalline rocks in the municipality of Belém, Paraíba State (Brazil), aiming to relate fluoride concentrations to the local geological context. Initially, a bibliographic review of lithological units was carried out, identifying lithotypes with greater susceptibility to

fluoride, particularly the Dona Inês Intrusive Suite and the Solânea Complex, based on biotite geochemical analyses. Subsequently, fluoride data from 15 wells distributed across 15 rural communities were evaluated, and their spatial distribution in the municipality was analyzed using geostatistical interpolation. Geochemical relief and hydrogeological risk maps revealed that 60% of the samples exceeded the potability limit of 1.5 ppm (Brazilian Ministry of Health Consolidation Ordinance No. 5/2017), with higher concentrations mainly over the Dona Inês Intrusive Suite granitic body. These results indicate the natural influence of granitoids on fluoride enrichment and demonstrate the effectiveness of integrating mineral geochemistry and geoprocessing for diagnosing groundwater quality. Continuous monitoring, integrated hydrogeological modeling, toxicological studies on exposed populations, and the adoption of fluoride removal technologies in community supply systems are recommended.

Keywords: fluoride; fractured aquifer; crystalline rocks; hydrogeochemistry;

Introdução

O flúor (F) é um elemento químico pertencente ao grupo dos halogênios, caracterizado por sua alta eletronegatividade e forte reatividade. A média de flúor na crosta terrestre é de aproximadamente 625 ppm, embora sua mobilidade em ambientes aquosos seja consideravelmente limitada (Ayoob e Gupta, 2006). Sua elevada eletronegatividade e raio iônico de valor similar ao do grupo hidroxila (OH^-) possibilitam sua substituição em posições estruturais em minerais hidratados, a exemplo de mica (biotita e vermiculita), anfibólio (hornblenda), topázio e entre outros (Greenwood e Earnshaw 1998; Dehbandi, Moore e Keshavarzi, 2018; Kumar et al. 2015).

No Brasil, há registros de fluorose endêmica em diversas regiões, especialmente nos estados do Paraná, Rio de Janeiro, Bahia, Minas Gerais e Paraíba (Silva et al. 2006; Silva, Viglio e Quintarelli, 2020; Souza et al. 2013; Adriano et al. 2017). Destaca-se, em particular, a existência de uma megaprovíncia geológica fluoretada na região do médio Rio São Francisco, bem como ocorrências na porção oeste e central do Estado da Paraíba.

Nessa última área, vale destacar o município de Belém (Figura 1), com uma área de 99,609 km² e situado na mesorregião do Agreste Paraibano. De acordo com o Censo de 2022 realizado pelo IBGE, a área conta com uma população de 16.401 pessoas, sendo que cerca de 1.655 pessoas não possuem acesso a rede pública de abastecimento de água com base nos dados do Instituto de Águas e Saneamento (IAS).

Diferentemente de outros elementos essenciais, cuja principal via de obtenção é a alimentação, a água representa a principal fonte de exposição ao flúor. Aquíferos fissurais, apresentam com principal característica o contato direto entre a água subterrânea e as rochas (Feitosa et al. 2008; Mysen, 2022). O município de Belém encontra-se no domínio hidrogeológico classificado como aquífero fissural ou fraturado.

Sob o ponto de vista geológico, o flúor ocorre majoritariamente retido em minerais, como elemento traço móvel, formados por processos tanto magmáticos quanto hidrotermais. O flúor participa ativamente na evolução de magmas silicáticos, com destaque para sistemas graníticos e peraluminosos (Hayes et al. 2017; Mysen, 2022).

Além de sua importância geoquímica, o flúor também apresenta relevância ambiental e na saúde pública. Trata-se de um elemento essencial ao ser humano; no entanto, tanto a deficiência quanto o excesso de flúor podem ocasionar problemas de saúde. Nesse sentido, a deficiência de F ocasionará cáries dentárias, enquanto fluorose dental e fluorose esquelética são consequências do excesso de F no organismo (Selinus, 2004).

Nesse contexto, a origem do flúor pode ser geogênica, estando relacionada à lixiviação de minerais fluoretados. Por essa razão, a ocorrência de flúor em águas subterrâneas está relacionada aos minerais enriquecidos nesse elemento, ao tipo de rocha e à interação entre rocha-água (Chae et al. 2007; Amini et al. 2008; Hossain e Patra, 2020).

Com isso, este estudo pretende investigar a ocorrência do flúor em aquíferos fraturados em rochas cristalinas no município de Belém, Paraíba, buscando correlacionar dados geoquímicos analíticos deste elemento em rochas com resultados analíticos de teores de flúor em águas de poços tubulares.

Metodologia

A etapa inicial do trabalho consistiu em uma pesquisa bibliográfica voltada à compreensão da mobilidade do flúor e seu significado nas análises químicas de águas subterrâneas, como também seu principal impacto na saúde pública. Ademais, foram obtidos dados acerca da ocorrência de flúor em águas de poços no município de Belém, em estudo realizado por Ferreira et al. (2016); foram calculadas as médias dos teores de fluoreto em amostras repetidas de uma mesma comunidade, a fim de facilitar, posteriormente, o uso de softwares no manuseio desses dados.

Para os dados geológicos referentes ao município e suas adjacências foram utilizados dados SIG disponibilizados pelo Serviço Geológico Brasileiro (SGB), referentes à Folha Solânea e Folha Guarabira, ambas na escala de 1:100.000.

Adicionalmente, foram selecionados artigos científicos voltados à identificação de litologias com maior suscetibilidade à presença de flúor na área de estudo; para isso foram utilizados dados das análises geoquímicas realizadas por Guimarães et al. (2009) em biotitas do Complexo Solânea e da Suíte Intrusiva Dona Inês.

A etapa final do trabalho, a fim de facilitar a análise de dados que colaborassem com o objetivo da pesquisa, foi realizada a confecção dos mapas na escala de 1:100.000, utilizando o software Arcgis Pro, com base em dados SIG disponibilizados publicamente, o que permitiu observar a espacialidade de distribuição do fluoreto em relação aos dados disponíveis de poços.

Resultados e Discussões

A partir da compilação dos dados de poços do trabalho de Ferreira et al. (2016), foi elaborado o mapa de distribuição dos poços (Figura 2). O objetivo foi compreender o padrão de distribuição espacial e a representatividade da amostragem utilizada na pesquisa, a qual totaliza 15 amostras, distribuídas em 15 comunidades rurais no município de Belém (Tabela 1). Os valores de concentração de fluoreto variam entre 0,12 e 6,73 ppm, com destaque para as litologias de maiores teores pertencendo à Suíte Intrusiva Dona Inês (Gambá: 4,25 ppm) e ao Complexo Serrinha-Pedro Velho (Serrote: 6,73 ppm).

Os dados obtidos confirmam a presença de fluoreto em águas subterrâneas captadas em poços tubulares. Contudo, é essencial compreender a origem geológica desse elemento para interpretar adequadamente os resultados das análises químicas. Nesse sentido, a identificação das principais litologias com maior potencial em liberação de flúor é fundamental, destacando-se os granitoides como os principais hospedeiros (Amini et al. 2008). Além disso, é necessário reconhecer os principais minerais que apresentam maior afinidade pelo fluoreto entre os quais a biotita constitui o principal mineral hospedeiro identificado neste estudo (Saxena e Ahmed, 2001),

A Figura 3 apresenta o mapa litológico do município de Belém (PB) e suas adjacências, no qual também se encontra a distribuição espacial dos poços analisados. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos teores de flúor reportados por Ferreira et al. (2016), sendo que alguns dos poços considerados localizam-se em municípios vizinhos.

Com base nos dados geoquímicos de biotita contidos do trabalho de Guimarães et al. (2009), foram identificados os principais litotipos com teores significativos de flúor: os granitoides do Complexo Solânea e da Suíte Dona Inês (Tabela 2).

Observa-se que ambos os litotipos plutônicos apresentam teores de flúor variando entre 0,36 a 1,32% do total da composição molecular da biotita. Contudo, em termos comparativos, o granitoide Dona Inês possui valores mais elevados de flúor em relação ao Complexo Solânea, indicando maior potencial de contribuição para a presença deste elemento nas águas subterrâneas.

Os teores médios de flúor nas águas analisadas por Ferreira et al. (2016) demonstram variação significativa, com aproximadamente 60% das amostras apresentando concentrações superiores ao limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5/2017 do Ministério da Saúde, que admite até 1,5 ppm de fluoreto em localidades que não dispõem de tecnologia para remoção. No entanto, conforme indicado por Frazão, Peres e Cury (2011), recomenda-se, para fins de saúde pública, uma faixa ideal de concentração entre 0,6 a 0,9 ppm.

Os dados obtidos na Tabela 1 estão em concordância com as análises químicas realizadas na biotita do granito Dona Inês (Tabela 2), sugerindo que este litotipo seja o principal fator associado ao enriquecimento de fluoreto nas águas subterrâneas. Dessa forma, a

distribuição dos teores de fluoreto pode ser interpretada com base na competência do mecanismo de lixiviação ou dissolução da biotita, conforme proposto por Chae et al. (2005).

Segundo Chae et al. (2005), a dissolução da biotita é um processo contínuo, no qual o mineral é submetido ao intemperismo químico pela ação da água, o que resulta na liberação gradual de íons de fluoreto para o meio aquoso. Embora os aquíferos fissurais apresentem, em geral, alta transmissividade e baixo armazenamento, a retenção da hídrica observada na região pode estar associada à presença de pequenos açudes, sobretudo em locais onde o aquífero aflora, favorecendo o acúmulo local de fluoreto (Feitosa et al. 2008).

Com isso, o processo de enriquecimento desses corpos de águas deve-se ao fato do tempo de residência da água, onde quanto mais tempo esta permanece dentro de um mesmo sistema de armazenamento, maior a possibilidade de aumento dos teores de fluoreto (Chae et al. 2005; Hossain e Patra, 2020; Mysen, 2022). De forma complementar, a Figura 4 apresenta o modelo digital de elevação do terreno no município de Belém, agregado à rede de drenagem, evidenciando a tendência de escoamento para áreas de baixo relevo. Essa configuração geomorfológica favorece a formação de pequenos corpos d'água superficiais, os quais podem atuar como zonas de retenção e concentração de fluoreto.

Com o objetivo de compreender a distribuição espacial do fluoreto na área de estudo e identificar zonas onde a água subterrânea é imprópria para o consumo humano, foi elaborado o mapa de relevo geoquímico de flúor no município de Belém (Figura 5), com base nos dados médios de fluoreto obtidos dos poços analisados no trabalho de Ferreira et al. (2016). Ilustrativamente, o tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos teores de flúor, assim como cores mais avermelhadas indicam concentrações elevadas desse elemento.

Com base no Figura 5, as maiores concentrações de fluoreto abrangem a porção central e nordeste do município de Belém, caracterizado pelas localidades como Serrote, Saboeiro, Angelim, Gameleira e Furquilha. Por outro lado, também ocorrem concentrações elevadas na porção sudoeste, como Gambá, Salto do Bode e Aldeia, o que pode estar relacionado à competência de transmissividade para regiões de menor relevo favoráveis à acumulação de fluoreto (Feitosa et al. 2008).

Com base nessas informações, foi gerado um mapa de risco de fluorose para o município (Figura 6), no qual a área de estudo foi subdividida em três zonas principais, de acordo com os teores médios de fluoreto nos poços monitorados. Para a elaboração deste mapa, foram considerados apenas os pontos localizados dentro dos limites municipais. Com isso, a cor amarelo-esverdeado representa áreas com concentrações dentro da faixa recomendada para o consumo humano. A cor laranja delimita zonas com concentrações maiores, com níveis que necessitam de monitoramento constante, de acordo com o Ministério da Saúde. Por fim, as áreas em laranja-avermelhado correspondem às zonas onde o consumo de água deve ser evitado, em razão dos teores de fluoreto ultrapassarem o limite considerado seguro para a ingestão humana.

Conclusão

O presente estudo evidenciou a ocorrência de flúor em aquíferos fraturados de rochas cristalinas no município de Belém (PB). Dados da literatura reportam teores de flúor em biotitas dos litotipos locais, mais especificamente do Complexo Solânea e Suíte Intrusiva Dona Inês. Com base em dados de estudos prévios, em 60 % dos 15 poços amostrados foram detectadas concentrações de fluoreto superiores ao limite de potabilidade de 1,5 ppm, conforme estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5/2017 do Ministério da Saúde

Considerando os apontamentos estabelecidos pelo trabalho de Frazão, Peres e Cury (2011), que propõem uma faixa ideal de concentração de fluoreto entre 0,6 e 0,9 ppm, observa-se que mesmo não havendo variação na porcentagem de poços analisados, torna-se evidente a discrepância entre os valores observados nas tabelas analíticas e nos teores recomendados para o consumo humano. Essa disparidade pode estar intimamente relacionada às características petrográficas e mineralógicas dos litotipos graníticos locais, sendo as biotitas da Suíte Intrusiva Dona Inês apontadas como as possíveis principais fontes naturais de enriquecimento das águas subterrâneas.

A elaboração de mapas de relevo geoquímico e de risco hídrico permitiu delimitar zonas de vulnerabilidade, revelando que as maiores concentrações se situam tanto sobre o corpo granítico pertencendo às rochas da Suíte Intrusiva Dona Inês, quanto em áreas de baixo relevo, onde a alta transmissividade fissural favorece o transporte das águas subterrâneas e resulta no acúmulo de fluoreto nessas zonas.

Apesar da eficácia da abordagem integrada, que combinou geoquímica mineral e geoprocessamento, o estudo apresenta limitações relacionadas à amostragem, à cobertura de poços e à ausência de avaliação dos aspectos sociotécnicos do uso da água.

Em vista dos resultados, recomenda-se a implementação de programa de monitoramento contínuo, abrangendo coletas em diferentes estações do ano, a fim de caracterizar a dinâmica temporal dos teores de fluoreto, bem como a realização de modelagem hidrogeológica integrada, que considere a variabilidade estrutural e hidrodinâmica dos aquíferos; o desenvolvimento de estudos toxicológicos em populações expostas, para investigar possíveis correlações entre a concentração de fluoreto e indicadores de saúde; e a adoção de tecnologias de remoção de fluoreto em sistemas comunitários de abastecimento, como adsorção em alumina ativada ou destilação solar.

Este trabalho contribui para o avanço do conhecimento sobre os mecanismos de enriquecimento natural de fluoreto em aquíferos fraturados de rochas cristalinas e fornece subsídios técnicos para a formulação de políticas públicas de saneamento e saúde ambiental na mesorregião do Agreste Paraibano, ressaltando a importância da articulação entre geociências e saúde pública para assegurar o uso sustentável dos recursos hídricos e a proteção das comunidades locais.

Referências

ADRIANO, M.S.P.F.; DE SOUZA, C.F.M.; MENEZES, D.C.; LIMA JUNIOR, J. F. de; SAMPAIO, F.C. Fluorose óssea: conhecimento de uma população acerca da doença. *Revista Família, Ciclos de Vida e Saúde no Contexto Social*, v. 5, p. 125-130, 2017.

AMINI, M.; MUELLER, K.; ABBASPOUR, K.C.; ROSENBERG, T.; AFYUNI, M.; MØLLER, K.N.; SARR, M.; JOHNSON, C.A. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. 42, n. 10, p. 3662-3668, 2008.

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.

CHAE, G.T.; YUN, S.T.; MAYER, B.; KIM, K.H.; KIM, S.Y.; KWON, J.K.; KIM, K.; KOH, Y. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment*, 385: 272-283, 2007.

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*. Dordrecht: Springer, p. 311-336, 2013.

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.

FERREIRA, J.E.V.; MORGANA M.S.G. DE C.; SAMPAIO, F.C.; LEITE, C.N. Mapeamento dos níveis de flúor e ph em águas da zona rural do município de Belém-PB. Campina Grande, *Revista A Barriguda*, 2016.

FRAZÃO, P.; PERES, M.A.; CURY, J.A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. *Revista Saúde Pública*, 45 (5):964-73, 2011.

GUIMARÃES, I.P.; BITTAR, S.M.B.; SILVA, J.M.R. da; Francis Miller J. Virtuoso da Silva, SILVA, F.M.J.V. da; ARAÚJO, D.B. de; ARRUDA, S.D.D.A.; ALCANTARA, V.C. *Geologia da folha Solânea SB.25-Y-A-IV, escala 1:100.000: nota explicativa*. Serviço Geológico do Brasil, 2008.

GUIMARÃES, I.P.; FILHO, A.F.S.; ARAÚJO, D.B. de; ALMEIDA, C.N. de; DANTAS, E. Trans-alkaline magmatism in the Serrinha–Pedro Velho Complex, Borborema Province, NE Brazil and its correlations with the magmatism in eastern Nigeria. *Gondwana Research*, vol. 15, pages 98-110, 2009.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.

HAYES, T.S.; MILLER, M.M.; ORRIS, G.J.; PIATAK, N.M. Fluorine, chap. G of Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. G1–G80, 2017.

HOSSAIN, M.; PATRA, K.P. Hydrogeochemical characterisation and health hazards of fluoride enriched groundwater in diverse aquifer types. *Environmental Pollution*, vol. 258, 2020.

KUMAR, P.S.; JEGATHAMBAL, P.; NAIR, S.; JAMES, E.J. Temperature and pH dependent geochemical modeling of fluoride mobilization in the groundwater of a crystalline aquifer in southern India. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 156, p. 1-9, 2015.

MYSEN, B. Fluids and physicochemical properties and processes in the Earth. *Progress in Earth and Planetary Science* 9, 54, 2022.

SAXENA, V.K.; AHMED, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environ. Geol.* 40, 1084-1087, 2001.

SELINUS, O. Medical Geology: an emerging speciality *TERRÆ*, v. 1(1), p. 8-15, 2004.

SILVA, C.R. da; FIGUEIREDO, B.R.; DE CAPITANI, E.M.; CUNHA, F.G. da. *Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CPRM; FAPERJ, 211 p, 2006.

SILVA, C.; VIGLIO, E.; QUINTARELLI, J. Geochemical megaprovince of fluorine and endemic fluorosis in the middle São Francisco river, Minas Gerais-Bahia, Brazil. *Journal of the Geological Survey of Brazil*, v. 3, p. 211-224, 2020.

SOUZA, C.F.M.; LIMA JÚNIOR, J.F.; ADRIANO, M.P.S.F.; CARVALHO, F.G.; FORTE, F.D.S.; OLIVEIRA R.F.; SILVA, A.P.; SAMPAIO, F.C. Assessment of groundwater quality in a region of endemic fluorosis in the northeast of Brazil. *Environmental monitoring and assessment*, v. 185, p. 4735-4743, 2013.

Anexos



Figura 1: Mapa de localização do município de Belém (PB). Fonte: Autoria própria.



Figura 2: Mapa de localização dos poços no município de Belém (PB). Fonte: Autoria própria.



Tabela 1: Teores de flúor em amostras de água no município de Belém, Paraíba, e unidades litológicas nas quais se encontram os poços. Fonte: Teores de flúor modificados de Ferreira et al. (2016). Unidades litológicas a partir de Guimarães et al. (2008).



Figura 3: Mapa litológico do município de Belém (PB) e suas adjacências agregado ao ponto dos poços. Fonte: Autoria própria.



Tabela 2: Análises químicas representativas de biotitas do Complexo Solânea (SO) e do Plutón Dona Inês (DI). Fonte: Compilado de Guimarães et al. (2009).



Figura 4: Modelo Digital de Elevação com drenagens. Fonte: Autoria própria.



Figura 5: Mapa relevo geoquímico flúor (ppm) no município de Belém (PB). Fonte: Autoria própria.



Figura 6: Mapa de risco para fluorose no município de Belém (PB). Fonte: Autoria própria.

CÓDIGO: ET1197

AUTOR: ANA BEATRIZ DE BRITO REGO

ORIENTADOR: DANIEL DE LIMA PONTES

TÍTULO: Compostos de coordenação de cobre e cobalto com ligante inibidor da NADPH-oxidase

Resumo

Compostos de coordenação são utilizados como metalofármacos no tratamento de diferentes doenças, incluindo o câncer. O Cu é um metal essencial, atuando como centro redox em metaloproteínas enquanto o Co por sua vez, é um oligoelemento estando presente na vitamina B12. Complexos de Cu e Co com diferentes ligantes são estudados quanto as suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas, visando o desenvolvimento de novas metalodrogas para tratamento de câncer. A apocinina (Hapo), é um inibidor da NADPH-oxidase estudada como potencial agente antitumoral. O presente trabalho aborda o desenvolvimento e estudo de dois novos complexos trans-[M(H₂O)₂(apo)₂] com os metais (M) Cu(II) e Co(II) e o íon apocinina (apo) como ligante. A difração de raio-X do complexo de Cu revelou uma geometria octaédrica distorcida com os ligantes em isomeria trans. No infravermelho, o deslocamento da carbonila C=O da Hapo de 1657 cm⁻¹ para 1630 cm⁻¹ nos complexos confirma a coordenação. O Uv-Vis dos complexos exibem bandas da apo em aproximadamente 276 nm e 303 nm, atribuídas a transições $\pi-\pi^*$. Adicionalmente, complexo de Cu apresenta transições d-d em 464, 784, 911 nm. Para o Co observa-se a presença de seis bandas d-d. A voltametria do complexo de Cu apresenta um potencial de meia onda (E_{1/2}) de 173 mV, referente ao par redox Cu^{2+/+} e um processo irreversível da redução Cu^{+1/0} em -463 mV. O complexo de Co, possui um processo irreversível (Co^{2+/+}) em 122 mV, além de processos do ligante apo.

Palavras-chave: Apocinina; Cobre(II); Câncer; Cobalto; Quimioterapia

TITLE: Copper and cobalt coordination compounds with NADPH-oxidase inhibitor ligand

Abstract

Coordination compounds are used as metallodrugs in the treatment of different diseases, including cancer. Copper (Cu) is an essential metal, acting as a redox center in metalloproteins, while cobalt (Co), in turn, is a trace element present in vitamin B12. Cu and Co complexes with different ligands have been studied regarding their structural,

electronic, and electrochemical properties, aiming at the development of new metallodrugs for cancer treatment. Apocynin (Hapo) is a NADPH-oxidase inhibitor studied as a potential antitumor agent. The present work addresses the development and study of two new complexes, $\text{trans-[M(H}_2\text{O)}_2(\text{apo})_2]$, with metals (M) Cu(II) and Co(II), and apocynin (apo) as ligand. X-ray diffraction of the Cu complex revealed a distorted octahedral geometry with ligands in trans configuration. In the infrared spectrum, the shift of the carbonyl (C=O) band of Hapo from 1657 cm^{-1} to 1630 cm^{-1} in the complexes confirms ligand coordination. The UV-Vis spectra of the complexes show bands of apo at approximately 276 nm and 303 nm, assigned to $\pi\text{-}\pi^*$ transitions. Additionally, the Cu complex exhibits d-d transitions at 464, 784, and 911 nm. For the Co complex, six d-d bands are observed. Cyclic voltammetry of the Cu complex shows a half-wave potential ($E_{1/2}$) at 173 mV, corresponding to the $\text{Cu}^{2+/+}$ redox couple, and an irreversible $\text{Cu}^{+1/0}$ reduction process at -463 mV. The Co complex displays an irreversible process ($\text{Co}^{2+/+}$) at 122 mV, along with ligand-centered processes.

Keywords: Apocynin; Cobalt(II); Cancer; Cobalt(II); Chemotherapy

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 cobre é um elemento químico essencial para o organismo humano, como cofator em diferentes metaloproteínas, atuando, por exemplo, na imunidade, na formação de tecido conjuntivo e no processo de produção de energia. Apesar de relevante, o seu excesso pode ser tóxico para as células e tecidos. (Adhikari et al., 2024; Miessler et al., 2014) Assim, diferentes proteínas de transporte e enzimas estão envolvidas na homeostase do cobre, mantendo os níveis deste metal no corpo humano. Particularmente, estudos mostram que o cobre é melhor absorvido por células tumorais do que por células normais. Além de mostrar potencial no desenvolvimento de novos medicamentos anticancerígenos. (Adhikari et al., 2024)

O cobalto é um oligoelemento essencial e relativamente não tóxico ao metabolismo humano, estando presente principalmente na vitamina B12. A literatura mostra que o organismo humano tem uma alta tolerância ao cobalto, além de uma menor toxicidade que a platina. Esta diferença de toxicidade é um dos fatores que torna os compostos com este metal como alternativa aos medicamentos anticâncer à base de platina. (Bera et al., 2021)

Compostos de coordenação com centros metálicos que possam apresentar diferentes estados de oxidação, como o cobre e o cobalto, são potencialmente capazes de gerar espécies reativas de oxigênio (ROS) em ambientes redutores na presença de oxigênio molecular. Por sua vez, elevadas concentrações de ROS são importantes para sinalização celular e/ou combate a células tumorais. ROS podem induzir estresse

oxidativo em células cancerosas, resultando em danos ao DNA que levam à morte celular. (Adhikari et al., 2024)

Uma metalodroga é um composto que combina pelo menos um metal com um ligante orgânico ou inorgânico, originando complexo que pode ser utilizado para fins terapêuticos. O interesse pelo cobre foi recentemente impulsionado pela descoberta da cuproptose, uma forma de morte celular mediada pelo cobre, que tem aplicações potenciais no tratamento do câncer. (Laurent et al., 2024)

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, é um inibidor do complexo NADPH-oxidase sendo estudada como potencial agente antitumoral frente a vários tipos de câncer, incluindo os de pâncreas, próstata, pulmão e mama. Além disso, a apocinina possui propriedades antioxidantes, pró-oxidantes e antinociceptivas. (Arruda Matos, 2017; Petrônio et al., 2013)

O campo de estudo do complexo de coordenação com diferentes tipos de ligantes tem evoluído a cada dia, dando esperança de novos tratamentos quimioterápicos mais promissores e acessíveis a população. O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de novos complexos $\text{trans-[M(H}_2\text{O)}_2(\text{apo})_2]$ com os metais (M) cobre(II) e cobalto(II) tendo o íon apocinina (apo) como ligante, figura 2, buscando o desenvolvimento de novas compostos com potencial atividade antitumoral. Os complexos foram caracterizados por difração de raio-X de monocristal (apenas para o composto de cobre), infravermelho, Uv-Vis e voltametria cíclica.

Metodologia

Procedimentos de Síntese

Procedimentos de Síntese do complexo $\text{trans-[M(H}_2\text{O)}_2(\text{apo})_2]$, onde M = Cu(II) - CAA ou Co(II) - CoAA

Os complexos foram sintetizados a partir da utilização de proporções estequiométricas dos sais adequados de cobre(II) ou de cobalto(II) e apocinina em meio aquoso, sob refluxo e agitação por 3h. Após este período a solução foi resfriada e o sólido obtido separado por filtração e lavado com metanol. Rendimentos: CAA = 64%, CoAA = 72,7%.

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) em um cristal de alto índice de

refração. A leitura foi realizada utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho da Agilent Technologies, modelo Cry 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 metanol e DMSO. Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrofotômetro Uv-visível 1800, da Shimadzu utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Todos os espectros foram obtidos na região de 190 a 1000 nm.

Voltametria cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando potenciostato EPSILON da BasiBioanalytical 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. O eletrólito de suporte foi uma solução de perclorato de tetrabutilamina (TBAP) 0,1 mol L^{-1} . A solução foi degaseificada com gás argônio antes das análises.

Resultados e Discussões

Difração de raios X de monocristal do complexo trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂]

A análise cristalográfica do complexo trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂], figura 3, revelou um ambiente de coordenação octaédrico distorcido do composto de cobre(II). O metal está coordenado a dois íons apocinina, que atuam como ligantes bidentados por meio de seus átomos de oxigênio fenólico e metóxido. Adicionalmente, duas moléculas de água completam a esfera de coordenação octaédrica do metal. Os ligantes íonapocinina e água estão posicionados de forma que o composto obtido apresenta isomeria trans.

As ligações Cu–O(fenol) são mais curtas, 1,931 Å, do que as distâncias Cu–O(metoxila), 2,310 Å, com uma diferença significativa de 0,379 Å, resultado da maior doação eletrônica dos oxigênios fenólicos ao cobre(II) devido à maior densidade eletrônica em virtude da carga negativa. Adicionalmente, as ligações Cu–O(água) apresentaram distâncias de 1,865 Å e 1,887 Å. A cristalografia revela ainda a ocorrência de oito ligações de hidrogênio envolvendo moléculas adjacentes. Quatro delas envolvendo as moléculas de água coordenada como grupos doadores de hidrogênio (O–H4A e O–H4B) e os átomos de oxigênio fenólicos (O3) e carbonílico (O1) como receptores de hidrogênio.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Analisando o espectro da apocinina livre (figura 4) nota-se uma banda definida em 3297 cm^{-1} referente a vibração da ligação OH, que será desprotonada mediante a coordenação com o metal. No complexo com cobre, figura 5, a banda larga em 3186 cm^{-1} é atribuída nOH da água coordenada. Esta banda também está presente no espectro do complexo de cobalto, porém observada em 3260 cm^{-1} .

A banda de estiramento da carbonila (C=O) do íon apocinina é observada em 1629 cm^{-1} e em 1631 cm^{-1} no CAA (figura 5) e no CoAA (figura 6) respectivamente, apresentando-se deslocada para menor número de onda em relação à carbonila livre da apocinina (1657 cm^{-1}), evidenciando que a coordenação ao íon metálico afeta o grupo carbonila diminuindo o caráter π desta ligação.

O anel aromático da apocinina também é afetado pela coordenação ao metal. Uma das bandas referentes ao vC=C se desloca de 1517 cm^{-1} para 1498 cm^{-1} em ambos os complexos. As bandas de deformação angular do grupo metil (CH_3) da apocinina, originalmente em $1417, 1024, 901, 848\text{ cm}^{-1}$, são agora deslocadas para $1430, 1035(\text{Cu})$ e $1030(\text{Co}), 933, 871\text{ cm}^{-1}$. O aumento do número de onda indica que a ligação CH foi encurtada pelo efeito de deslocamento de densidade eletrônica para o metal.

Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O espectro eletrônico da apocinina em metanol, figura 7, obtido na concentração $2.10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, exibe duas absorções com máximos em 275 nm ($\epsilon = 31.960\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), associado a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático e em 304 nm ($\epsilon = 26.480\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), atribuída a transições $n \rightarrow \pi^*$ do par de elétrons livres da carbonila (C=O). Tais dados estão de acordo com o reportado na literatura. (Petrônio et al., 2013)

Para o complexo $\text{trans-[Cu(H}_2\text{O)}_2(\text{apo})_2]$ em metanol (figura 8) ($2,5.10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) as transições intraligantes da apocinina são observadas também em 276 nm ($\epsilon = 60.320\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) e 304 nm ($\epsilon = 51.560\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Entretanto, o espectro obtido em DMSO (figura 9) em uma concentração de $1,6.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ apresenta três bandas adicionais em 464 nm ($\epsilon = 300\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 784 nm ($\epsilon = 50\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) e 911 nm ($\epsilon = 46\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Estas absorções são referentes as transições d-d centradas no cobre(II). A baixa absorvidade molar encontrada para estas bandas é típica de transições desta natureza por serem permitidas pela regra de seleção de spin e proibidas pela regra de seleção de Laporte.

O fato do espectro apresentar três transições d-d corrobora o resultado cristalográfico de distorção da geometria octaédrica, já que para um composto octaédrico com simetria O_h é esperado a ocorrência de apenas uma transição do tipo d-d, enquanto para compostos de cobre(II) com distorção tetragonal (Grupo pontual D_{4h}) são esperadas três bandas d-d.

O espectro do complexo de cobalto (figura 10) em metanol ($3,7.10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$) apresenta bandas de transição intraligante da apocinina em 276 nm ($\epsilon = 181.475\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) e 303 nm ($\epsilon = 156.974\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), típicas do ligante apocinina, indicando a presença desta molécula no composto obtido.

No espectro do CoAA em DMSO (figura 11) ($1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) são observadas um elevado número de transições d-d centradas no Co(II) no complexo com máximo de absorção observados em 472 nm ($\epsilon = 13,76 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 496 nm ($\epsilon = 16,34 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 517 nm ($\epsilon = 14,62 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 574 nm ($\epsilon = 5,67 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 628 nm ($\epsilon = 9,54 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 753 nm ($\epsilon = 0,95 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano para compostos com configuração d7 é possível atribuir as transições com maior absorvidade molar observadas em 496 e 628 como sendo bandas permitidas pela regra de seleção de spin e proibidas pela regra de seleção de Laporte. As demais bandas com bandas com menor valor de ϵ ou que se apresentam como ombros sobrepostos a transição em 496 nm são bandas proibidas pelas duas regras de seleção, spin e Laporte.

Voltametria cíclica dos compostos $\text{trans-[M(H}_2\text{O)}_2(\text{apo)}_2]$

O voltamograma cíclico do complexo $\text{trans-[Cu(H}_2\text{O)}_2(\text{apo)}_2]$ (figura 12), obtido em solução de DMSO com eletrólito TBAP $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta três processos. Dois destes estão centrados no metal, sendo um processo com potencial de meia onda ($E_{1/2}$) em 173 mV, referente ao par redox $\text{Cu}^{2+}/^+$ e um processo irreversível, referente a redução $\text{Cu}^{+1/0}$ em -463 mV. Já o terceiro processo ocorre no ligante apocinina coordenado ao metal, referente a oxidação irreversível do grupo metóxido, observado em 840 mV.

Já o voltamograma do complexo $\text{trans-[Co(H}_2\text{O)}_2(\text{apo)}_2]$ (figura 13), obtido nas mesmas condições do CAA, apresenta um processo irreversível atribuído ao centro metálico, com potencial em +162 mV, referente oxidação $\text{Co}^{2+}/^+$. Além do processo principal, outros dois processos são atribuídos a mudança do estado de oxidação do ligante, um processo intencional em 1040 mV referente a redução irreversível e outro processo referente a oxidação irreversível do grupo metóxido, observado em -985 mV.

Adicionalmente, a realização de análises com diferentes ciclos redox ocasiona uma alteração considerável no perfil do voltamograma (figura 13) com incremento de corrente dos picos em 122 mV e -985 mV e diminuição de corrente do par de oxidação do Cobalto em 434 mV. Este perfil indica a modificação da superfície do eletrodo devido a adsorção de um filme originado por reações intermoleculares a partir da oxidação do ligante. Tal condição já foi relatado por nosso grupo de pesquisa para composto contendo outro ligante vanilóide. (Medeiros, 2014)

Conclusão

A partir dos resultados obtidos foi confirmada a obtenção dos dois compostos de interesse, $\text{trans-[M(H}_2\text{O)}_2(\text{apo)}_2]$, onde M = cobre(II) ou cobalto(II) bem como das propriedades químicas destes complexos. A estrutura do complexo $\text{trans-[Cu(H}_2\text{O)}_2(\text{apo)}_2]$ foi confirmada pelos resultados difração de raio-X de monocristal indicando uma geometria octaédrica distorcida para a molécula. O espectro infravermelho indica a coordenação do íon apocinina aos metais devido à presença da banda referente a carbonila ($\nu\text{C=O}$ em 1629 e em 1631 cm^{-1}) no complexo com deslocamentos em relação ao ligante não coordenado ($\nu\text{C=O}$ em 1657 cm^{-1}) e a

ausência do grupo fenol (νOH em 964 cm^{-1}) observado no espectro do ligante livre. Bandas d-d no espectro Uv-Vis, características do Cu(II) e do Co(II), também indicam a obtenção de um complexo octaédrico distorcido. Já a eletroquímica apresentou processos centrados no cobre ($E_{1/2}(\text{Cu}^{2+}/^+) = 173\text{ mV}$ e $E_c(\text{Cu}^{+1}/^0) = -463\text{ mV}$) e no cobalto ($E_c(\text{Co}^{2+}/^+) = 122\text{ mV}$). Além de outros processos relacionado a mudança de estado de oxidação do ligante ($E_a = 840\text{ mV}$ no do cobre e $E_c = -895$, $E_a = 434\text{ mV}$ e 1040 mV no do cobalto), indicando, portanto, a formação dos complexos. Estudos futuros irão focar na utilização de outras técnicas de caracterização e em uma investigação do seu potencial biológico.

Referências

- Adhikari, S., Nath, P., Das, A., Datta, A., Baildya, N., Duttaroy, A. K., & Pathak, S. (2024). A review on metal complexes and its anti-canceractivities: Recent updates from in vivo studies. In *BiomedicineandPharmacotherapy* (Vol. 171). Elsevier
Massons.r.l.<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2024.116211>
- Arruda Matos, A. (2017). ADRIANA ARRUDA MATOS Avaliação do efeito antiproliferativo da apocinina e diapocinina em células de osteossarcoma humano.
- Bera, P., Aher, A., Brandao, P., Manna, S. K., Bhattacharyya, I., Pramanik, C., Mandal, B., Das, S., & Bera, P. (2021). Synthesis, structureelucidationandddftstudyof a new thiazole–pyridineanchorednnndonorandit'scobalt(II) complex: In-vitroantitumoractivityagainst U937 cancercells, dnabindingpropertyand molecular dockingstudy. *Journalof Molecular Structure*, 1224.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129015>
- Laurent, R., Maraval, V., Bernardes-Génisson, V., & Caminade, A. M. (2024). DendriticPyridine–Imine Copper Complexes as Metallo-Drugs. In *Molecules* (Vol. 29, Issue 8). Multidisciplinary Digital PublishingInstitute (MDPI).
<https://doi.org/10.3390/molecules29081800>
- Medeiros, W. (2014). WENDY MARINA TOSCANO QUEIROZ DE MEDEIROS SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXO TETRANUCLEAR DE COBRE COM O LIGANTE RESORCINARENO.
- Miessler, G. L., Fischer, P. J., Tarr, D. A., Miessler, D. A. T., Fischer, •, & Tarr, •. (2014). QUÍMICA INORGÂNICA (5 a edição). Pearson Education do Brasil.
- NaqiAhamad, M., Iman, K., Raza, M. K., Kumar, M., Ansari, A., Ahmad, M., & Shahid, M. (2020). Anticancerproperties, apoptosisandcatecholasemimicactivitiesofdinuclearcobalt(II) andcopper(II) Schiff base complexes. *BioorganicChemistry*, 95. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103561>

Petrônio, M. S., Zeraik, M. L., Da Fonseca, L. M., & Ximenes, V. F. (2013). 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 proposta para os complexos trans-[M(H₂O)₂(apo)₂], onde M = Cu(II) - CAA ou Co(II) - CoAA



Figura 3. ORTEP do complexo trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂] com probabilidade de 50%



Figura 4. Espectro de infravermelho do ligante Apocinina



Figura 5. Espectro de infravermelho do Complexo trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂] (CAA).



Figura 6. Espectro de infravermelho do Complexo trans-[Co(H₂O)₂(apo)₂] (CoAA).



Figura 7- Espectro de absorção Uv-Vis da apocinina em metanol. Concentração: 2.10^{-5} mol L⁻¹.



Figura 8- Espectro eletrônico de absorção do composto trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂] (CAA) em metanol.



Figura 9- Espectro eletrônico do complexo trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂] (CAA) em DMSO com destaque para a região das bandas d-d.



Figura 10- Espectro eletrônico de absorção do complexo trans-[Co(H₂O)₂(apo)₂] (CoAA) em metanol.



Figura 11- Espectro eletrônico de absorção do complexo trans-[Co(H₂O)₂(apo)₂] (CoAA) em DMSO com destaque na região das transições d-d.



Figura 12 - Voltamograma do complexo trans-[Cu(H₂O)₂(apo)₂] (CAA).



Figura 13 - Voltamograma do complexo trans-[Co(H₂O)₂(apo)₂] (CoAA).

CÓDIGO: ET1200

AUTOR: NATALIA LARISSE SILVA DE SOUZA

ORIENTADOR: FREDERICO CASTRO JOBIM VILALVA

TÍTULO: Conexão Vulcano-Plutônica no Complexo Morro Redondo (PR/SC):
Análise Textural e Geoquímica de Riolitos e Granitos

Resumo

O Complexo Morro Redondo, uma das principais ocorrências da Província Graciosa (S-SE do Brasil), oferece oportunidade única para investigar a conexão vulcano-plutônica no magmatismo tipo-A neoproterozoico do sul-sudeste do Brasil. Este trabalho caracteriza textural e geoquimicamente as rochas vulcânicas do CMR através de análises petrográficas e geoquímicas em rocha total. O magmatismo é bimodal, dominado por basaltos/diabásios e riolitos de alta sílica ($\text{SiO}_2 > 75\%$), com andesitos subordinados. Dois subgrupos de riolitos foram identificados: peralcalinos, com anfibólios e piroxênios sódicos, e levemente peraluminosos com biotita-hornblenda, correspondendo diretamente aos granitos dos plútons Papanduva e Quiriri no CMR, respectivamente. Geoquimicamente, os riolitos apresentam caráter ferroano, afinidades álcali-cálcicas a alcalinas, enriquecimento em HFSE e assinatura tipo-A intraplaca/pós-colisional. A forte similaridade composicional e mineralógica entre vulcânicas e plutônicas sustenta que os riolitos representam a contraparte eruptiva do mesmo sistema magmático. Propõe-se modelo híbrido onde aporte mantélico promove fusão crustal e diferenciação fracionada, com líquidos evoluídos segregando-se como riolitos eruptivos e volumes remanescentes cristalizando como granitos no reservatório profundo.

Palavras-chave: Magmatismo bimodal. Riolitos tipo-A. Basaltos. Mush cristalino.

TITLE: Volcano-Plutonic Connection in the Morro Redondo Complex (PR/SC):
Petrographic and Geochemical Analysis of Rhyolites and Basalts.

Abstract

The Morro Redondo Complex, one of the main occurrences of the Graciosa Province (S-SE Brazil), offers a unique opportunity to investigate volcano-plutonic connections in Neoproterozoic A-type magmatism from southeastern Brazil. This work characterizes the textural and geochemical features of MRC volcanic rocks through petrographic and whole-rock geochemical analyses. The magmatism is bimodal, dominated by basalts/diabases and high-silica rhyolites ($\text{SiO}_2 > 75\%$), with subordinate andesites. Two rhyolite subgroups were identified: peralkaline, with sodic amphiboles and pyroxenes,

and slightly peraluminous with biotite-hornblende, corresponding directly to Papanduva and Quiriri granites within the Morro Redondo Complex, respectively. Geochemically, rhyolites display ferroan character, calc-alkalic to alkalic affinities, HFSE enrichment, and A-type within-plate/post-collisional signature. Strong compositional and mineralogical similarities between volcanic and plutonic rocks support that rhyolites represent the eruptive counterpart of the same magmatic system. A hybrid model is proposed where mantle input promotes crustal melting and fractional differentiation, with evolved liquids segregating as eruptive rhyolites and remaining volumes crystallizing as granites in deep reservoirs.

Keywords: Bimodal volcanism. A-type rhyolites. Basalts. Crystal mush.

Introdução

O debate sobre a conexão vulcano-plutônica tem duas visões opostas (Glazner et al., 2015). A primeira defende que plútons são magmas que solidificam na crosta sem grandes alterações químicas em relação às rochas vulcânicas. A segunda sugere que plútons são resíduos de magmas que expeliram sua porção líquida, resultando em uma evolução química distinta. No entanto, a semelhança espacial e geoquímica e afinidade geofísica entre as rochas (Bachmann et al., 2007; Lundstrom e Glazner, 2016) sugere que os sistemas magmáticos profundos e superficiais estão integrados. Para avançar nesta discussão, é fundamental compreender a origem de riolitos de alto teor de sílica ($\text{SiO}_2 > 70\%$) e seus granitos associados (Bachmann et al., 2007; Glazner et al., 2015). Esses estudos contribuem para o entendimento dos processos de diferenciação magmática, a evolução da crosta continental e a previsão de grandes erupções explosivas (Hildreth, 2004; Schaen et al., 2017). A região sul-sudeste do Brasil (entre São Paulo e Santa Catarina) foi afetada durante o ciclo Brasileiro tardio (583-580 Ma) por volumoso magmatismo tipo-A pós-colisional, que gerou rochas vulcânicas e plutônicas contemporâneas. As vulcânicas preencheram bacias vulcano-sedimentares (Teixeira et al., 2004; Sommer et al., 2006; Almeida et al., 2010), enquanto as plutônicas formaram diversos plutons graníticos e sieníticos da Província Graciosa (Gualda e Vlach, 2007). Lino et al. (2021) interpretaram essas rochas vulcânicas como a contraparte superficial da Província Graciosa, constituindo um ambiente ideal para investigar a conexão vulcano-plutônica. Nesse contexto, o Complexo Morro Redondo (CMR), uma das maiores ocorrências da Província Graciosa, representa um caso de estudo fundamental por conter rochas graníticas e vulcânicas (principalmente riolitos de alta sílica) com características texturais e químicas semelhantes e por suas rochas vulcânicas estarem relacionadas às das bacias vulcano-sedimentares contemporâneas (Silva, 2021). Embora os granitos do CMR já tenham sido bem estudados (e.g., Vilalva & Vlach, 2014; Vilalva et al., 2019), estudos mais aprofundados sobre as rochas vulcânicas (e.g., Silva, 2021) constituem ainda uma lacuna do conhecimento. Este trabalho visa caracterizar, do ponto de vista textural e geoquímico, as rochas vulcânicas do CMR, com ênfase nos riolitos, para melhor compreender a conexão vulcano-plutônica neste complexo. Uma comparação preliminar com dados existentes dos granitos do CMR e com vulcânicas cronocorrelatas em bacias vulcanossedimentares da região buscará avaliar a hipótese de que os riolitos representam a porção eruptiva do mesmo sistema magmático que formou os plútons graníticos do tipo-A do Complexo.

Assim, este estudo contribuirá com o entendimento da relação vulcano-plutônica na região.

Metodologia

Para investigar a conexão vulcano-plutônica no CMR, foram realizadas análises petrográficas e geoquímicas de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do complexo. 1. Análise Petrográfica: Um total de 14 seções delgadas, proveniente da coleção do orientador, foi analisado em microscópio petrográfico de luz transmitida do Laboratório de Microscopia Estudantil do Departamento de Geologia da UFRN. A descrição detalhada permitiu a identificação da mineralogia (minerais essenciais, acessórios e de alteração), das texturas (e.g., porfírica, afanítica, esferulítica) e das relações microestruturais entre os cristais. Com base nesses dados, os litotipos foram classificados e inferiu-se a sequência de cristalização mineral. A quantificação modal das fases minerais foi estimada visualmente. 2. Geoquímica de Rocha Total: Um conjunto de 110 análises geoquímicas em rocha-total (elementos maiores e traços, obtidos por métodos diversos, tais como fluorescência de raios X e espectroscopia e emissão ótica e de massa) de amostras de vulcânicas ácidas a básicas do CMR (22 análises, provenientes do banco de dados do orientador e de Góis (1995), e de vulcânicas correlatas em bacias vulcanossedimentares na região (87 análises, provenientes de Waichel, 1998; Waichel et al., 2000; Vasconcellos et al., 1999; Sommer et al., 2005; Citroni, 1998; Barbosa, 2018). Os resultados foram interpretados por meio de diagramas de discriminação geoquímica e tectônica. Utilizaram-se os seguintes diagramas: A. TAS (Le Bas et al., 1986): Para a classificação química primária das rochas vulcânicas com base nos teores de álcalis totais ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) vs sílica (SiO_2). B. Diagramas de Frost et al. (2001) e Frost & Frost (2008): Para classificar o caráter (ferroano vs. magnésiano) e a afinidade geoquímica (cálcica, cálcio-alcalina, álcali-cálcica e alcalina), além da assinatura em relação à saturação em alumina (peraluminosa, metaluminosa, peraluminosa), permitindo comparação direta com a classificação de granitoides. C. Diagramas de Pearce et al. (1984): Para discriminar o ambiente tectônico das vulcânicas do CMR, com base nas concentrações de elementos traço como Rb, Y, Nb e Ta. D. Diagramas de Whalen (1987): Para testar a afinidade com granitoides e rochas de tipo-A, utilizando razões entre elementos maiores e traços. E. Diagrama Zr/TiO_2 vs. SiO_2/Y de Winchester & Floyd (1977): Para classificação de rochas vulcânicas, especialmente as alteradas, e distinguir séries alcalinas e subalcalinas, além de melhor classificar os riolitos peralcalinos. F. Diagrama Ternário Nb-Y-Ce de Eby (1992): Para subdividir os granitos e riolitos de tipo-A nos subtipos A1 (associados a fontes mantélicas) e A2 (associados a fontes crustais).

Resultados e Discussões

3.1 Petrografia A suíte vulcânica do CMR é volumosa e texturalmente variada, refletindo diferentes graus de evolução e condições de resfriamento. Trata-se de um magmatismo bimodal, constituído por rochas vulcânicas e subvulcânicas félsicas e máficas, com termos intermediários subordinados. Essas ocorrem como derrames de lava, diques sin- e pós-plutônicos e, localmente, como xenólitos nos granitos do CMR.

Em geral apresentam estrutura maciça, embora estruturas fluidais sejam localmente descritas (Góis, 1995; Silva, 2021). As texturas, associações minerais e sequências de cristalização observadas apontam para uma evolução controlada por fracionamento magmático. As rochas félsicas incluem riolitos, álcali-feldspato riolitos e, em menor proporção, traquitos/microssienitos. São, em geral, rochas finas a afaníticas, com textura porfírica constituída por fenocristais de feldspato alcalino e quartzo bipiramidal (30-50% de fenocristais) imersos em uma matriz microcristalina quartzo-feldspática. Com base na mineralogia máfica, distinguem-se dois subgrupos: Riolitos alcalinos: caracterizam-se presença de minerais máficos sódicos a sódico-cálcicos de cristalização tardia, preenchendo interstícios entre quartzo e feldspato. Esses máficos incluem anfibólios (richterita, riebeckita/arfvedsonita) e piroxênios (egirina-augita, egirina), acompanhados por acessórios típicos de rochas agpaíticas, como astrofilita e enigmatita (Marks & Markl, 2017). Essa mineralogia estabelece um vínculo petrográfico direto com os granitos peralcalinos do Plúton Papanduva, que exibem a mesma paragênese (Vilalva & Vlach, 2014). Riolitos aluminosos: apresentam como minerais máficos biotita e/ou hornblenda, frequentemente alteradas para clorita, epidoto e minerais opacos. Em ambos os subgrupos, os equivalentes subvulcânicos (granófiros) apresentam ampla diversidade de texturas granofíricas e pertíticas/mesopertíticas, além de quartzo com feições de reabsorção/engolfamento. A suíte máfica-intermediária é subordinada e representa os magmas mais primitivos do sistema. As rochas máficas correspondem a basaltos (lavas) e diabásios (diques) com texturas intergranular e subofítica. A mineralogia é formada essencialmente por plagioclásio (An₅₀-An₈₀, método de Michel-Lévy), augita e minerais opacos. Anfibólio ocorre como acessório em algumas amostras. Além disso, a presença ocasional de granófiros resulta em composições de micromonzogabros e micromonzodioritos. Localmente, essas rochas apresentam texturas granofíricas e produtos de alteração (sericita, clorita e epidoto). Também foram identificados andesitos subordinados, caracterizados por fenocristais de plagioclásio em uma matriz quartzo-feldspática com clinopiroxênio, hornblenda e biotita, plagioclásio e quartzo.

3.2 Geoquímica Os dados de rocha-total confirmam que o CMR registra um magmatismo claramente bimodal, dominado por basaltos/diabásios e riolitos, com andesitos subordinados (hiato de Bunsen-Daly). No diagrama TAS (Fig. 7), as amostras situam-se principalmente no campo subalcalino (poucas análises de basaltos no campo alcalino), com afinidades cálcio-alcalinas a álcali-cálcicas (Fig.9). Os riolitos são de alta sílica ($\text{SiO}_2 > 75\%$ em peso) e suas composições se sobrepõem às unidades plutônicas contemporâneas do CMR (plútons Papanduva e Quiriri; Vilalva & Vlach, 2014), sustentando conexão vulcano-plutônica robusta. O diagrama $\text{FeO}^t/(\text{FeO}^t + \text{MgO})$ vs SiO_2 (Frost et al., 2001) mostra riolitos ferroanos, compatíveis com baixa $f\text{O}_2$ e fracionamento intenso de fases ferromagnesianas. Quanto ao índice de alcalinidade (Fig. 10), distinguem-se dois subgrupos félsicos: (i) riolitos peralcalinos a metaluminosos, análogos aos granitos peralcalinos de Papanduva; e (ii) riolitos levemente peraluminosos, comparáveis aos granitos do Quiriri. Os riolitos peralcalinos são classificados como comenditos/pantelleritos de acordo com o diagrama Zr/TiO_2 vs SiO_2 (Fig. 13; Winchester & Floyd, 1977). Essa dualidade, associada ao hiato de Bunsen-Daly entre membros básicos e félsicos, reforça a natureza bimodal e trajetórias evolutivas parcialmente independentes. Os riolitos apresentam enriquecimento em HFSE (Zr, Y, Nb) e razões Ga/Al elevadas, satisfazendo os critérios de Whalen (1987) para magmatismo tipo-A (Fig. 12). Nos diagramas tectônicos de Pearce et al. (1984; Fig. 11), a maioria das amostras riolíticas indica ambiente intraplaca/pós-colisional, coerente com o magmatismo tardi-brasiliano na região. A classificação de Eby (1992)

aponta predomínio da assinatura A2 (contribuição crustal significativa), com indícios locais de A1 (participação mantélica), delineando caráter híbrido (Fig. 14). Em relação às rochas vulcânicas contemporâneas em bacias vulcanossedimentares na região, as vulcânicas do Morro Redondo são mais composicionalmente homogêneas, com uma bimodalidade bem marcada. Em contraste, as vulcânicas contemporâneas nas bacias exibem espectro composicional mais amplo, desde basalto, traquibasalto, andesito e traquiandesito, até dacito, traquito, riolitodacito e riolito pertencentes às séries subalcalinas e alcalinas, de afinidades desde cálcio-alcalinas, álcali-cálcicas a alcalinas, com caráter predominantemente ferroano (Figs. 7, 9, 8). Predomina igualmente a assinatura intraplaca/pós-colisional (Fig. 11) Implicações e a Conexão Vulcano-Plutônica: Os riolitos do CMR têm composição e mineralogia muito parecidas com as dos granitos tipo-A dos plútons Papanduva (peralcalinos) e de Quiriri (levemente peraluminosos), descritos por Vilalva & Vlach (2014). Em todos, o caráter é ferroano, álcali-cálcico a alcalino, com enriquecimento em HFSE, o que indica comagmatismo e uma ligação direta entre vulcânicas e plutônicas. As assinaturas geoquímicas e o contexto geotectônico regional são também compatíveis com um ambiente pós-colisional com aporte mantélico. Dois modelos não excludentes explicam os padrões de diferenciação magmática observados no CMR. O modelo de extração de líquido residual (Bachmann & Bergantz, 2004) interpreta os riolitos como porções líquidas ricas em sílica e voláteis extraídas de uma câmara magmática parcialmente cristalizada ("crystal mush"). Neste cenário, o líquido intersticial evoluído segrega-se do corpo batolítico durante o estágio de "mush" e erupciona, enquanto o material remanescente cristaliza lentamente em profundidade como plúton granítico. Alternativamente, o modelo de comagmatismo (Glazner et al., 2015) propõe que plútons e vulcânicas são geoquimicamente indistinguíveis, representando porções do mesmo magma que sofreram apenas modificações texturais durante resfriamento diferencial, sem processos cumularíticos. A forte similaridade geoquímica observada no CMR não descarta esta hipótese. Propõe-se um modelo híbrido com fusão mantélica promovendo tanto aporte térmico que desencadeia fusão crustal quanto aporte direto de magma mantélico formando basaltos. Subsequentemente, a diferenciação fracionada produz porções do líquido evoluído que segregam-se e extravasam como riolitos, e volumes não eruptados que cristalizam como os granitos Papanduva e Quiriri no reservatório magmático.

Conclusão

Este estudo confirma uma conexão vulcano-plutônica no Complexo Morro Redondo, Província Graciosa (PR-SC), através de evidências petrográficas e geoquímicas integradas. As rochas vulcânicas caracterizam um magmatismo bimodal tipo-A pós-colisional dominado por basaltos/diabásios e riolitos de alta sílica ($\text{SiO}_2 > 75\%$), com andesitos subordinados. A análise petrográfica identificou dois subgrupos de riolitos: peralcalinos, com anfibólios e piroxênios sódicos e mineralogia acessória típica de rochas agpaíticas, e levemente peraluminosos, com biotita e hornblenda. Esta dualidade mineralógica estabelece correspondência direta com os granitos peralcalinos do plúton Papanduva e os granitos levemente peraluminosos do plúton Quiriri no Complexo Morro Redondo, respectivamente. Geoquimicamente, os riolitos do CMR apresentam composições que se sobrepõem às unidades plutônicas contemporâneas, exibindo caráter ferroano, afinidades álcali-cálcicas a alcalinas, enriquecimento em HFSE e razões Ga/Al elevadas características de magmatismo tipo-A. A classificação nos

diagramas tectônicos indica ambiente intraplaca/pós-colisional com assinatura predominantemente A2, refletindo contribuição crustal significativa com participação mantélica subordinada. A forte similaridade geoquímica e mineralógica sustenta que os riolitos representam a contraparte eruptiva do mesmo sistema magmático que gerou os plútons graníticos do Complexo Morro Redondo. Propõe-se um modelo híbrido onde o evento magmático mantélico promove tanto aporte térmico para fusão crustal quanto aporte direto de magma básico. A posterior diferenciação fracionada produz líquidos evoluídos que se segregam e extravasam como riolitos, enquanto volumes não eruptados cristalizam como granitos no reservatório magmático profundo. Os resultados contribuem para o entendimento dos processos de diferenciação magmática em sistemas vulcano-plutônicos e reforçam a importância do magmatismo tipo-A pós-colisional na evolução da crosta continental durante o Neoproterozoico no sul-sudeste do Brasil.

Referências

BACHMANN, O.; MILLER, C. F.; DE SILVA, S. L. The volcanic-plutonic connection as a stage for understanding crustal magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 167, n. 1-4, p. 1-23, 2007. EBY, G. N. Subdivisão química dos granitóides tipo A: implicações petrogenéticas e tectônicas. *Geologia*, v. 20, n. 7, p. 641-644, 1992. FROST, B. R. et al. Uma classificação geoquímica para rochas graníticas. *Journal of Petrology*, v. 42, n. 11, p. 2033-2048, 2001. GLAZNER, A. F.; COLEMAN, D. S.; MILLS, R. D. The Volcanic-Plutonic Connection. In: BREITKREUZ, C.; ROCCHI, S. (eds.). *Physical Geology of Shallow Magmatic Systems*. Cham: Springer, 2015. p. 1-23. (Advances in Volcanology). GÓIS, J. R. Contribuição à Petrografia e Geoquímica da parte setentrional do complexo vulcano-plutônico Morro Redondo, divisa do Paraná com Santa Catarina. 1995. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995. HILDRETH, W. Perspectivas vulcanológicas nas crateras de Long Valley, Mammoth Mountain e Mono: vários sistemas contíguos, mas discretos. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 136, n. 3-4, p. 169-198, 2004. LE BAS, M. J. et al. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, v. 27, n. 3, p. 745-750, 1986. LINO, L. M. et al. Structural architecture and the episodic evolution of the ediacaran Campo Alegre Basin (southern Brazil): Implications for the development of a synorogenic foreland rift and a post-collisional caldera-volcano. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 107, 103147, 2021. LUNDSTROM, C. C.; GLAZNER, A. F. Magmatismo silícico e a conexão vulcânico-plutônica. *Elements*, v. 12, n. 2, p. 91-96, 2016. MARKS, M. A. W.; MARKL, G. A global review on agpaitic rocks. *Earth-Science Reviews*, v. 173, p. 229-258, 2017. PEARCE, J. A.; HARRIS, N. B. W.; TINDLE, A. G. Diagramas de discriminação de elementos-traço para a interpretação tectônica de rochas graníticas. *Journal of Petrology*, v. 25, n. 4, p. 956-983, 1984. SCHAEN, A. J. et al. Complementary crystal accumulation and rhyolite melt segregation in a late Miocene Andean pluton. *Geology*, v. 45, n. 9, p. 835-838, 2017. SILVA, G. R. da. Petrogênese das rochas vulcânicas do Complexo Morro Redondo (PR-SC), Província Graciosa, Sul do Brasil. 2021. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. SOMMER, C. A. et al. The evolution of Neoproterozoic magmatism in Southernmost Brazil: Shoshonitic, high-K tholeiitic and silica-saturated, sodic alkaline volcanism in post-collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de*

Ciências, v. 78, n. 3, p. 573–589, 2006. TEIXEIRA, A. L. et al. Bacias do estágio da transição da Plataforma Sul-Americana. In: M. F. de Almeida (org.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais, 2004. p. 487-537. VILALVA, F. C. J.; VLACH, S. R. F. Geology, petrography and geochemistry of the A-type granites from the Morro Redondo Complex (PR-SC), southern Brazil, Graciosa Province. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 86, n. 1, p. 85-116, mar. 2014. VILALVA, F. C. J.; SIMONETTI, A.; VLACH, S. R. F. 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. 340–341, p. 20–33, 2019. VLACH, S. R. F.; GUALDA, G. A. R. Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. Lithos, v. 97, n. 1-2, p. 98-121, 2007. WHALEN, J. B.; CURRIE, K. L.; CHAPPELL, B. W. Granitos tipo A: características geoquímicas, discriminação e petrogênese. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 95, n. 4, p. 407-419, 1987. WINCHESTER, J. A.; FLOYD, P. A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. Chemical Geology, v. 20, p. 325-343, 1977.

Anexos



Fotomicrografias de riolitos aluminosos, obtidas sob luz natural polarizada. (A) e (B) Observa-se uma textura porfirítica, caracterizada por fenocristais euédricos a subédricos, de quartzo e feldspato, imersos em uma matriz micro a criptocristalina.



Fotomicrografias de riolitos alcalinos, obtidas sob luz natural polarizada. (A) Textura porfirítica, com fenocristais de feldspato alcalino e quartzo imersos em uma matriz fina com agregados de minerais máficos. (B) e (C) Destaque para a textura dos



Em luz natural polarizada (A), a rocha exibe uma textura intergranular a subofítica, composta por um arranjo de ripas de plagioclásio com clinopiroxênios (augita e pigeonita) e minerais opacos preenchendo os espaços intersticiais. Sob nicos cruzados (B),



Diagrama de classificação TAS (Total Alkali vs. Silica) de Le Bas et al. (1986) . As rochas vulcânicas do Complexo Morro Redondo (CMR) são representadas por riolitos (quadrados vermelhos), basaltos (quadrados pretos) e um andesito (ponto amarelo). Os riol



Diagramas de discriminação tectônica de Pearce et al. (1984) . Os riolitos do Complexo Morro Redondo (vermelho) concentram-se no campo de granitos de intraplaca (WPG), confirmando sua natureza anorogênica e afinidade A-type, associada a ambientes extensio



Diagrama ternário Nb-Y-Ce de Eby (1992) para subdivisão de granitoides A-type. Os riolitos (vermelho) concentram-se em direção ao vértice Ce, uma distribuição típica de granitoides do subtipo A2, que refletem influência de fontes crustais ou de uma litosf



Configuração geológica simplificada da região sul-sudeste do Brasil, entre os estados de São Paulo (a norte) e Santa Catarina (a sul). Fonte: Silva (2021), Modificado de Vilalva et al. (2019).

CÓDIGO: ET1206

AUTOR: FELIPE MARINHO COSTA

ORIENTADOR: FREDERICO CASTRO JOBIM VILALVA

TÍTULO: Flúor nas águas em uma região de embasamento cristalino na Paraíba

Resumo

A fluoretação controlada da água potável é uma medida de saúde pública reconhecida por reduzir a incidência de cáries, especialmente em populações vulneráveis; contudo, quando em concentrações acima do recomendado, pode causar diferentes graus de fluorose. Análises químicas em águas subterrâneas, extraídas de fontes de abastecimento público no município de Catolé do Rocha (PB), revelaram que determinadas localidades apresentaram concentrações elevadas de fluoreto para os padrões estabelecidos na legislação brasileira, assim como considerável salinidade, indicando a atuação de processos hidrogeoquímicos, como a evaporação e a troca iônica reversa. Investigando a relação entre as anomalias químicas e o contexto geológico da região, as evidências apontaram para a origem da contaminação sendo predominantemente geogênica, com a alteração da biotita (mineral máfico presente em todas as fácies sienograníticas do Batólito de Catolé do Rocha, pertencente a Suíte Intrusiva Itaporanga) e a dissolução da fluorita, respectivamente através da troca aniônica e o efeito do íon comum, controlando o fornecimento do fluoreto em solução. A interação entre águas de aquíferos fraturados e depósitos aluvionares também influencia a variabilidade espacial do ânion. Como alternativa de mitigação, podem ser utilizados métodos de baixo custo para remoção do contaminante, como a técnica de Nalgonda, que se baseia em processos de floculação, decantação e filtração.

Palavras-chave: Fluoreto. Biotita. Aquífero fraturado. Água subterrânea. Evaporação.

TITLE: Fluoride in water in a region with crystalline basement in Paraíba

Abstract

Controlled fluoridation of drinking water is a recognized public health measure that reduces the incidence of dental caries, especially in vulnerable populations; however, when present at concentrations above the recommended levels, it can cause varying degrees of fluorosis. Chemical analyses of groundwater extracted from public supply sources in the municipality of Catolé do Rocha (Paraíba, Brazil) revealed that certain localities showed elevated fluoride concentrations compared to the standards established by Brazilian legislation, as well as significant salinity, indicating the influence of hydrogeochemical processes such as evaporation and reverse ion exchange. Evidence suggests a predominantly geogenic origin of the contamination, with the alteration of biotite (a mafic mineral present in all syenogranitic facies of the Catolé do Rocha Batholith, part of the Itaporanga Intrusive Suite) and the dissolution of fluorite, through the common ion effect, controlling the supply of fluoride in solution. The interaction between water from fractured aquifers and alluvial deposits also influences the spatial variability of the anion. As a mitigation alternative, low-cost methods can be used to remove the contaminant, such as the Nalgonda technique, which is based on flocculation, sedimentation, and filtration processes.

Keywords: Fluoride. Biotite. Fractured aquifer. Groundwater. Evaporation.

Introdução

Durante a cristalização fracionada de magmas, o flúor apresenta comportamento incompatível com a incorporação nas fases minerais mais precoces, possuindo tendência a particionar para o líquido magmático, concentrando-se nos estágios finais e acompanhando o enriquecimento em sílica nas rochas ígneas mais evoluídas (FUGE, 1977). Em razão disso, os granitos e pegmatitos podem conter concentrações significativas de flúor, principalmente devido à presença de silicatos com hidroxila em sua composição (FUGE, 2019). A variação na incorporação do elemento está relacionada à troca aniônica entre o F⁻ e o OH⁻, favorecida pela semelhança entre seus raios iônicos, como ocorre nos grupos minerais das micas e anfibólios (EDMUNDS; SMEDLEY, 2013).

Experimentos de dissolução, realizados por Chae *et al.* (2006a), a partir da reação, em lotes separados, entre água pura com amostras de granito e biotita, considerando diferentes granulometrias (desde argila até areia grossa) e temperatura ambiente, demonstraram que a liberação do fluoreto em solução é controlada pelo grau de suprimento de cálcio e flúor (atribuído à dissolução, respectivamente, de plagioclásio e biotita), ligando-se para formar fluorita como precipitado. Os resultados indicam que o intemperismo químico sobre os minerais pode resultar em concentrações elevadas de fluoreto em águas subterrâneas relativamente pobres em cálcio, o qual também pode ainda ser removido do sistema através da precipitação de calcita ou adsorção em argilominerais.

O flúor é tratado como um elemento vital para o crescimento saudável da estrutura óssea humana. Entretanto, o seu consumo em baixas concentrações

está associado à cárie dentária, enquanto teores elevados podem provocar fluorose dentária e até esquelética, com a água potável sendo a principal via de ingestão desse elemento (DHARMAGUNAWARDHANE, 2009). O problema em questão pode decorrer do desconhecimento da população acerca da oferta excessiva ou deficiente de fluoreto na água usada consumida, quando nenhum tratamento adequado é aplicado, associado ao fato de que as propriedades organolépticas (cor, odor e sabor) não são afetadas (DISSANAYAKE, 1991).

O Ministério da Saúde do Brasil estabeleceu a Portaria GM/MS nº 888 determinando que o valor máximo permitido para fluoreto deve respeitar o limite de 1,5 mg/L, de modo que a evitar riscos à saúde (BRASIL, 2021). A fim de reduzir os efeitos da toxicidade do fluoreto em água destinada ao consumo humano e considerando que o aumento da sua ingestão é influenciado pelo crescimento das temperaturas máximas diárias ao longo do tempo (GALAGAN; VERMILLION, 1957), a Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, em seu Anexo XXI, baseada no Anexo B da Portaria nº 635/Bsb, estabeleceu uma fórmula para estimar a concentração recomendada de íon fluoreto nas águas de abastecimento público (BRASIL, 2017; BRASIL, 1976).

Análises realizadas por Martins, Forte e Sampaio (2012) apontaram que as águas subterrâneas ricas em fluoreto, no município de Catolé do Rocha (PB), podem estar expondo parte da população ao risco de desenvolver fluorose dentária e esquelética. Os autores apontaram que a perfuração de poços de abastecimento ao longo de falhas geológicas, presentes em rochas graníticas, além do despejo de esgoto, como as causas mais prováveis para a contaminação.

O município de Catolé do Rocha (Figura 1), região oeste do estado da Paraíba, está inserido no domínio da bacia hidrográfica do Rio Piranhas, região do Médio Piranhas, com todos os cursos d'água apresentando regime de escoamento intermitente (FERREIRA FILHO *et al.*, 2015). O clima predominante é semiárido, com temperatura média entre 26 °C e 27 °C (BELTRÃO *et al.*, 2005).

As evidências apresentadas na literatura motivaram o estudo a investigar se os processos geoquímicos e hidrogeológicos que controlam a mineralização das águas subterrâneas em aquíferos do embasamento cristalino explicam as anomalias de fluoreto que observadas no município de Catolé do Rocha (PB).

Metodologia

A revisão bibliográfica, além de dar embasamento teórico para a hipótese de origem geogênica do fluoreto nas águas subterrâneas, subsidiou a consulta de bancos de dados digitais, incluindo o Repositório Institucional de Geociências – RIGeo, que permite o acesso às publicações e produtos dos autores-pesquisadores da instituição; o Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS, que fornece os registros como a profundidade de perfuração, perfis

litológicos, medição dos níveis estáticos e análises químicas de poços tubulares e o campo de geociências na plataforma do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, que disponibiliza o mapeamento da composição química da água do estado da Paraíba.

A construção de um banco de dados, assim como a elaboração de tabelas, gráficos e diagramas para o armazenamento, organização, visualização das informações e cálculos, foram realizadas no *software* comercial Microsoft Excel.

A análise prévia da presença de fluoreto em águas subterrâneas no território investigado, realizada por Martins, Forte e Sampaio (2012), selecionou as principais localidades para a coleta de amostras, mas não forneceu as respectivas coordenadas geográficas, o que impossibilitou a utilização da localização exata das fontes de abastecimento. Para viabilizar a visualização das anomalias de fluoreto, diante da ausência do posicionamento geográfico, tomou-se como base as informações disponibilizadas na Planilha de Dados das Fontes de Abastecimento e do Mapa de Pontos de Água catalogados por (BELTRÃO *et al.*, 2005), produtos do Projeto Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea do estado da Paraíba, desenvolvido pela CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.

Considerando as 37 amostras analisadas por Martins, Forte e Sampaio (2012), a ausência de coordenadas geográficas em 16 fontes de abastecimento levou à adoção do posicionamento com base nas respectivas localidades, das quais 13 pontos de coleta estavam concentrados em uma mesma região – com duas amostras em Serra Nova, Jatobá, Catolé de Baixo, Picos e Vaca Morta, além de três em Cajueiro. Diante das condições, adotou-se a média das concentrações por localidade, reduzindo o universo amostral para 30 estações.

Com base na concentração de fluoreto, o Índice de Contaminação (Cd) de Backman *et al.* (1998), geralmente utilizado para avaliar o efeito cumulativo do conteúdo de metais na água subterrânea, foi aplicado para explorar a contaminação por fluoreto, conforme Rajmohan (2022), através da seguinte equação (1):

$$Cd = (Cai/CNi) - 1 \quad (1)$$

onde Cd corresponde ao Índice de Contaminação, Cai representa a concentração de fluoreto analisado e o CNi simboliza concentração de fluoreto recomendado em águas destinadas para o consumo humano.

Para a representação cartográfica das zonas com comportamento anômalo de fluoreto (consideradas contaminadas), utilizou-se o método da Ponderação pelo Inverso da Distância (*Inverse Distance Weighted* - IDW), técnica de interpolação que estima valores para células desconhecidas a partir de combinação linear ponderada das distâncias entre pontos amostrais (WATSON; PHILIP, 1985). Os mapas foram em Sistema de Informação Geográfica (SIG), no *software* ArcMap, versão 10.8.

A interpretação das informações compiladas auxiliou a proposição de modelos que idealiza a dinâmica da origem, disponibilização, distribuição e concentração do fluoreto nas águas subterrâneas, sustentando a estrutura do estudo.

Resultados e Discussões

A identificação e distribuição espacial das fontes de abastecimento de água (poços tubulares e cacimbas) por localidades (Figura 2), amostradas e analisadas por Martins, Forte e Sampaio (2012), permitiram visualizar a variação das concentrações de fluoreto e do índice de contaminação nas águas subterrâneas do município.

Em vista de que Martins, Forte e Sampaio (2012) e Silva, Viglio e Quintarelli (2020) limitam a concentração recomendada de fluoreto em água destinada ao consumo humano entre 0,6 e 0,8 mg/L na área estudada – com base na média das temperaturas máximas diárias acima dos 25°C, característica de locais que apresentam clima semiárido – observa-se na Figura 3a que a faixa considerada ideal (em amarelo) é estreita e circunda as zonas em vermelho, na porção centro-sudeste e a restrita extensão norte, onde os valores de fluoreto acima do recomendado favorecem o desenvolvimento da fluorose (DISSANAYAKE, 1991). Por outro lado, exibindo concentrações insuficientes para o crescimento saudável da estrutura óssea (DHARMAGUNAWARDHANE, 2009), os setores em azul ocorrem tanto no extremo noroeste como nordeste.

Na Figura 3b, de forma análoga ao procedimento realizado por Rajmohan (2022) para um aquífero costeiro na Bacia Hidrográfica de Al-Lusub, região oeste da Arábia Saudita, as áreas com valor positivo (em vermelho) indicam água inadequada para ingestão, devido ao comprometimento da sua qualidade. Em contrapartida, as partes negativas (em azul) denotam ausência de contaminação.

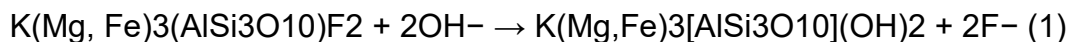
A presença do fluoreto nos reservatórios naturais de terrenos cristalinos está associada a rochas ígneas félsicas de caráter alcalino e suas equivalentes metamórficas, em função de uma mineralogia portadora do flúor suscetível ao intemperismo (OZSVATH, 2006; DHARMAGUNAWARDHANE; MALAVIARACHCHI; BURGESS, 2016).

Ao considerar os aspectos geológicos da área de estudo, a Figura 4 indica que 80% das fontes de abastecimento de água do município, amostradas e analisadas por Martins, Forte e Sampaio (2012), que possuem concentrações de fluoreto acima do recomendado pela legislação, estão posicionadas sobre o conjunto de rochas graníticas neoproterozoicas que formam o Batólito de Catolé do Rocha, pertencente à Suíte Intrusiva Itaporanga.

As descrições feitas por Medeiros, Galindo e Nascimento (2008) e Oliveira *et al.* (2020) distinguem o corpo principal do Batólito de Catolé do Rocha em três fácies, de associação cálcio-alcalina e alcalina (determinado principalmente pelos altos teores de potássio e baixos de cálcio), sendo: (i) Brejo dos Santos

(NP3y2itb), aflorando na porção interna e constituída por biotita-anfibólio sienogranitos a quartzo sienitos, de textura grossa a porfírica; (ii) Alexandria (NP3y2ita), compreendendo biotita sienogranitos porfíricos na região externa; e (iii) Maniçoba (NP3y2itm), com uma geometria circular na porção extremo leste, formada por sienogranitos leucocráticos grossos. Também são mencionados diques e bolsões de microgranitos e uma suíte máfica-intermediária (NP3δ2s) de composição predominantemente diorítica.

Dentre os minerais identificados por Oliveira *et al.* (2020), a fluorita é uma fase acessória que concentra quantidades significativas de flúor em sua composição, mas devido a sua baixa solubilidade em água dessalinizada, a dissolução se torna lenta (CHAE *et al.*, 2006a). A biotita surge como uma alternativa para a origem do F⁻ na água subterrânea, por meio da troca aniônica entre o fluoreto e a hidroxila – conforme a Reação (1) abaixo, descrita por Tossou *et al.* (2017). Entretanto, Kularatne e Pitawala (2012) explicam que, durante a formação do mineral, o processo de substituição fortalece as ligações entre as camadas na estrutura do mineral, dificultando a posterior liberação do fluoreto através da interação entre água e rocha, com a sua dissociação sendo favorecida com a retirada de cátions em coordenação octaédrica nas intercamadas.

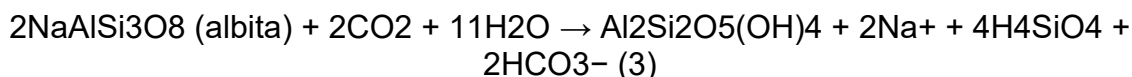
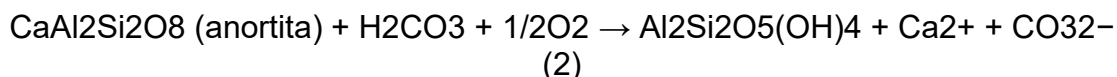


A análise petrográfica feita por Oliveira *et al.* (2020) indica que a biotita ocorre em todas as fácies petrográficas do Batólito de Catolé do Rocha, com dominância na fácies Sienogranito II e III (segundo a classificação de Medeiros, Galindo e Nascimento (2008), respectivamente, Alexandria e Maniçoba) e nas rochas máfico-intermediárias, revelando evidências de alteração hidrotermal, com a formação de fases secundárias como titanita, clorita, fluorita e minerais opacos.

Complementando a perspectiva trazida, Campos *et al.* (2016) se baseiam no quimismo de minerais para inferir as condições de cristalização desses corpos sienograníticos, evidenciando que, entre as fases máficas, o flúor está presente essencialmente na estrutura cristalina da biotita, classificada como a mais enriquecida em ferro em relação aos demais plutões graníticos cálcio-alcálicos de alto potássio no nordeste da Província Borborema. Ademais, a maioria dos cristais analisados apresentam características de reequilíbrio hidrotermal, sugerindo remobilização secundária de flúor. Nos aquíferos de embasamento cristalino, são as fraturas que abrem caminhos para a passagem da água subterrânea em meio a uma matriz rochosa impermeável (GUSTAFSON; KRASNY, 1994). O desenvolvimento de um perfil de intemperismo é comumente encontrado, em a alteração química se inicia a partir da exposição da rocha fresca à infiltração de chuvas ácidas, que reagem com minerais alcalinos, lixiviam os elementos mais móveis e precipitam os componentes menos solúveis, gerando uma sucessão progressiva de zonas distintas por espessura e material constituinte, até a formação de solo (CHILTON; FOSTER, 1995).

Durante períodos prolongados, as reações de hidrólise se tornam um importante

agente de intemperismo químico para a liberação de cátions na água subterrânea (ACWORTH, 1987), alterando o nível de saturação de diferentes minerais e, conseqüentemente, influenciando na disponibilidade de fluoreto. As reações (2) e (3), descritas por Sreedevi, Sreekanth e Reddy (2022), demonstram a dissociação dos plagioclásios:



Em rochas graníticas, o contato prologando com a água faz com que a disposição do fluoreto em solução também seja controlada a partir da precipitação sucessiva de fluorita, viabilizada devido ao fornecimento de íons de cálcio provenientes da dissolução de plagioclásio cálcico, resultando em um aumento nas concentrações de Ca^{2+} e redução de F^- na solução (CHAE *et al.*, 2006a). Por outro lado, o consumo do cálcio – tanto por precipitação de calcita quanto por troca catiônica reversa, com liberação de Na^+ , nos argilominerais – provoca a dissolução da fluorita para manter a concentração de cálcio (efeito do íon comum) na solução (RAJMOHAN; MASOUD; NIYAZI, 2021).

Com o avanço dos processos de dissolução, substituição e precipitação, configura-se uma evolução hidroquímica vertical: reservatórios rasos, inicialmente associados a águas cálcicas, passam a apresentar características sódicas e, em geral, maior concentração de fluoreto com o aumento da profundidade (CHAE *et al.*, 2006b).

Avaliando a qualidade dos recursos hídricos disponíveis, a Figura 5 mostra, através de um recorte do Mapa de Hidroquímica dos Mananciais Subterrâneos do Estado da Paraíba (IBGE, 2006), que 70% das fontes de abastecimento de água com concentrações de fluoreto acima do limite recomendado para ingestão, conforme examinadas por Martins, Forte e Sampaio (2012), situam-se sobre o campo das águas cloretadas mistas, enquanto 20% se relacionam ao tipo cloretada sódica.

Com base nos registros de pontos de captação de água disponíveis no catálogo da plataforma SIAGAS, dois poços tubulares (códigos identificadores 2600008942 e 2600008943) possuem análises químicas que permitiram elaborar o Diagrama de Chadha (1999) e o Diagrama de Gibbs (1970), ilustrados nas Figura 6 e 7, respectivamente, auxiliando na inferência de processos hidrogeoquímicos atuantes. A amostra de água classificada como cloretada sódica (em amarelo) ocupa domínios associados à evaporação, enquanto a amostra cloretada mista (em amarelo claro) indica influência combinada entre a troca iônica reversa e a evaporação.

Ao estudar a Bacia Hidrográfica do Banabuiú, na região central do estado do Ceará, em condições geológicas e climáticas semelhantes ao do município de Catolé do Rocha, Kreis *et al.* (2024) apontaram uma origem externa para a

salinidade. A entrada de água meteórica, seguida de evapotranspiração, concentra sais atmosféricos na superfície, gerando um contexto endorreico.

As concentrações de Na^+ e Cl^- são correlacionadas positivamente porque ambos os íons se comportam de forma conservativa, permanecendo dissolvidos até estágios avançados de evaporação, com formação resultante de salmouras (RUSINIAK *et al.*, 2021).

Sais marinhos acumulados no solo, que chegam por meio da precipitação pluviométrica, são concentrados na zona não saturada por evaporação, precipitam e podem dissolver com novas recargas, alcançando a zona saturada. (RABEMANANA *et al.*, 2005 e SREEDEVI; SREEKANTH; REDDY, 2021).

A recarga dos aquíferos fraturados em rochas cristalinas, em regiões de clima árido a semiárido, tende a ser mais significativa em eventos curtos de chuvas intensas do que em períodos longos de precipitação moderada, especialmente quando a média anual é inferior a 400 mm (GUSTAFSON; KRASNY, 1994).

Analizando a distribuição anual das chuvas acumuladas, no município de Catolé do Rocha, ao longo de 17 anos, Ferreira Filho *et al.* (2015) mostraram que a precipitação média anual é de 794,5 mm, com uma variabilidade elevada. Além disso, a precipitação média mensal é de 67,2 mm, sendo os meses chuvosos de fevereiro a maio.

Em períodos úmidos, íons são lixiviados de minerais primários e secundários presentes nas rochas e nos solos, contribuindo para a diluição da concentração de fluoreto. Em contrapartida, durante períodos secos, a evaporação favorece o transporte de íons solúveis para a superfície por meio da ação capilar das plantas, resultando em concentrações de F^- relativamente mais elevadas nas águas subterrâneas (DHARMAGUNAWARDHANE; MALAVIARACHCHI; BURGESS, 2016 e SREEDEVI; SREEKANTH; REDDY, 2021).

Ao longo do curso do Rio Forquilha, sudeste do município de Quixeramobim (CE), existem depósitos aluvionares recentes, formados por sedimentos inconsolidados, que funcionam como reservatórios intergranulares para águas subterrâneas menos salinizadas, as quais podem interagir, por mistura com aquelas explotadas em aquíferos fraturados do embasamento cristalino subjacente (ALMEIDA; FRISCHKORN, 2015).

A localização dos depósitos aluvionares na área de estudo é apresentada na Figura 8, ocorrendo preferencialmente ao longo dos principais cursos d'água (Córrego do Jenipapo e os Riachos Jenipapeiro, Macaúba, dos Picos, Pilão, dos Porcos, Olho D'água, Santíssimo e São José). O produto gerando é um recorte do Mapa Indicativo da Presença de Aluvião da Folha Catolé do Rocha (CPRM, 2009), voltado a avaliar a potencialidade dos mananciais aluvionares em parte do semiárido brasileiro.

O tratamento de águas fluoretadas pode ser feito através da técnica Nalgonda, que utiliza uma combinação de cloreto de alumínio e aluminato de sódio,

juntamente com um pó branqueador, adicionados e deixados em repouso. O fluoreto flocula, decanta e é posteriormente removido por filtração (NAWLAKHE; BULUSU, 1989).

Conclusão

Diante da proposta de investigar os processos hidrogeoquímicos que regem a qualidade das águas subterrâneas do município de Catolé do Rocha (PB), a integração entre a interpolação das concentrações de fluoreto e o contexto geológico evidenciou uma relação geogênica para o comprometimento da segurança hídrica para a população.

A química mineral mostrou que nas rochas graníticas do Batólito de Catolé do Rocha, a biotita, mineral máfico essencial em todas as fácies petrográficas estabelecidas, apresenta potencial para ser o principal fornecedor de fluoreto para o aquífero fraturado, mostrando solubilidade suficiente para ser desestabilizada em condições de intemperismo químico.

A concentração de fluoreto é intensificada por processos geoquímicos predominantes em regiões semiáridas, como a evaporação e a precipitação de sais atmosféricos – que se acumulam na superfície e são lixiviados durante novos eventos de recarga do reservatório, em eventos subsequentes de chuva – resultando em águas subterrâneas cloretadas, sódicas e mistas. O contexto acaba favorecendo a dissolução da fluorita para a reposição do cálcio na água, devido ao efeito do íon comum, mantendo o equilíbrio químico diante da saturação da calcita.

Os depósitos aluvionares indicam a presença de um reservatório intergranular sobrejacente ao aquífero fraturado do embasamento cristalino, com a mistura entre as águas subterrâneas, durante períodos úmidos, diluindo o fluoreto, mas invertendo a situação em épocas de secas, concentrando o ânion e salinizando o solo por ação capilar das plantas.

Métodos de menor custo podem ser empregados para reduzir a concentração de fluoreto na água subterrânea, com destaque para técnicas baseadas na adição de reagentes que promovem a floculação, decantação e filtração do contaminante.

Referências

ALMEIDA, J. R. F. de; FRISCHKORN, H. Salinization mechanisms of a small alluvial aquifer in the semiarid region of northeast Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s. l], v. 19, n. 7, p. 643-649, 2015.

ACWORTH, R. I. The development of crystalline basement aquifers in a tropical environment. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, Londres, v. 20, n. 4, p. 265-272, 1987.

BACKMAN, B. *et al.* Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia. **Environmental Geology**, [s. l], v. 36, p. 55-64, 1998.

BELTRÃO, B. A. *et al.* **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea, estado de Paraíba**: diagnóstico do município de catolé do rocha. Recife: CPRM, 2005. Disponível em: <https://rigeo.sgb.gov.br/jspui/handle/doc/16020>. Acesso em: 11 ago. 2025.

BRASIL. **Portaria nº 635/Bsb, de 26 de dezembro de 1975**. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água, tendo em vista a Lei n.º 6050/74. Brasília, DF, 30 jan. 1976.

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, B. C. S. *et al.* 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**, [s. l], v. 70, p. 224-236, 2016.

CHADHA, D. K. A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. **Hydrogeology Journal**, [s. l], v. 7, p. 431-439, 1999.

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.

CHAE, G. T. *et al.* Hydrogeochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pocheon spa area, South Korea: water–rock interaction and hydrologic mixing. **Journal of Hydrology**, [s. l], v. 321, n. 4, p. 326-343, 2006b.

CHILTON, P. J.; FOSTER, S. S. D. HYDROGEOLOGICAL CHARACTERISATION AND WATER-SUPPLY POTENTIAL OF BASEMENT AQUIFERS IN TROPICAL AFRICA. **Hydrogeology Journal**, [s. l], v. 3, n. 1, p. 36-49, 1995.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Mapa das aluviões: folha Catolé do Rocha SB.24-Z-A-III. [s. l]: CPRM, 2009. Escala 1:100.000

DISSANAYAKE, C. B. THE FLUORIDE PROBLEM IN THE GROUND WATER OF SRI LANK: environmental management and health. **International Journal of Environmental Studies**, [s. l], v. 38, n. 3, p. 137-155, 1991.

DHARMAGUNAWARDHANE, H. A. Fluoride Problem in the Groundwater of Sri Lanka. **Economic Review**, [s. l], v. 35, n. 4, p. 46-48, 2009.

DHARMAGUNAWARDHANE, H. A.; MALAVIARACHCHI, S. P. K.; BURGESS, W. Fluoride content of minerals in gneissic rocks at an area of endemic dental fluorosis in Sri Lanka: estimates from combined petrographic and electron microprobe analysis. **Ceylon Journal of Science**, [s. l], v. 45, n. 1, p. 57-66, 2016.

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.

FERREIRA FILHO, J. G. A. et al. Comportamento do regime pluviométrico no município de Catolé do Rocha no Estado da Paraíba, Brasil. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, [s. l], v. 10, n. 2, p. 14-17, 2015.

FUGE, R. On the Behaviour of Fluorine and Chlorine during Magmatic Differentiation. **Contributions To Mineralogy And Petrology**, [s. l], v. 61, p. 245-249, 1977.

FUGE, R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. **Applied Geochemistry**, [s. l], v. 100, p. 393-406, 2019.

GALAGAN, D. J.; VERMILLION, J. R. Determining Optimum Fluoride Concentrations. **Public Health Reports**, [s. l], v. 72, n. 6, p. 491-493, 1957.

GIBBS, Ronald J. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. **Science**, [s. l], v. 170, n. 3962, p. 1088-1090, 1970.

GUSTAFSON, G.; KRASNY, J. CRYSTALLINE ROCK AQUIFERS: THEIR OCCURRENCE, USE AND IMPORTANCE. **Applied Hydrogeology**, [s. l], v. 2, p. 64-75, 1994.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (org.). Mapa de Hidroquímica dos Mananciais Subterrâneos do Estado da Paraíba. [s. l]: IBGE, 2006. Escala 1:500.000.

KREIS, M. B. et al. Multidisciplinary approach to understand the salinization of fractured crystalline aquifers in semi-arid region. **Proceedings of IAHS**, [s. l], v. 385, p. 393-398, 2024.

KULARATNE, K. U. K. S.; PITAWALA, H. M. T. G. A. Leaching of Fluoride from Biotite Mica in Soil: Implications for Fluoride in Shallow Groundwater. **ISRN Soil Science**, v. 2012, n. 2, p. 1–7, 2012.

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. LITOGEOQUÍMICA DO BATÓLITO DE CATOLÉ DO ROCHA (RN-PB), PORÇÃO W DO DOMÍNIO RIO GRANDE DO NORTE DA PROVÍNCIA BORBOREMA. *Estudos Geológicos*, [s. l], v. 18, n. 1, p. 26-44, 2008.

NAWLAKHE, W. G.; BULUSU, K. R. Nalgonda technique: a process for removal of excess fluoride from water. **Water Quality Bulletin**, [s. l], v. 14, p. 218-220, 1989.

OLIVEIRA, R. R. et al. The Catolé do Rocha Batholith (RN-PB): A reduced A2 - type granitic magmatism in the Rio Piranhas-Seridó Domain, Borborema Province, Northeastern of Brazil. **Geologia Usp - Série Científica**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 107-130, 2020.

OZSVATH, D. L. Fluoride concentrations in a crystalline bedrock aquifer Marathon County, Wisconsin. **Environmental Geology**, [s. l], v. 50, n. 1, p. 132-138, 2006.

RABEMANANA, V. et al. Origin of the high variability of water mineral content in the bedrock aquifers of Southern Madagascar. **Journal of Hydrology**, [s. l], v. 310, p. 143-156, 2005.

RAJMOHAN, N.; MASOUD, M. H.Z.; NIYAZI, B. A. M. Impact of evaporation on groundwater salinity in the arid coastal aquifer, Western Saudi Arabia. **Catena**, [s. l], v. 196, p. 1-17, 2021.

RAJMOHAN, N. Assessment of human health risk and fluoride contamination in the arid coastal aquifer, Saudi Arabia. **Environmental Earth Sciences**, [s. l], v. 241, n. 81, p. 1-14, 2022.

RUSINIAK, P. et al. Fluoride ions in groundwater of the Turkana County, Kenya, East Africa. **Acta Geochimica**, [s. l], v. 40, n. 6, p. 945-960, 2021.

SILVA, C. R.; VIGLIO, E. P.; QUINTARELLI, J. M. Geochemical megaprovince of fluorine and endemic fluorosis in the middle São Francisco River, Minas Gerais-Bahia, Brazil. **Journal of the Geological Survey of Brazil**, [s. l], v. 3, n. 3, p. 211-224, 2020.

SREEDEVI, P. D.; SREEKANTH, P. D.; REDDY, D. V. Influence of hydrological and hydrogeological factors on inland groundwater salinity in a hard rock

aquifer, south India. **Journal Of Earth System Science**, [s. l], v. 130, n. 215, p. 1-15, 2021.

SREEDEVI, P. D.; SREEKANTH, P. D.; REDDY, D. V. Recharge environment and hydrogeochemical processes of groundwater in a crystalline aquifer in South India. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l], v. 19, n. 5, p. 4839-4856, 2022.

TOSSOU, Y. Y. J. et al. Hydrogeochemical mechanisms governing the mineralization and elevated fluoride (F-) contents in Precambrian crystalline aquifer groundwater in central Benin, Western Africa. **Environmental Earth Sciences**, [s. l], v. 76, n. 691, p. 1-14, 2017.

WATSON, D F; PHILIP, G M. A Refinement of Inverse Distance Weighted Interpolation. **Geoprocessing**, [s. l], v. 2, n. 4, p. 315-327, 1985.

Anexos



Figura 1 - Mapa de localização do município de Catolé do Rocha.



Figura 2 - Mapa das localidades e distribuição das estações de amostragem visitadas por Martins, Forte e Sampaio (2012).



Figura 3 - (a) Mapa geoquímico de fluoreto e (b) Mapa de contaminação do município de Catolé do Rocha.



Figura 4 - Mapa geológico do município de Catolé do Rocha sobreposto pelas concentrações de fluoreto.



Figura 5 - Mapa hidroquímico do município de Catolé do Rocha sobreposto pelas concentrações de fluoreto.



Figura 6 - Diagrama de Chadha (1999) evidenciando a composição química da água subterrânea de dois poços tubulares da área de estudo.



Figura 7 - Diagrama de Gibbs (1970) demonstrando os principais processos controladores da composição química da água subterrânea de dois poços tubulares da área de estudo.



Figura 8 - Mapa da ocorrência de aluviões sobreposto pelas concentrações de fluoreto.

CÓDIGO: ET1211

AUTOR: ARTUR ALEXANDRE DA SILVA

COAUTOR: HELENICE VITAL

ORIENTADOR: MARY LUCIA DA SILVA NOGUEIRA

TÍTULO: LEVANTAMENTO DE DADOS GEOESPACIAIS DA MARGEM
CONTINENTAL ADJACENTE AO RN (AMAZÔNIA AZUL RN).

Resumo

A plataforma continental do Rio Grande do Norte, com aproximadamente 410 km de extensão, desempenha papel estratégico na biodiversidade marinha, no equilíbrio climático e na disponibilidade de recursos energéticos, minerais e pesqueiros. Compreendendo a importância desse ambiente, foi criada, em 2020, na UFRN, a Rede de Pesquisa Amazônia Azul RN, com o objetivo de consolidar dados produzidos por décadas de pesquisas sobre a região. Este plano de trabalho buscou estruturar um banco de dados geoespacial interoperável, compatível com os padrões da Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais (INDE), instituída pelo Governo Federal por meio do Decreto nº 6.666/2008. A metodologia envolveu o estudo das normas e requisitos da INDE, o planejamento da arquitetura do banco de dados e a adequação de formatos e metadados, com destaque para GeoPackage (.gpkg) e Shapefile (.shp) em dados vetoriais, além de GeoTIFF (.tif) e NetCDF (.nc) em dados raster. Os resultados apontam que, embora a UFRN possua um acervo expressivo de informações sobre o ambiente marinho, ainda há necessidade de integração e padronização para sua plena inserção na INDE. Conclui-se que a adesão da UFRN a essa infraestrutura ampliará a visibilidade científica da instituição, fortalecerá o planejamento costeiro e marinho no estado e posicionará a universidade como uma das pioneiras do Nordeste a disponibilizar dados marinhos em uma plataforma nacional de acesso público.

Palavras-chave: Plataforma Continental, INDE, Geodados, Amazônia Azul RN.

TITLE: Geospatial Data Survey of the Continental Margin Adjacent to Rio Grande do Norte (Blue Amazon RN).

Abstract

The continental shelf of Rio Grande do Norte, extending approximately 410 km, plays a strategic role in marine biodiversity, climate regulation, and the availability of energy, mineral, and fishery resources. Recognizing the importance of this environment, the Blue Amazon RN Research Network was established at UFRN in 2020, aiming to consolidate decades of research data on the region. This work plan sought to structure an interoperable geospatial database compatible with the standards of the Brazilian Spatial Data Infrastructure (INDE), created by the Federal Government through Decree No. 6.666/2008. The methodology involved studying INDE's norms and requirements, planning the database architecture, and adapting formats and metadata, with emphasis on GeoPackage (.gpkg) and Shapefile (.shp) for vector data, as well as GeoTIFF (.tif) and NetCDF (.nc) for raster data. The results indicate that although UFRN holds a significant collection of information on the marine environment, integration and standardization processes are still required for its full inclusion in INDE. It is concluded that UFRN's adherence to this infrastructure will enhance the institution's scientific visibility, strengthen coastal and marine planning in the state, and position the university as one of the pioneering institutions in the Northeast to provide marine data in a national open-access platform.

Keywords: Continental Shelf, INDE, Geospatial Data, Blue Amazon RN.

Introdução

A plataforma continental do Estado do Rio Grande do Norte possui aproximadamente 410 km de extensão, dividida em duas direções: a Plataforma Leste, denominada Oriental, e a Plataforma Norte, denominada Setentrional. Sua profundidade varia até 70 metros, alcançando em alguns trechos o início do talude continental. Essa região desempenha papel estratégico na manutenção da biodiversidade marinha, na regulação das condições climáticas, além de abrigar importantes reservas de recursos energéticos, minerais e pesqueiros, sendo também rota essencial para a navegação e o comércio exterior.

A plataforma continental brasileira, que corresponde a cerca de 67% do território terrestre do país, apresenta dimensão e diversidade comparáveis às da Amazônia Verde. Por esse motivo, passou a ser chamada de Amazônia Azul. No caso do Rio Grande do Norte, essa área é reconhecida como Amazônia Azul RN.

Com o intuito de ampliar e consolidar o conhecimento científico sobre essa região, foi criada em 2020, na UFRN, a Rede de Pesquisa Amazônia Azul RN. A iniciativa reúne grupos de pesquisa dedicados ao estudo da morfologia, dos tipos de solo e de rochas, da biodiversidade associada, bem como da regulação do uso dos recursos marinhos na zona costeira e na plataforma continental do estado.

Entre seus principais objetivos, destaca-se a criação de um banco de dados geoespacial, integrando informações resultantes de décadas de pesquisas institucionais. Esse acervo visa não apenas divulgar o conhecimento existente à sociedade, mas também fornecer subsídios para pesquisas futuras, apoiar a definição de alternativas locacionais e tecnológicas e contribuir para o Planejamento Espacial Marinho no Nordeste.

A princípio, o presente plano de trabalho tinha como objetivo central realizar o levantamento dos dados existentes e a criação de um banco de dados sobre a plataforma continental do Rio Grande do Norte. No entanto, as atividades foram direcionadas para as etapas 3 e 4, que compreendem desde o planejamento da arquitetura do banco de dados, incluindo formatos e metadados, até a adequação e/ou criação desses elementos para as informações disponibilizadas pela instituição. Dessa forma, os dados passam a ser padronizados e preparados para publicação na plataforma de Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais (INDE), constituída em uma iniciativa do Governo Federal do Brasil, instituída pelo Decreto nº 6.666, de 27 de novembro de 2008, cuja função de gerenciar e organizar informações espaciais tem se mostrado fundamental para subsidiar e divulgar pesquisas científicas brasileiras, apoiar a formulação de políticas públicas e orientar processos de tomada de decisão em investimentos futuros em pesquisa.

Metodologia

O presente plano de trabalho foi desenvolvido a partir de uma abordagem metodológica estruturada em etapas sequenciais, com o objetivo de organizar, adequar e disponibilizar dados produzidos pela UFRN referentes à plataforma continental do Rio Grande do Norte.

Na primeira etapa, procedeu-se a um estudo sobre a Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais (INDE), de forma a compreender seus princípios de funcionamento, padrões técnicos e requisitos para o armazenamento e publicação dos dados geoespaciais. Esse estudo possibilitou alinhar os objetivos do plano de trabalho às normas de interoperabilidade e às especificações exigidas para inserção no Diretório Brasileiro de Dados Geoespaciais (DBDG).

A segunda etapa, considerada central neste trabalho, correspondeu ao planejamento da arquitetura do banco de dados geoespacial. Nessa fase, definiu-se a estrutura lógica e conceitual do banco, priorizando a compatibilidade com os padrões da INDE. Foram selecionados os formatos mais adequados para o armazenamento e intercâmbio das informações, de acordo com a natureza dos dados do ambiente marinho.

A terceira etapa envolveu a correlação para a adequação e a criação de formatos e metadados, assegurando a conformidade das informações com os padrões da INDE. Essa fase contemplou a padronização dos dados de acordo com as

normas nacionais e internacionais, com ênfase no Perfil de Metadados Geoespaciais do Brasil (MGB), baseado no padrão ISO 19115/19139 (ISO, 2014). Os metadados precisam ser estruturados em formato XML, por meio do software GeoNetwork, permitindo a catalogação e posterior integração com o Diretório Brasileiro de Dados Geoespaciais.

Por fim, estabeleceu-se como etapa contínua o processo de validação e atualização periódica dos dados, visando garantir a consistência, acessibilidade e interoperabilidade das informações publicadas. Essa prática assegura que os dados sobre a plataforma continental do Rio Grande do Norte permaneçam atualizados e disponíveis como subsídio para pesquisas científicas, políticas públicas e processos de planejamento costeiro e marinho.

Resultados e Discussões

A Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais (INDE) constitui-se em uma iniciativa do Governo Federal do Brasil, instituída pelo Decreto nº 6.666, de 27 de novembro de 2008, que visa organizar, padronizar e disponibilizar dados geoespaciais produzidos por diferentes instituições brasileiras. Seu objetivo principal é promover a interoperabilidade entre bases de dados, ampliando o acesso à informação espacializada e fornecendo subsídios para pesquisas científicas, tomadas de decisão e formulação de políticas públicas. A INDE opera de forma descentralizada, por meio do Diretório Brasileiro de Dados Geoespaciais (DBDG), e adota padrões nacionais e internacionais de metadados, como o Perfil MGB, baseado na norma ISO 19115 (BRASIL, 2008).

No contexto da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), constatou-se que, apesar da produção significativa de pesquisas voltadas ao ambiente marinho e costeiro — como levantamentos morfológicos, geológicos, oceanográficos e de biodiversidade —, esses dados ainda não se encontram estruturados em um banco de dados padronizado e interoperável nos formatos da INDE. A ausência dessa integração resulta em fragmentação das informações, dificultando tanto a visibilidade dos resultados de pesquisa quanto sua aplicação em processos de planejamento costeiro e marinho, além da formulação de políticas ambientais.

Para que os dados produzidos na UFRN possam ser incorporados à INDE, faz-se necessário o cumprimento de algumas etapas fundamentais. Primeiramente, a instituição deve aderir formalmente ao Diretório Brasileiro de Dados Geoespaciais (DBDG), coordenado pelo IBGE. Esse processo inicia-se com a formalização de uma solicitação de adesão, realizada através do envio de um termo oficial contendo as informações institucionais e a designação da equipe técnica responsável pela gestão dos dados e metadados. Após a aceitação, a instituição deve optar por uma das modalidades de integração — Nó Próprio, Nó Central ou Nó Misto — de acordo com sua capacidade técnica e infraestrutura disponível para o gerenciamento de catálogos e geosserviços. A etapa seguinte

consiste na capacitação dos responsáveis, oferecida pelo Gestor do DBDG, envolvendo o uso de ferramentas como GeoNetwork para catalogação de metadados e GeoServer para publicação de geosserviços. Por fim, a instituição passa a disponibilizar suas informações geoespaciais de acordo com os padrões estabelecidos pela Comissão Nacional de Cartografia (CONCAR) e pelo Open Geospatial Consortium (OGC), assegurando a interoperabilidade e a ampla disseminação dos dados junto à sociedade e à comunidade científica. Além disso, torna-se indispensável a definição e conversão de formatos de dados geoespaciais compatíveis com os padrões estabelecidos pela INDE e amplamente aceitos em escala nacional e internacional.

No caso dos dados do ambiente marinho, destacam-se diferentes formatos recomendados em função da natureza da informação. Para dados vetoriais, como limites costeiros, áreas de proteção marinha e rotas de navegação, os formatos mais utilizados são o GeoPackage (.gpkg) e o Shapefile (.shp), sendo o primeiro preferencial por sua maior eficiência e interoperabilidade. Já os dados raster, como batimetria, temperatura, salinidade e imagens de satélite, são mais bem representados nos formatos GeoTIFF (.tif) e NetCDF (.nc), este último especialmente voltado a séries temporais e dados multidimensionais utilizados em oceanografia. Formatos adicionais, como CSV/XYZ para dados pontuais e HDF5 (.h5) para registros científicos complexos, também podem ser empregados conforme a natureza da pesquisa (ISO, 2014).

Conclusão

A adesão da UFRN à INDE representa um passo estratégico para disponibilizar uma base de dados abrangente sobre a plataforma continental do Rio Grande do Norte, fruto das pesquisas desenvolvidas pelo Grupo de Ciências do Mar e Ambientais. Embora esse acervo ainda demande processos de integração e padronização para atender plenamente aos requisitos da infraestrutura, a adoção de formatos adequados e a organização de um banco de dados geoespacial interoperável constituem etapas fundamentais. Tais ações permitirão fortalecer a produção científica da instituição, ampliar a visibilidade de seus resultados e contribuir de forma efetiva para o planejamento e a gestão sustentável do espaço marinho e costeiro potiguar, além de subsidiar estudos sobre a margem equatorial brasileira. Cabe destacar que o Serviço Geológico do Brasil (SGB), referência no mapeamento de áreas terrestres e marinhas, já integra seus dados à plataforma, tornando-os acessíveis online. Nesse contexto, a integração da UFRN à INDE colocaria a universidade entre as pioneiras do Nordeste a disponibilizar informações científicas em uma base nacional, reforçando sua relevância acadêmica e institucional.

Referências

BALANIUK, Remis; JARDIM, Rafael Simão de Moraes; FILGUEIRAS, Luiz Ricardo. **A infraestrutura nacional de dados espaciais: situação atual, riscos, fragilidades e oportunidades.** Caminhos de Geografia, Uberlândia, v. 26, n. 106, p. 52–70, ago. 2025. DOI:<https://doi.org/10.14393/RCG2610675725>. Disponível em:<https://seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/article/view/75725>. Acesso em: 15 ago. 2025.

BRASIL. **Decreto nº 6.666 de 27 de novembro de 2008. Institui, no âmbito do poder executivo Federal, a Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais - INDE.** Diário Oficial da União, Brasília: Poder Executivo, DF, Seção 1, p.57, 28 nov. 2008. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2008/decreto/d6666.htm. Acesso em: 20 ago. 2025.

ISO. **ISO 19115-1:2014 – Geographic information – Metadata – Part 1: Fundamentals.** 1. ed. Genebra: International Organization for Standardization, abr. 2014. 167 p. Disponível em:<https://www.iso.org/standard/53798.html>. Acesso em: 20 ago. 2025.

Anexos



Mapa da Amazônia Azul RN

CÓDIGO: ET1216

AUTOR: EVILYN KAYRA DE SOUZA

ORIENTADOR: ZORANO SERGIO DE SOUZA

TÍTULO: Mineralogia e textura do vulcanismo miocênico (9-7 milhões de anos)
na porção central do Rio Grande do Norte, NE do Brasil

Resumo

A área de estudo localiza-se na porção central do Estado do Rio Grande do Norte, entre as cidades de Lajes e Santana do Matos. Geologicamente está inserida a sul da Bacia Potiguar e se estende para o embasamento gnáissico Pré-Cambriano. As rochas pesquisadas fazem parte de numerosos corpos do denominado Alinhamento Macau–Queimadas, formado por basaltos alcalinos alinhados, com ocorrências até a Bacia de Boa Vista. A pesquisa tem como objetivo caracterizar a forma de ocorrência de campo, composição mineralógica e texturas do corpo Cabelo de Negro situado 31 km a NE de Santana do Matos. A metodologia empregada envolveu reconhecimento de imagens de sensores remotos, descrição mesoscópica em escala de afloramento para reconhecimento da forma do corpo e macrotextura, descrição microscópica em luz transmitida e pesquisa bibliográfica. Os resultados indicam que as rochas são basaltos com disjunções colunares, textura microporfírica, com fenocristais de olivina e clinopiroxênio em matriz cripto a microcristalina, com textura intersetal. Geoquimicamente, apresentam baixo SiO₂, MgO e álcalis totais, confirmando caráter alcalino e subsaturado em sílica. Diagramas como o TAS classificam as amostras como alcalinas, com olivina normativa superior a 10%, caindo no campo dos basanitos. A presença de fenocristais de olivina e clinopiroxênio imersos em matriz fina sugere cristalização fracionada como processo evolutivo dominante e colocação final em profundidades subvulcânicas.

Palavras-chave: Basaltos alcalinos; Plugue Cabelo de Negro; Embasamento gnáissico.

TITLE: PVB20777-2023 Miocene Volcanism (9–7 million years) in the Central Portion of Rio Grande do Norte, NE Brazil

Abstract

The study area is located in the central portion of Rio Grande do Norte, between Lajes and Santana do Matos. Geologically, it lies in the southern part of the Potiguar Basin and extends into the Precambrian gneissic basement. The investigated rocks are part of

the Macau–Queimadas Alignment, composed of aligned alkaline basaltic bodies, with occurrences extending as far as the Boa Vista Basin. The research aimed to characterize the field occurrence, mineralogical composition, and textural features of the Cabelo de Negro plug, located 31 km northeast of Santana do Matos. The methodology involved interpretation of remote sensing images, mesoscopic description at the outcrop scale, petrographic analysis under transmitted light, and literature review. The rocks are classified as basalts with columnar jointing and microporphyritic texture, containing phenocrysts of forsteritic olivine and diopside–augite clinopyroxene in a crypto- to microcrystalline groundmass, commonly with intersertal texture. Geochemically, they display low SiO₂, MgO, and total alkalis, confirming an alkaline and silica-undersaturated character. Diagrams such as the TAS classify the samples as alkaline, with normative olivine greater than 10%, falling into the basanite category. The presence of olivine and clinopyroxene phenocrysts embedded in a fine matrix suggests fractional crystallization as the dominant evolutionary process and final emplacement at subvolcanic depths.

Keywords: Alkaline basalts; Cabelo de Negro plug; Gneissic basement.

Introdução

A Bacia Potiguar está situada no extremo leste da margem equatorial brasileira, abrangendo uma área aproximada de 48.000 km². Ela apresenta três diferentes fases de evolução tectônica, compreendendo as fases riftes I e II, representada pelos depósitos flúvio-deltaicos e lacustres, nos quais constituem a supersequência rifte, a supersequência pós rifte caracterizada pela deposição flúvio-deltaica, marcando os primeiros registros de ingressão marinha e a supersequência Drifte, formada pelos conjuntos de sistemas marinhos transgressivos e regressivos (Pessoa Neto et al., 2007). No contexto geral da estratigrafia, as camadas que compõem a Bacia Potiguar estão arranjadas sobre o embasamento cristalino da Província Borborema. Estas unidades, ordenadas desde as mais antigas até as mais recentes, abrangem diferentes épocas geológicas: (a) arqueano, representado pelo Maciço São José de Campestre (3,4-2,7 Ga; Dantas et al., 2004, 2013; Souza et al., 2023); (b) gnaisses Paleoproterozoicos (2,25-2,10 Ga; Souza et al., 2007, 2016); (c) metaprácristais tipo Grupo Seridó (van Schmus et al., 2003); e (d) plutonismo Edicariano a Cambriano (Nascimento et al., 2015). A área de estudo faz parte do domínio onshore da Bacia Potiguar, um rifte intracontinental do período Cretáceo, associado à fragmentação do supercontinente Gondwana (Bertani et al., 1987). Nesta região, os basaltos ocorrem intercalados nos depósitos siliciclásticos e carbonáticos, preenchendo grábens assimétricos profundos, os quais foram formados pela reativação de estruturas pré-cambrianas pertencentes à Província Borborema (Oliveira et al., 2022). Na Bacia Potiguar, três episódios vulcânicos foram identificados e datados pelo método K/Ar, sendo divididos em três formações, do Cretáceo Inferior ao fim do Mioceno (Almeida et al., 1996). O magmatismo Rio Ceará-Mirim, localizado na borda sul da bacia, é o mais antigo (Jurássico-Cretáceo), consistindo em feixes de diques de olivina diabásio E-W, com idades de 120–140 Ma (Almeida et al., 1996; Mizusaki et al., 2002). O magmatismo Serra do Cuó apresenta textura microporfírica, fenocristais de olivina serpentinizados em matriz microcristalina com magnetita, augita e ripas de plagioclásio, consistindo em basaltos de granulometria fina a média (Souza et al., 2003). O magmatismo do

Alinhamento Macau-Queimadas (MQA) é uma atividade intraplaca do Cretáceo Superior ao Mioceno (~90 Ma), com rochas máficas alcalinas (foiditos a traqui-basalto) e subalcalinas (basaltos e andesitos basálticos), ambas enriquecidas em LREE. As rochas alcalinas derivam de fonte astenosférica jovem (idades Nd 0,4–1,1 Ga), enquanto as subalcalinas indicam contribuição do manto litosférico antigo (idades Nd 1,2–2,1 Ga), com taxas de fusão parcial de ~15% e 25–30%, respectivamente (Souza et al., 2025). A interpretação mais recente propõe que o MQA não está associado a plumas mantélicas do tipo hotspot, como anteriormente sugerido, mas sim a um sistema abortado de dorsal mesoceânica que não evoluiu para estágios de rifteamento ou formação oceânica. O alinhamento NNW-SSE das ocorrências vulcânicas, a ausência de progressão temporal clara, o baixo volume de magma e a associação com anomalias geoidais positivas reforçam essa hipótese. Além disso, a reativação de estruturas paleoproterozoicas do embasamento e a presença de zonas de fraqueza litosférica podem ter facilitado a ascensão magmática a partir de células de convecção locais no manto superior (Souza et al., 2025). O presente trabalho, busca, portanto, a partir de descrições petrográficas, além de parâmetros texturais, dados geoquímicos de rocha total e suas correlações com as visitas de campo, caracterizar essas rochas vulcânicas que estão hospedadas em gnaisses paleoproterozoicos. A integração destes dados com informações de química mineral permitirão estimar temperatura e profundidade de colocação de magmas basálticos na costa continental, bem como discutir eventuais atividades eruptivas.

Metodologia

Para a elaboração deste trabalho foram realizadas três etapas: pré-campo, campo e pós-campo. O pré-campo consistiu na revisão e integração de artigos e mapas geológicos existentes sobre a área estudada, seguido da interpretação de mapas geológicos, utilizando imagens de sensores remotos, como o Google Earth Pro, que permitiram realçar relações de contato dos corpos estudados. Ainda durante essa etapa, deu-se início à análise e descrição de quatorze seções delgadas, confeccionadas a partir de amostras coletadas em trabalhos prévios, utilizando microscópio de luz transmitida para identificação da mineralogia, texturas e sequências de cristalização das rochas do estudo. A etapa de campo, realizada no dia 23 de fevereiro de 2024, consistiu no reconhecimento da área e levantamento de pontos, dos quais foram coletadas informações de coordenadas UTM por meio de GPS. Além disso, foram coletadas cerca de 10 amostras, e a descrição dos afloramentos baseou-se em técnicas de petrografia microscópica, observação das relações de contato e estruturas. A aquisição dos dados estruturais foi realizada com o auxílio da bússola Brunton. No pós-campo, terceira e última etapa do trabalho, deu-se continuidade à descrição das seções delgadas o estudo geoquímico detalhado das amostras. Foram realizadas 13 análises de rocha total, incluindo óxidos, elementos-traço e terras raras. Os dados permitiram avaliar a litoquímica, caracterizar a variação de óxidos como SiO₂, MgO e álcalis, e interpretar a evolução magmática por meio de diagramas TAS, normativos CIPW e binários. A análise de elementos-traço e terras raras possibilitou identificar processos de cristalização fracionada, fusão parcial e a afinidade alcalina das rochas estudadas, complementando a caracterização petrográfica e fornecendo suporte para interpretações petrogenéticas.

Resultados e Discussões

Etapa de Campo: A partir da integração dos dados coletados em campo com a interpretação de imagens de sensoriamento remoto, juntamente com as descrições petrográficas de lâminas delgadas, obteve-se como resultado para a área de trabalho um mapa de localização das áreas visitadas, delimitando os corpos de rochas basálticas, como mostra a figura 2. Os corpos vulcânicos objeto de estudo deste trabalho, Cabelo de Negro, Serra Preta de Bodó, Cabugizinho da Arara e Cabugi, estão localizados a sul da Bacia Potiguar, na região entre Lajes/RN e Santana do Matos/RN e apresenta um trend preferencial NNW-SSE. Em campo foi possível observar as relações destes corpos com as encaixantes, visto que os corpos estudados cortam o embasamento. No primeiro afloramento (Rio Salgado em Lajes/RN) foram descritos diques de basalto, com direção 260° Leste-Oeste, pertencentes ao magmatismo Rio Ceará-Mirim, com idade de aproximadamente 132 milhões de anos (Souza et al., 2003). Apresentam borda de resfriamento rápida, com a presença de fraturas mais atuais (figura 4). A rocha do encaixante é um ortognaisse, porém em um certo ponto sua característica distintiva é a divisão do paleossoma, onde nos bandamentos de cor mais escura há a predominância de minerais máficos, são chamados de melanossomas. Enquanto os bandamentos de cor mais clara, onde predominam minerais félsicos, são denominados de leucossomas (figura 3), resultantes da fusão parcial do ortognaisse. O segundo afloramento, localiza-se na região de Santana do Matos, se trata do corpo Cabelo de Negro, sendo ele intrusivo no embasamento na forma de plugue. É caracterizado por suas disjunções colunares verticais ou oblíquas mergulhando de forma centrípeta para o centro do plugue, com idade de 9-7 milhões de anos (figura 5). Petrografia e texturas: 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. (VD110B e VD99B). Augita-diopsídio olivina basaltos são classificadas como vulcânicas de textura microporfirítica, compostos por fenocristais e xenocristais (20%) em meio a matriz (80%) cripto a microcristalina, constituída por ripas de plagioclásio, clinopiroxênio, minerais opacos e vidro intersticial, ocasionalmente orientados segundo orientação do fluxo. A mineralogia dos fenocristais é composta essencialmente de olivina e clinopiroxênio. A olivina (80%) foi reconhecida por ser incolor, de relevo forte e positivo, birrefringência média, biaxial positivo ($2V > 70$ graus) e com padrões de fraturamento característicos. Ocorre tanto como fenocristais (> 1 mm) euédricos/subédricos com feições de embaçamento, como em xenocristais maiores (< 2 mm) com bordas alteradas e corroídas. A alteração é do tipo iddingsita/bowlingita, onde as fraturas são preenchidas por hidróxido de ferro, de cor vermelha/marrom. O clinopiroxênio (augita-diopsídio) compõe 20% desses fenocristais e apresenta cor natural verde pálido, birrefringência moderada e duas clivagens sub ortogonais, observadas em poucas seções, sendo reconhecida pelo ângulo $2V$ de 60 graus. Quando cristalizado em amígdalas, são incolores e crescem da borda para o centro, apresentando

cristais bem formados, euédricos. Em algumas seções aparecem com a textura em peneira em seu núcleo, com inclusões de material criptocristalino. Além da textura microporfirítica, é comum a presença de amígdalas e venulações. As amígdalas, que têm aproximadamente 1 mm, apresentam uma forma arredondada e são compostas principalmente por clinopiroxênio, zeólitas, carbonatos e calcedônia. Além desses minerais, nas venulações, também foi detectada a presença de biotita. Por fim, foi observada uma feição anormal nessas rochas, a presença de um xenólito, de aproximadamente 4 mm, sendo descrito como diabásio, e alguns microxenólitos de peridotito. 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. O nefelina diabásio distinguiu-se devido à maior granulometria dos minerais presentes. Trata-se de uma rocha hipoabissal máfica, mesocrática, holocristalina, apresentando textura ofítica/subofítica. Os minerais essenciais são plagioclásio, clinopiroxênio, olivina, feldspatóide (nefelina), apatita e minerais opacos. O plagioclásio é incolor, apresenta geminação polissintética e ocorre em cristais subédricos tabulares ou em forma de cristais fibrorradiados onde preenche os espaços intergranulares, com tamanhos que variam de 0,2 mm à 5,5 mm. Através do método Michel-Lévy, determinou-se um teor de anortita de 60%, correspondendo a labradorita. O clinopiroxênio apresenta zonação em tons de rosa e ocorre em cristais anédricos/subédricos com tamanho médio de 2,5mm e frequentemente contém inclusões de apatita e opacos. A olivina não apresenta pleocroísmo, ocorrendo como seções incolores e com alterações alaranjadas e amarronzadas ao longo de traços de fratura. 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 2mm. 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. Geoquímica de óxidos, elementos traço e Elementos Terras Raras (ETRs): Na tabela 1 é apresentado um conjunto de 13 análises químicas de rocha total, incluindo óxidos, elementos traços e terras raras. É importante ressaltar que todas as análises de óxidos foram plotadas e comentadas após recalcular os valores para a base livre de LOI (perda ao fogo). A litoquímica de óxidos mostra teores de SiO₂ 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 Na₂O/K₂O 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 9 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. As setas indicadas como FP (Fusão Parcial) e CF (Cristalização Fracionada) representam trajetórias evolutivas plausíveis para os magmas analisados. A fusão parcial tende a

produzir líquidos enriquecidos em álcalis e sílica, enquanto a cristalização fracionada promove a remoção seletiva de minerais, resultando na diferenciação magmática. Observa-se que a maior parte das amostras localiza-se acima da linha divisória entre as séries alcalina e subalcalina, proposta por Irvine e Baragar (1971), o que reforça o caráter alcalino dessas rochas, conforme descrito por Oliveira et al. (2022). A composição normativa CIPW reflete a subsaturação em sílica dessas rochas. A tabela 2 apresenta a composição percentual de minerais normativos em diferentes amostras de rochas. Os minerais estão listados nas colunas e os valores indicam a quantidade teórica de cada mineral presente com base na composição química da rocha, sendo úteis para a classificação e interpretação petrogenética das amostras. Em diagramas binários normativos, como (Nefelina + Leucita) vs. Olivina e Nefelina vs. Albita (Le Bas, 1989) (Figuras 10A e 10B), apropriados para a classificação de rochas alcalinas básicas e ultrabásicas, as amostras distribuem-se predominantemente nos campos de basanitos, melaneferinitos e nefelinitos, com ocorrências secundárias de tefritos e basaltos alcalinos olivínicos. No diagrama tetraédrico Nefelina-Diopsídio-Quartzo-Olivina, proposto por Yoder e Tilley (1962), as amostras se posicionam majoritariamente no volume delimitado por Nefelina-Diopsídio-Plagioclásio-Olivina, o que reforça a afinidade alcalina dos magmas analisados. Para comparação, basaltos toleíticos tendem a plotar no campo Diopsídio-Plagioclásio-Olivina-Hiperstênio (Figura 10C). A variação de óxidos foi comparada com a variação de MgO, como mostram os diagramas da Figura 11. 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 12) 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. No que se refere aos elementos terras raras (ETRs), dois principais foram comparados com a variação de MgO. O Íterbio (Yb) é um ETR pesado e apresenta uma tendência negativa em relação ao MgO, já o Lantânio (La) é um ETR leve e é mais incompatível, tendendo a se concentrar no líquido magmático (figura 13). A relação positiva entre MgO e La pode indicar que o La está presente em altas concentrações em magmas primários e diminui com a evolução magmática. Discussões: A variação na composição de elementos traço do vulcanismo básico a ultrabásico registrado nos basaltos miocênicos do Nordeste do Brasil permite investigar as características da fonte mantélica e os processos magmáticos envolvidos na evolução dos basaltos alcalinos e basanitos intracontinentais. Com base em diagramas de classificação propostos por Le Bas et al. (1986) e Le Bas (1989), as rochas analisadas foram agrupadas em dois conjuntos distintos: • basanitos, melaneferinitos e nefelinitos; • olivina basaltos alcalinos e tefritos. As rochas estudadas são predominantemente basálticas, com textura microporfírica, caracterizada pela presença de microfenocristais imersos em matriz cripto a microcristalina, com textura interstal marcada por vidro intersticial. Os microfenocristais observados correspondem, em sua maioria, a olivina e clinopiroxênio, os quais representam fases de cristalização precoce ao longo da evolução do magma. Em amostras subordinadas, com granulação

relativamente mais grossa e textura típica de diabásio, também foram identificados microfenocristais de nefelina, apatita e plagioclásio, indicando um grau mais avançado de diferenciação. Essas variações texturais sugerem um controle magmático dominado por cristalização fracionada, sendo que as rochas de textura mais fina representam estágios mais primitivos, enquanto as mais grossas refletem produtos mais evoluídos. A composição química das amostras analisadas confirma a natureza alcalina e subsaturada em sílica dos magmas. Os diagramas normativos (Figura 10), elaborados com base nos critérios de Le Bas (1989) e Yoder & Tilley (1962), indicam a predominância de basanitos, melaneferinitos e nefelinitos. Destaca-se, nesse contexto, o corpo Cabelo de Negro, cuja mineralogia normativa revela mais de 10% de olivina, ausência de quartzo e presença significativa de nefelina, características típicas de magmas basaníticos. Essa composição sugere uma origem relacionada a fontes mantélicas enriquecidas e pobres em sílica, provavelmente derivadas de lherzolitos contendo flogopita e/ou anfíbólio residual, conforme proposto por Oliveira et al. (2022). Do ponto de vista geoquímico, as relações entre MgO e outros óxidos maiores reforçam o papel da cristalização fracionada na evolução magmática. Observa-se correlação negativa de Al_2O_3 e TiO_2 com MgO, refletindo o fracionamento de fases como clinopiroxênio e espinélio. Por outro lado, os elementos incompatíveis, como os álcalis (Na_2O e K_2O) e o P_2O_5 , demonstram tendência de enriquecimento nos líquidos mais diferenciados, padrão típico de magmas alcalinos. Esses dados são coerentes com os aspectos petrográficos e confirmam um processo evolutivo controlado pela cristalização fracionada de olivina e clinopiroxênio.

Conclusão

O estudo realizado entre os municípios de Lajes e Santana do Matos (RN) permitiu caracterizar de forma detalhada os aspectos petrográficos e geoquímicos do vulcanismo miocênico representado por corpos basálticos do Alinhamento Macau-Queimadas. Os resultados obtidos evidenciam que essas rochas são predominantemente basaltos alcalinos, mais precisamente, basanitos, com textura microporfirítica e mineralogia dominada por olivina e clinopiroxênio, imersos em matriz cripto a microcristalina com textura intersetal. As análises geoquímicas confirmam o caráter alcalino e subsaturado em sílica dessas rochas, com baixa concentração de SiO_2 , teores moderados a elevados de MgO e álcalis totais entre 3,4% e 7,5%. Diagramas TAS e normativos posicionam as amostras nos campos dos basanitos, melaneferinitos e nefelinitos, corroborando a origem em fontes mantélicas enriquecidas. As variações químicas observadas, em especial nas relações entre MgO e elementos maiores e traço, apontam para um processo evolutivo controlado por cristalização fracionada de fases máficas. A integração dos dados de campo, petrográficos e geoquímicos permitiu reconstruir parcialmente a história geológica do corpo Cabelo de Negro e outros afloramentos associados, contribuindo para o entendimento do magmatismo intraplaca do Mioceno no interior da Bacia Potiguar. A identificação de estruturas como disjunções colunares e venulações, somada à presença de xenólitos, reforça o potencial dessas rochas para estudos adicionais em química mineral e processos de colocação vulcânica/subvulcânica.

Referências

Almeida, Fernando Flávio Marques; Carneiro, Celso Dal Ré; Mizusaki, Ana Maria Pimentel. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. *Brazilian Journal of Geology*, v. 26, n. 3, p. 125-138, 1996. Dantas, Elton Luiz et al. 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, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.08.006>. Dantas, Elton L. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2003.11.002>. DNIT. Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes. Downloads. 2023. Disponível em: <https://servicos.dnit.gov.br/vgeo/>. Acesso em: 10 de maio de 2024. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Geociências. Downloads. 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/downloads-estatisticas.html>. Acesso em: 10 de maio de 2024. Irvine, T. N. J., Baragar, W. R. A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8(5), 523-548. <https://doi.org/10.1139/e71-055>. Le Bas, M. J. (1989). Nephelinitic and basanitic rocks. *Journal of Petrology*, 30(5), 1299-1312. <https://doi.org/10.1093/petrology/30.5.1299>. Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27(3), 745-750. <https://doi.org/10.1093/petrology/27.3.745>. Mizusaki, A. M. P. et al. Mesozoic and Cenozoic igneous activity and its tectonic control in northeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 15, n. 2, p. 183-198, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(02\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(02)00014-7). Nascimento, Marcos Antonio Leite; Galindo, Antonio Carlos; Medeiros, Vladimir Cruz. Suítes magmáticas Ediacaranas a Cambrianas no domínio Rio Grande do Norte, extremo nordeste da Província Borborema (NE do Brasil): Conhecimento atual. *Revista Sul-Americana de Ciências da Terra*, v. 58, p. 281-299, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.09.008>. Oliveira, Joyce Lorena; SOUZA, Zorano Sergio de; Vilalva, Frederico Castro Jobim. Geologia e geoquímica do vulcanismo miocênico da região de Serra Preta, Pedro Avelino/RN, NE do Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, São Paulo, Brasil, v. 22, n. 2, p. 59–86, 2022. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v22-189476>. Pessoa Neto, O. C., Soares, U. M., Silva, J. G. F., Roesner, E. H., Flovencio, C. P., Souza, C. A. V. (2007). Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), 357-369. Sial, Alcides Nóbrega. Associação de basaltos álcali-olivina do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 1, pag. 1-14, 1976. Souza, Zorano Sérgio et al. Generation of continental crust in the northern part of the Borborema Province, northeastern Brazil, from Archaean to Neoproterozoic. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 68, p. 68-96, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.10.006> Souza, Zorano Sergio et al. The tectonic evolution of Cenozoic extensional basins, northeast Brazil: Geochronological constraints from continental basalt $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 48, p. 159-172, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.09.008>. Souza, Zorano Sergio et al. Magmatismo cálcio-alcálico na transição arqueano-proterozoica: o embasamento do complexo caicó (NE Brasil). *Journal of Petrology*, v. 48, n. 11, p. 2149-2185, 2007. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egm055>. Souza, Z. S. et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Mesozoic and Cenozoic magmatism in NE Brazil. In: *Symposium on Isotope Geology*. 2003. Van Schmus, William Randall et al. The Seridó Group of NE

Brazil, a late Neoproterozoic pre-to syn-collisional basin in West Gondwana: insights from SHRIMP U–Pb detrital zircon ages and Sm–Nd crustal residence (TDM) ages. *Precambrian Research*, v. 127, n. 4, p. 287-327, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00197-9). Wilson, Marjorie (Ed.). *Petrogênese ígnea*. Dordrecht: Springer Holanda, 1989. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6788-4>. Yoder, H. S. J., Tilley, C. E. (1962). Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *Journal of Petrology*, 3(3), 342-532. <https://doi.org/10.1093/ petrology/3.3.342>.

Anexos



Figura 1: contexto geológico compilado de Oliveira et al. (2022), evidenciando os locais de estudo deste trabalho: A, B, C e D.



Figura 2: mapa de localização da área de estudo. Afloramentos visitados sinalizados por estrela preta. Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE): <https://www.ibge.gov.br/geociencias/downloads-geociencias.html>, Ocean Basemap e do Depart



Figura 3: processo de anatexia, onde ocorre a migmatização do gnaiss do Complexo Caicó. A figura destaca melanossoma (partes mais escuras) e o leucossoma (porções leucocráticas). Ilustração horizontal com norte indicado pela escala no centro da foto.



Figura 4: contato do gnaiss (mais claro) com dique de basalto do magmatismo Rio Ceará-Mirim (preto) de direção Leste-Oeste e cinemática dextrógiра. (A) Foto de afloramento em plano horizontal. (B) Esboço de (A).



Figura 5: (a) disjunções colunares perfeitas com corte de geometrias pentagonal e hexagonal. (b) ao fundo observa-se parte elevada composta de granito Ediacarano encaixado em gnaiss paleoproterozoico do Complexo Caicó (parte mais arrasada).



Figura 6: textura dos basaltos estudados. a) a seta vermelha indica a presença de venulações com microcristais de apatita acicular e zeólitas. b) fraturas da olivina preenchidas por óxido de ferro. c) zonação no clinopiroxênio. d) fenocristal de clinopir



Figura 7: a) clinopiroxênio (augita-diopsídio) apresentando textura em peneira (“inclusões” de vidro). b) amígdala preenchida por olivina, clinopiroxênio e vidro intersticial. c) e d) augita-diopisídio olivina basalto em matriz microcristalina. e) xenólit



Figura 8: aspecto geral do nefelina diabásio médio, apresentando cristais de nefelina, cpx, opacos, apatita e olivina à nicóis cruzados e paralelos.



Tabela 1. 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 ocorrências de Cabugi, Serra Preta de Pedro Avelino, Cabelo de Negro, Cabugi



Tabela 2 - Tabela de minerais normativos.



Figura 9: 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 10: 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 e Tilley, 1962) para classificação de séries basálticas: basanitos, melaneferinitos



Figura 11: Diagramas binários para óxidos versus MgO em %peso. Distribuição das amostras do vulcanismo miocênico que incluem alguns corpos basálticos cenozoicos: Pico do Cabugi, Serra Preta de Pedro Avelino, Cabelo de Negro, Cabugizinho da Arara e Carcara



Figura 12: Diagramas binários para principais elementos traço versus MgO em %peso.



Figura 13: Diagramas de dispersão dos elementos terras raras Yb (itérbio) e La (lantânio) em função do teor de MgO (% peso) nas amostras das rochas estudadas.

CÓDIGO: ET1221

AUTOR: MARINA VITORIA DE LIMA TORRES

ORIENTADOR: EDGARD DE FARIA CORREA

TÍTULO: Rota Fácil - percurso acessível colaborativo

Resumo

O trabalho “Rota Fácil - percurso acessível colaborativo”, desenvolvido no âmbito do projeto de pesquisa PIB21521-2023, denominado “Tecnologia da informação no apoio à inclusão, à acessibilidade e à qualidade de vida”, sob orientação do professor Edgard de Faria Corrêa, teve como objetivo principal desenvolver uma solução computacional colaborativa que, com auxílio da comunidade, gera alertas de acessibilidade ou falta de acessibilidade em pontos no mapa do Campus Central da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

O sistema foi implementado e encontra-se em sua versão inicial, permitindo o cadastro, validação e visualização de ocorrências de acessibilidade em mapa interativo, além de funcionalidades de autenticação e gestão de usuários. Ao fim do projeto, pretende-se disponibilizar uma solução validada à comunidade universitária, que seja acessível através da Internet, promovendo um ambiente mais inclusivo e acessível na UFRN.

Palavras-chave: acessibilidade; inclusão; mapeamento colaborativo; percurso acessível.

TITLE: Rota Fácil – Collaborative Accessible Route

Abstract

The project “Rota Fácil – Collaborative Accessible Route”, developed in the scope of the research project PIB21521-2023, entitled “Information Technology in Support of Inclusion, Accessibility, and Quality of Life”, under the supervision of Professor Edgard de Faria Corrêa, had as its main objective the development of a collaborative computational solution with the help of the community. This solution generates alerts about accessibility or lack thereof at specific points on the map of the Central Campus of the Federal University of Rio Grande do Norte.

The system was implemented and is currently in its initial version, allowing the registration, validation, and visualization of accessibility occurrences on an interactive map, in addition to the user authentication and management features. By the end of the project, the goal is to provide the university community with a validated solution accessible on the internet that promotes a more inclusive and accessible environment at UFRN.

Keywords: accessibility; inclusion; collaborative mapping; accessible route.

Introdução

Este trabalho foi desenvolvido, sob a orientação do professor Edgard de Faria Correa, enquanto bolsista da Universidade do Rio Grande do Norte (UFRN).

A acessibilidade, conforme definida pela Lei nº 13.146, de 6 de julho de 2015, refere-se às condições necessárias para que pessoas com deficiência ou mobilidade reduzida possam utilizar diversos ambientes e serviços com segurança e autonomia. Isso abrange espaços físicos (como edificações e equipamentos urbanos), serviços de transporte, informação e comunicação, bem como suas tecnologias. A acessibilidade aplica-se tanto a instalações e serviços públicos quanto a espaços privados de uso coletivo, em áreas urbanas e rurais. Assim, garante-se a plena participação e inclusão dessas pessoas em todos os aspectos da vida social [1].

Para a inclusão social de pessoas com deficiência (PcD), é crucial dar atenção à acessibilidade urbana. Uma pessoa cadeirante, por exemplo, precisa de rampas para acessar prédios e boa iluminação para identificar obstáculos no caminho.

Visando promover maior inclusão e acessibilidade física no Campus Central da UFRN, este trabalho propõe um sistema que, com a ajuda dos usuários, identifique barreiras arquitetônicas em percursos dentro deste campus. Para isso, idealizou-se um fluxo onde o usuário cadastra ocorrências, que serão validadas por um responsável da instituição na área de infraestrutura, de inclusão e acessibilidade e/ou da administração da área em questão. Após a validação, essas informações se tornaram visíveis no sistema para todos os usuários.

Metodologia

Neste tópico, são discutidos os métodos utilizados para desenvolver o trabalho e as ferramentas aplicadas na criação de um sistema que informa sobre barreiras arquitetônicas existentes em percursos dentro do Campus Central da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Na construção do sistema "Rota Fácil" foi utilizado o GitLab [2], uma plataforma que permite a hospedagem, documentação e compartilhamento de códigos e projetos entre programadores; o Visual Studio Code [3], um editor de código aberto desenvolvido pela Microsoft; o Next.js [4], um framework React que permite a criação de aplicações web rápidas e otimizadas; e o Figma [5], uma ferramenta de design colaborativo baseada na nuvem, que possibilita a criação, prototipagem e compartilhamento de interfaces de usuário em tempo real; o IntelliJ IDEA [6], um ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) da JetBrains, voltado para programação em Java e outras linguagens; Java Spring Boot [7], um framework de aplicações Java, oferecendo configuração automática e estrutura; e o MySQL [8], um sistema de gerenciamento de banco de dados relacional (SGBD) de código aberto, usado para armazenar, organizar e consultar dados.

Na etapa anterior do projeto foram levantados os seguintes requisitos funcionais e requisitos não funcionais necessários na construção da solução:

Requisitos Funcionais:

- (RF01) Cadastro de usuário: O sistema deve oferecer uma tela para o cadastro de novos usuários.
- (RF02) Autenticação de usuários: O sistema deve fornecer um mecanismo para autenticação de usuários já cadastrados, sem necessidade de intervenção de usuários autorizados.
- (RF03) Cadastramento de locais: O sistema deve disponibilizar uma tela para cadastro de locais por usuários autenticados.
- (RF04) Cadastro e alteração de "tipo de barreira": O sistema deve permitir e fornecer uma tela para a criação e edição das informações sobre necessidades específicas pelos usuários autorizados.
- (RF05) Validação de locais: Os usuários autorizados devem poder validar as informações sobre acessibilidade cadastradas nos locais.
- (RF06) Geolocalização de locais cadastrados e validados: O sistema deve oferecer uma tela pública com um mapa contendo todas as ocorrências de acessibilidade cadastradas que tenham sido validadas.
- (RF07) Autenticação de usuário automática: autenticação de usuário sem interferência do validador.

Requisitos Não Funcionais:

- (RNF01) Interface simplificada: Uma interface simples e intuitiva com navegação clara e conteúdo direto.
- (RNF02) Interface com design acessível, seguindo normas previstas no suporte à acessibilidade em sistemas digitais.
- (RNF03) Interface com design responsivo, permitindo a visualização adequada em qualquer tipo de tela (dispositivos móveis, computadores, etc.)
- (RNF04) Compatibilidade com os navegadores mais usados.

Na versão atual do projeto, os requisitos funcionais RF01, RF02, RF03, RF05 e RF07 foram implementados com sucesso. Quanto aos requisitos RF04 e RF06, estão em processo de validação e ajustes para sua plena implementação. Já dos requisitos não funcionais, responsividade e compatibilidade com navegadores foram atendidos, enquanto acessibilidade digital está em desenvolvimento e validação.

Resultados e Discussões

Na construção do Rota Fácil, buscou-se garantir que o fluxo de navegação fosse intuitivo e que todas as funcionalidades fossem facilmente acessíveis para os diferentes perfis de usuários. O portal foi estruturado com base em três tipos de usuários: comuns, validadores e administradores.

Estrutura do Rota Fácil

O Rota Fácil foi estruturado para permitir o acesso aos diferentes tipos de usuários (comum, validador, administrador) de acordo com as suas atribuições/permisões.

Tipos de Usuários do Sistema

O sistema Rota Fácil foi desenvolvido para atender três perfis distintos de usuários, cada um com permissões e responsabilidades específicas:

- Usuário Comum: pode cadastrar novas ocorrências de acessibilidade e visualizar as ocorrências já validadas no mapa.
- Validador: possui todas as permissões do usuário comum e, adicionalmente, pode validar ou invalidar ocorrências cadastradas.
- Administrador: além das permissões do validador, pode gerenciar usuários do sistema e administrar os tipos de necessidades específicas.

Telas do Sistema

O portal foi projetado com diferentes telas, estruturadas de acordo com o nível de acesso de cada perfil de usuário.

Telas para Usuários Não Autenticados

- Tela de Cadastro de Usuário: permite o registro de novos usuários no sistema (Figura 1 e 2).
- Tela de Login: possibilita a autenticação para acesso às funcionalidades restritas (Figura 3).
- Tela de Recuperação de Senha: oferece um mecanismo de recuperação de acesso em caso de esquecimento da senha (Figura 4 a 6).
- Tela do Mapa (pública): Exibe o mapa com todas as ocorrências já validadas, visível para qualquer usuário, sem necessidade de autenticação (Figura 7). A fim de transmitir claramente a situação de acessibilidade de um local, o sistema utiliza um sistema de cores para os marcadores (pins) no mapa, definido pela seguinte lógica:
 - Pin VERDE : Indica que o local é totalmente acessível. Não há barreiras para esse ponto e ele é classificado como "ACESSÍVEL".
 - Pin LARANJA: Indica que o local possui acessibilidade parcial. Esta cor é atribuída em duas situações:
 1. O local possui pelo menos uma barreira classificada como "ACESSÍVEL" (não há barreiras para aquele tipo de acessibilidade), mas também possui barreiras classificadas como "PARCIAL" ou "INACESSÍVEL" (há barreiras em outros tipos de acessibilidade).
 2. Todas as barreiras do local são classificadas como "PARCIAL".
 - Pin VERMELHO: Indica que o local é inacessível. Esta cor é atribuída em duas situações:
 1. O local possui barreiras "PARCIAL" e "INACESSÍVEL", mas nenhuma barreira classificada como "ACESSÍVEL".
 2. Todas as barreiras cadastradas para o ponto foram classificadas como "INACESSÍVEL".

- Pin CINZA : Indica que não há informações suficientes ou ocorreu um erro inesperado na classificação das barreiras daquela ocorrência.
- Tela de início (pública): exibe breve apresentação do rota fácil (Figura 8).

Telas para Usuários Autenticados

Além das telas acessíveis a usuários não autenticados, aqueles que efetuam login têm acesso a funcionalidades adicionais:

- Tela do Mapa (autenticado): apresenta as ocorrências validadas e também destaca as ocorrências cadastradas pelo próprio usuário (Figura 9 e 10).
- Tela de Cadastro de Ocorrências: permite o registro de novas ocorrências de acessibilidade (Figura 11).
- Tela de Ocorrências Cadastradas: lista todas as ocorrências registradas pelo usuário autenticado (Figura 12 e 13).
- Tela de Edição de Ocorrências Pendentes: possibilita a edição das ocorrências ainda não validadas (Figura 14).
- Tela de Visualização de Ocorrências: permite consultar detalhadamente ocorrências já validadas ou corrigidas (Figura 15).
- Tela de Correção de Ocorrências: utilizada para corrigir ocorrências que tenham sido invalidadas durante o processo de validação (Figura 16).

Telas para Validadores

Usuários com perfil de validador, além das telas já citadas, têm acesso a funcionalidades específicas de análise e gestão de ocorrências:

- Tela de Lista de Ocorrências Pendentes: apresenta todas as ocorrências que aguardam validação (Figura 17).
- Tela de Validação de Ocorrências: ambiente no qual o validador avalia e decide se uma ocorrência será publicada ou invalidada (Figura 18).
- Tela de Histórico de Ocorrências: disponibiliza um histórico completo das ocorrências cadastradas, incluindo publicadas, corrigidas e invalidadas, com opções de busca, filtragem e visualização detalhada (Figuras 19 a 25).

Telas para Administradores

Usuários com perfil de administrador dispõem de todas as funcionalidades anteriores, acrescidas de ferramentas de gestão do sistema:

- Tela de Lista de Usuários: exibe todos os usuários cadastrados, com mecanismos de busca e listagem (Figuras 26 a 28).
- Tela de Edição de Permissões: possibilita alterar o nível de acesso de usuários, promovendo-os a validador ou administrador conforme necessário (Figura 29).

Ferramentas de Acessibilidade

Com foco em acessibilidade, o Rota Fácil está sendo desenvolvido com diversas funcionalidades para garantir a usabilidade para pessoas com deficiência. Entre os recursos planejados está a inclusão de um botão de “Alto Contraste”, localizado na barra de navegação, que permite ajustar o contraste da página em diferentes combinações de cores, facilitando a leitura e a navegação de pessoas com deficiência visual.

Além disso, está prevista a integração com o VLibras, ferramenta que promove acessibilidade para pessoas com deficiência auditiva. O sistema também será testado com o NVDA (NonVisual Desktop Access), leitor de tela gratuito e de código aberto, a fim de assegurar uma experiência completa e inclusiva para usuários cegos ou com baixa visão.

Conclusão

O sistema Rota Fácil encontra-se em uma versão funcional, atendendo aos requisitos principais: cadastro e autenticação de usuários, registro de ocorrências, validação por perfis específicos e visualização de ocorrências

validadas em mapa interativo. Além disso, contempla mecanismos de administração de usuários.

Apesar de as funcionalidades centrais estarem implementadas, os recursos específicos de acessibilidade digital ainda não foram totalmente desenvolvidos e validados. A continuidade do projeto prevê a inclusão desses mecanismos para garantir maior usabilidade para pessoas com deficiência visual e auditiva. Em seguida, será realizada a etapa de validação com usuários com deficiência, assegurando que as soluções atendam às suas necessidades reais.

O sistema já demonstra potencial como ferramenta de apoio à inclusão dentro da UFRN, possibilitando um mapeamento colaborativo de barreiras arquitetônicas no campus. Com sua evolução, espera-se contribuir ainda mais para a melhoria da mobilidade e da qualidade de vida da comunidade universitária.

Referências

- [1] BRASIL. LEI No 13.146, DE 6 DE JULHO DE 2015. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2015/lei/l13146.htm>. Acesso em: 18 ago. 2025.
- [2] A plataforma DevSecOps com tecnologia de IA mais abrangente. Disponível em: <<https://about.gitlab.com/pt-br/>>. Acesso em: 20 ago. 2025.
- [3] VISUAL STUDIO CODE. Documentation for Visual Studio Code. Disponível em: <<https://code.visualstudio.com/docs>>. Acesso em: 20 ago. 2025.
- [4] VERCEL. Getting Started | Next.js. Disponível em: <<https://nextjs.org/docs>>. Acesso em: 20 ago. 2025.
- [5] FIGMA. Figma. Disponível em: <<https://help.figma.com/hc/en-us>>. Acesso em: 20 ago. 2025.
- [6] JETBRAINS. IntelliJ IDEA. Disponível em: <<https://www.jetbrains.com/idea/>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

[7] SPRING. Spring Projects. Disponível em: <<https://spring.io/projects/spring-boot>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

[8] ORACLE. MySQL. Disponível em: <<https://www.mysql.com/>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

Anexos



Figura 1: Tela de Cadastro de Usuário



Figura 2: Tela de confirmação de e-mail



Figura 3: Tela de Login



Figura 4: Tela de recuperação de senha



Figura 5: Tela de confirmação de envio de e-mail de recuperação de senha



Figura 6: Tela de Redefinição de Senha



Figura 7: Mapa para usuários não autenticados



Figura 8: Tela de Inicio



Figura 9: Mapa para usuários autenticados



Figura 10: Detalhes de ocorrência visíveis no mapa



Figura 11: Tela de Cadastro de Ocorrência



Figura 12: Tela de Ocorrências cadastradas (vazia)



Figura 13: Tela de Ocorrências cadastradas



Figura 14: Tela de edição de ocorrências pendentes



Figura 15: Tela de visualização de ocorrências que já foram validadas



Figura 16: Tela de correção de ocorrências que forma invalidadas



Figura 17: Tela de Lista de Ocorrências Pendentes



Figura 18: Tela de Validação de Ocorrências



Figura 19: Tela de histórico de ocorrências (Todas)



Figura 20: Tela de histórico de ocorrências (Pendentes)



Figura 21: Tela de histórico de ocorrências (Publicadas)



Figura 22: Tela de histórico de ocorrências (Invalidadas)



Figura 23: Tela de histórico de ocorrências (Corrigidas)



Figura 24: Detalhes da ocorrência na pagina de histórico de ocorrências



Figura 25: Detalhes da ocorrência na pagina de histórico de ocorrências



Figura 26: Tela de Lista de Usuários



Figura 27: Tela de Lista de Usuários com filtro de busca



Figura 28: Tela de Lista de Usuários com filtro de busca



Figura 29: Tela de Edição de Permissões do Usuário

CÓDIGO: ET1226

AUTOR: MONICA BEATRIZ RODRIGUES BRAGA

ORIENTADOR: BRUNO RICARDO DE CARVALHO

TÍTULO: Espectroscopia Raman em poucas camadas de WTe₂

Resumo

Materiais bidimensionais (2D) possuem propriedades físicas e ópticas notáveis, com amplas aplicações. Entre eles, o ditelureto de tungstênio (WTe₂) se destaca por sua estrutura cristalina complexa, que pode se manifestar em três fases distintas. Essa complexidade confere ao material propriedades vibracionais únicas, como o surgimento de diferentes espalhamentos de fônons dependendo da polarização do laser incidente. A espectroscopia Raman é uma técnica eficiente para caracterizar e estudar as propriedades ópticas e eletrônicas de materiais 2D. Neste trabalho, utilizamos essa técnica para investigar o comportamento dos fônons em poucas camadas de WTe₂ sob diferentes comprimentos de onda de laser e temperaturas. O objetivo é compreender como essas variações afetam os modos de vibração do material e se há o surgimento de novos picos de espalhamento. Até o momento, as amostras foram produzidas e os espectros Raman foram coletados com sucesso. A etapa de processamento e análise dos dados espectrais está em andamento.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman;WTe₂;Poucas camadas;Material 2D;Baixa Temperatura

TITLE: Raman spectroscopy on few-layer WTe₂

Abstract

Two-dimensional (2D) materials exhibit notable physical and optical properties with broad applications. Among them, tungsten ditelluride (WTe₂) stands out due to its complex crystal structure, which can appear in three distinct phases. This complexity provides unique properties in the material's vibrational modes, such as the emergence of different phonon scattering patterns depending on the incident laser's polarization. Raman

spectroscopy is an efficient method for both characterizing and studying the optical and electronic properties of these materials. In this work, we use this technique to investigate the behavior of phonons in few layers of WTe₂ with different laser wavelengths and temperatures. Our goal is to understand how these variations might affect the vibrational modes and to observe if new scattering peaks emerge. So far, the samples have been successfully produced and the Raman spectra have been measured. The processing and analysis of the spectral data is currently underway.

Keywords: Raman Spectroscopy; WTe₂; Few-layers; 2D material; Low-Temperature

Introdução

Recentemente, com a descoberta do grafeno [1], uma nova área de estudo emergiu: a dos materiais bidimensionais. Esses materiais, que apresentam espessura atômica, possuem propriedades físicas e ópticas únicas, o que os torna promissores para diversas aplicações, como em sensores [2]. Dentre os materiais bidimensionais (materiais 2D), os dicalcogenetos de metais de transição (em inglês, TMDs - transition metal dichalcogenides) são compostos químicos formados por um átomo de metal de transição (como molibdênio (Mo), tungstênio (W) ou rênio (Re)) e dois átomos calcogênios (telúrio (Te), selênio (Se) ou enxofre (S)), com uma estrutura do tipo MX₂, onde M representa o metal de transição e X calcogênio [3, 4]. As monocamadas de TMDs apresentam uma estrutura cristalina hexagonal quando vistas de cima [5] e podem exibir propriedades semicondutoras, metálicas e magnéticas.

A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Esse grupo é denominado base e ele se repete no espaço para formar a estrutura cristalina. Existem bases de átomos conectadas a cada ponto da rede, sendo cada uma das bases idêntica em composição, arranjo e orientação. A estrutura cristalina é formada pela superposição de uma base sobre cada ponto da rede [6].

Os TMDs possuem estruturas em camadas com uma sequência de empilhamento atômico X-M-X em cada camada [7]. A estrutura se classifica na fase 2H quando os átomos do metal de transição são coordenados por um prisma trigonal de átomos do calcogênio (Figura 1a), e quando uma ca-

mada do calcogênio é deslocada e o metal passa a ser coordenado de maneira octaédrica, a estrutura é classificada na fase 1T ou Td (Figura 1b,c).

O WTe₂ é um TMD semimetálico com estrutura cristalina ortorrômbica e propriedades semimetálicas na fase 1T distorcida. Sua estrutura eletrônica anisotrópica nas direções onde as cadeias de tungstênio estão localizadas [8]. Por essa razão, ele exibe diferentes formas de oscilações ópticas, como a ativação de modos vibracionais a partir de diferentes ângulos de incidência do laser.

Para investigar o comportamento dessas oscilações, utiliza-se a espectroscopia Raman, que consiste em incidir um laser no material para excitar ou relaxar os modos de vibração ópticos. A luz espalhada, que pode ter maior ou menor energia que a luz incidente, permite determinar o comportamento desses modos vibracionais.

Desta forma, este projeto, que é uma continuação de um trabalho anterior, tem como objetivo estudar os espectros Raman de poucas camadas de ditelureto de tungstênio (WTe₂), variando a energia excitação do laser tanto em temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas. O principal foco é compreender a relação entre as propriedades vibracionais do material e as condições de excitação.

Metodologia

Preparação das amostras

As amostras de poucas camadas de WTe₂ foram preparadas utilizando o processo de esfoliação mecânica que consiste em primeiramente descolar um floco grande do cristal semente utilizando uma fita adesiva que deixe baixa quantidade de resíduos e, em seguida, executar repetidas vezes o processo de adesão e descolamento deste floco na mesma fita [5], como mostrado na Figura 2. Como a interação de van der Waals entre as lamelas é fraca em comparação à adesão da fita, a cada passagem os flocos são clivados em novos flocos mais finos, eventualmente levando à obtenção de monocamadas.

Neste processo é importante a aquisição da prática para determinar qual a melhor velocidade com a qual realizar o descolamento, para evitar que as monocamadas se quebrem em flocos muito pequenos, e também definir

um número mínimo de repetições que leve a uma boa quantidade de monocamadas.

Verificado que os flocos estão pequenos o suficiente através da mudança do brilho dos flocos na fita, os flocos presentes na fita são transferidos por contato para substratos de sílica (SiO_2) com espessura de 300 nm sobre silício (Si), como mostrado na Figura 3.

Os substratos são colocados em lâminas com o auxílio de fita dupla face. A lâmina é colocada no microscópio óptico para procurar monocamadas de WTe_2 , com o auxílio do setup do equipamento. Para realizar a procura, é necessário diferenciar os bulks (flocos maiores) das poucas camadas (flocos menores), através do contraste dos flocos no substrato de sílica com silício. O contraste das poucas camadas é semelhante ao do substrato, enquanto os bulks não tem contraste algum com o substrato. A partir dessa diferença, é feito um mapeamento por todo substrato para encontrar as poucas camadas de WTe_2 . Dado a incerteza de ter boas amostras em um único substrato, são produzidos vários e feito o mesmo procedimento.

Dispersão de Fônons

Como dito anteriormente, por conta da sua estrutura cristalina complexa, a monocamada de WTe_2 na sua dispersão de fônons apresenta vários ramos e com vários pontos de simetria, como mostrado na Figura 4.

Por conta disso, o espectro Raman do WTe_2 apresenta várias bandas de espalhamento e uma característica desse material é o fato de que a polarização do laser incidente pode ativar ou desativar alguns modos de vibrações do material, como mostrado na Figura 5.

Podemos observar que alguns fônons, como o primeiro A_1 , que apresenta alta intensidade para a luz não polarizada e a polarizada paralelamente, praticamente some quando o laser tem luz polarizada perpendicularmente, enquanto para o segundo A_1 ocorre o contrário.

Espectroscopia Raman

Quando a luz incide sobre um material, é refletida pela superfície dele e transmitida para o interior do objeto. Contudo, uma parcela da luz que foi transmitida é espalhada em virtude de pequenas variações no meio. O espalhamento pode ser classificado em elástico e inelástico [11].

No espalhamento elástico, não há mudança na frequência da luz após ser espalhada, e o fenômeno é denominado como espalhamento Rayleigh. No espalhamento inelástico, ocorrem mudanças no comprimento de onda da radiação eletromagnética oriundas das interações com os átomos do material. O espalhamento Raman se caracteriza por esta luz espalhada inelasticamente ao interagir com modos de vibrações (fônons) ópticos da rede. Outro tipo de

espalhamento inelástico é o espalhamento Brillouin, que ocorre quando a luz interage com fônons acústicos. [11, 12]

O espectrômetro Raman é o equipamento capaz de realizar medidas de espalhamento Raman e permite a caracterização de materiais usando espectroscopia Raman [3, 5]. Ao incidir o laser na amostra, parte dos fótons emitidos é espalhada pela amostra e parte é refletida pelo material.

O laser emite um feixe de radiação eletromagnética e é focalizado na amostra através de uma lente objetiva. Após a incidência do laser, os fótons que interagiram com o material são refletidos e, depois de passarem pelo filtro, serão encaminhados para uma grade de difração que irá separar os comprimentos de onda que serão enviados ao detector, como mostrado na Figura 6. Com isso, o detector verificará a diferença de energia entre o fóton que interagiu com a amostra e o fóton refletido [11, 5].

Tratamento e análise dos espectros

Para tratar os espectros Raman das amostras de WTe₂ utilizamos o programa Origin e o Fityk e o software Control Five da WITec para tirar os ruídos do espectro, remover o background e fazer o fitting dos picos de Lorentziana presentes no espectro para ter as informações como a localização dos picos, a intensidade, a largura, entre outros.

Resultados e Discussões

Durante o desenvolvimento do projeto, as seguintes etapas foram concluídas:

1. Treinamento e produção das amostras: O processo de esfoliação mecânica foi dominado, permitindo a produção de amostras de poucas camadas de WTe₂.
2. Familiarização com o equipamento: Foi adquirido o conhecimento necessário para operar o espectrômetro Raman, incluindo o uso dos softwares associados para a coleta dos dados.
3. Coleta de dados: Foram coletados os espectros Raman de algumas amostras. A Figura 7 apresenta um exemplo do espectro coletado com o laser de 514 nm.
4. Estudo da literatura: Foi realizada uma pesquisa bibliográfica aprofundada sobre espectroscopia Raman, óptica, materiais bidimensionais e, especificamente, sobre o WTe₂.

As amostras foram preparadas por esfoliação mecânica e transferidas para substratos de silício. A busca por camadas foi realizada em um

microscópio óptico acoplado ao espectrômetro, distinguindo os flocos finos (poucas camadas) pelo seu contraste com o substrato, diferente do contraste dos flocos maiores (bulks).

A coleta dos espectros revelou a presença de picos de espalhamento, cujas intensidades e posições são agora objeto de análise. Como demonstrado na Figura 7, o espectro coletado com o laser de 514 nm resultou em um pico de alta intensidade, o que sugere uma maior dispersão de fônons para esse comprimento de onda específico.

Atualmente, o foco está na etapa de processamento e análise desses dados, utilizando os softwares Python, Fityk e Control Five. O objetivo é remover ruídos, subtrair o background e realizar o ajuste dos picos de Lorentziana para obter informações precisas sobre a localização, intensidade e largura de cada banda vibracional.

Conclusão

As amostras de WTe₂ foram produzidas com sucesso e os espectros Raman foram coletados. Os resultados preliminares, como o espectro obtido com o laser de 514 nm, são promissores e indicam o sucesso da etapa experimental.

As próximas etapas deste trabalho se concentram na análise e interpretação detalhada dos espectros coletados. Isso inclui a comparação dos dados obtidos com diferentes lasers e a análise do comportamento dos modos de vibração do material em função da temperatura. Espera-se que essa análise forneça novos insights sobre as propriedades vibracionais do WTe₂ e contribua para o entendimento de suas características eletrônicas e ópticas.

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] Felipe Menescal Pinto de Medeiros. “Espectroscopia Raman em poucas camadas de MoTe₂”. B.S. thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

[4] Marcus Vinicius Durans Pereira et al. “Efeitos Termo-Elétricos e Magnéticos das Monocamadas TMD 1T'-WTe₂ e 1T'-RuWTe₂ via Simulação Computacional”. In: Revista JRG de Estudos Acadêmicos 7.15 (2024), e151362–e151362.

[5] Kalebe Batista Estevam. “Estudo da produção da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ e acoplamento da sua fotoluminescência em guias de onda de Silício”. PhD thesis. [sn], 2024.

[6] Charles Kittel. Introdução à Física Do Estado Sólido . Grupo Gen-LTC, 2000.

[7] Ning Lu et al. “Atomic and electronic structures of WTe₂ probed by high resolution electron microscopy and ab initio calculations”. In: The Journal of Physical Chemistry C 120.15 (2016), pp. 8364–8369.

[8] Mazhar N Ali et al. “Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂”. In: Nature 514.7521 (2014), pp. 205–208.

[9] E. Torun et al. “Anisotropic electronic, mechanical, and optical properties of monolayer WTe₂”. In: Journal of Applied Physics 119.7 (Feb. 2016). issn: 1089-7550. doi: 10.1063/1.4942162. url: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942162>.

[10] Qingjun Song et al. “The In-Plane Anisotropy of WTe₂ Investigated by Angle-Dependent and Polarized Raman Spectroscopy”. In: Scientific Reports 6.1 (July 2016). issn: 2045-2322. doi: 10.1038/srep29254. url: <http://dx.doi.org/10.1038/srep29254>.

[11] Rayssa Ribeiro Rodrigues. “Propriedades vibracionais e estruturais de fitas de zircônia por espectroscopia Raman”. B.S. thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

[12] ScienceDirect. “Brillouin Scattering”. In: (2024).



Figura 1: Estrutura do WTe₂ nas fases 2H, 1T e Td. Figura retirada de Lu [7].



Figura 2: Processo de esfoliação mecânica (a) usando fita adesiva (b) e o processo de adesão e descolamento da fita para produzir flocos menores.



Figura 3: Processo de transferência dos flocos diretamente para o substrato. Figura retirada de Menescal [3].



Figura 4: Dispersão de Fônons da monocamada de WTe₂ em diferentes caminhos. Figura retirada de Torun [9].



Figura 5: Espectro Raman da monocamada de WTe₂ para diferentes polarizações do laser. Figura retirada de Song [10].



Figure 6: Representação do Espectrômetro Raman. Figura retirada de Estevam [5].

CÓDIGO: ET1240

AUTOR: RUTH DE MORAES BOHRER SANTOS

COAUTOR: RAFAEL DA SILVA FERNANDES

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Avaliação do extrato de biomassa como aditivo de fluidos de perfuração: Influência sobre inchamento de argila

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar o extrato de biomassa proveniente de cascas de laranja, banana, mamão e tangerina como aditivos em fluidos de perfuração, analisando sua influência sobre o inchamento de argila. Para isso, foram aplicados os métodos Foster e CST, que permitiram observar, respectivamente, o comportamento físico de expansão da argila em contato com os extratos e a capacidade eletroquímica dos sistemas formados. Os resultados do método CST indicaram que a casca de tangerina apresentou o maior incremento na Capacidade de Suporte de Tensão (CST), seguida pela banana, sugerindo que compostos fenólicos, polissacarídeos e polifenóis favoreceram a estabilidade do sistema. Já as cascas de laranja e mamão mostraram valores inferiores, atribuídos à presença de açúcares simples, pectinas e óleos essenciais. No método Foster, o controle com água resultou no maior grau de expansão da argila, enquanto o extrato de mamão apresentou destaque entre as biomassas testadas, provavelmente devido à sua composição rica em açúcares redutores e enzimas. Laranja, banana e tangerina mostraram baixa variação volumétrica ao longo do tempo. Conclui-se que os dois métodos se complementam, fornecendo informações físicas e eletroquímicas relevantes. A biomassa de cascas de frutas, especialmente a de tangerina e banana, demonstrou potencial de aplicação como aditivo em fluidos de perfuração, devido à sua capacidade de modificar a interação entre argila e meio aquoso.

Palavras-chave: argila; fluido de perfuração; CST; Método de Foster.

TITLE: Evaluation of biomass extract as drilling fluid additives: influence on clay swelling

Abstract

This study aimed to evaluate biomass extracts from orange, banana, papaya, and tangerine peels as additives in drilling fluids, focusing on their influence on clay swelling. The Foster and CST methods were applied to investigate, respectively, the physical expansion of clay in contact with the extracts and the electrochemical behavior of the resulting systems. The CST method results showed that tangerine peel extract promoted the highest increase in Capillary Suction Time (CST), followed by banana, suggesting that phenolic compounds, polysaccharides, and polyphenols enhanced system stability. In contrast, orange and papaya peels exhibited lower performance, attributed to the presence of simple sugars, pectins, and essential oils. In the Foster method, the control with water resulted in the greatest clay expansion, while papaya extract stood out among the biomasses tested, likely due to its composition rich in reducing sugars and enzymes. Orange, banana, and tangerine extracts showed limited volumetric variation over time. In conclusion, the two methods proved to be complementary, providing both physical and electrochemical insights. Fruit peel biomass, particularly from tangerine and banana, demonstrated potential as an additive in drilling fluids due to its ability to modify the interaction between clay and aqueous media.

Keywords: Clay; Drilling fluid; CST; Foster Method

Introdução

O comportamento de argilas em meios aquosos pode ser desejável ou indesejável, dependendo da aplicação. Em operações de perfuração de poços, esse fenômeno é indesejado, uma vez que a hidratação excessiva das camadas argilosas pode comprometer a estabilidade da formação, provocar colapsos e dificultar a circulação do fluido de perfuração. O processo de inchamento das argilas ocorre principalmente devido à presença de grupos hidrofílicos em sua estrutura cristalina, capazes de interagir com moléculas de água. A capacidade de absorção está diretamente associada à composição mineralógica da argila, à disponibilidade de cátions trocáveis e à intensidade das interações eletrostáticas. Dessa forma, a presença ou ausência de determinadas espécies químicas pode potencializar ou limitar o grau de expansão volumétrica observado.

Nesse contexto, o uso de biomassas tem se destacado como alternativa sustentável para modificar o comportamento de sistemas argilosos. Cascas de frutas, como laranja, banana, mamão e tangerina, são fontes ricas em compostos bioativos incluindo polifenóis, açúcares redutores, pectinas e óleos essenciais que podem interagir com a matriz da argila, alterando sua capacidade de hidratação. O aproveitamento desses resíduos agroindustriais agrega valor a materiais de baixo custo e contribui para o desenvolvimento de soluções ambientalmente mais amigáveis para a indústria do petróleo.

Para avaliar o grau de inchamento da argila e a influência dos extratos de biomassa sobre esse processo, são empregados métodos laboratoriais específicos. O método de Foster permite mensurar a expansão volumétrica da argila em contato com diferentes soluções, fornecendo informações físicas do sistema. Já o CST investiga a resposta

eletroquímica e a capacidade de retenção de água, complementando os dados obtidos pelo Foster.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de extratos de biomassa provenientes de cascas de frutas como aditivos de fluidos de perfuração, analisando sua influência sobre o inchamento da argila por meio dos métodos Foster e CST.

Metodologia

. Métodos

A metodologia empregada neste estudo baseou-se em duas etapas experimentais distintas: o processo Foster, voltado para a avaliação do inchamento de argila em meio aquoso, e o processo CST, utilizado para estudar a interação entre extratos aquosos de cascas de frutas e sistemas eletroquímicos simples. Ambos os procedimentos foram realizados com amostras obtidas a partir das biomassas, previamente submetidas a preparo e padronização. A seguir são detalhadas as etapas do método, desde o tratamento inicial da biomassa até a execução e registro das leituras experimentais.

2.1 Preparação das cascas de frutas

As cascas de frutas foram coletadas, e cortadas em pequenos fragmentos para facilitar a manipulação. Em seguida, as amostras foram submetidas à etapa de hidratação, de forma a permitir a extração de compostos solúveis e a formação de um extrato. Para isso, 100 g de casca fresca de cada fruta foi adicionada a 500 mL de Água Milli-Q em um becker, que foram mantidos em agitação constante por 24 horas. Essa solução foi utilizada como base para os experimentos de Foster (na interação com argila em água) e também no processo CST.

2.2 Processo Foster

O processo Foster foi adotado para avaliar a capacidade de inchamento da argila em meio aquoso, em condições estáticas e após agitação. O procedimento foi conduzido da seguinte maneira:

Em uma proveta de 100 mL devidamente limpa e calibrada, foram adicionados 50 mL de Água Milli-Q.

A essa solução foi incorporada uma massa de 1 g de argila, garantindo dispersão inicial homogênea sem promover agitação mecânica.

A proveta contendo o sistema argila-água foi mantida em repouso absoluto por 24 horas.

Decorrido o tempo de repouso, foi realizada a primeira leitura do volume de inchamento da argila, diretamente pela proveta. Esse valor foi registrado como condição “sem agitação”.

Em seguida, a proveta foi submetida a agitação, promovendo o rompimento de possíveis agregados e maior dispersão das partículas de argila.

Após a etapa de agitação, o sistema retornou à condição de repouso, permanecendo imobilizado por mais 24 horas adicionais.

Após esse período, foi realizada a segunda leitura do volume de inchamento da argila, registrada como condição “com agitação”.

Figura 1 - Modelo de experimento de Foster

2.3 Processo CST

O processo CST teve como objetivo principal investigar a interação de extratos de cascas de frutas com argila e avaliar sua resposta em sistema eletroquímico simplificado. O protocolo foi conduzido da seguinte forma:

2.4 Primeiramente, preparou-se uma suspensão contendo 2,85 g de argila adicionada a 100 mL do extrato aquoso de frutas previamente obtido. Essa suspensão foi homogeneizada em agitador por 5 minutos, garantindo dispersão completa.

2.5 A partir dessa solução, foram coletados 5 mL de extrato que foram cuidadosamente depositados em um papel de filtro posicionado no interior de um cilindro. O papel de filtro atuou como suporte e meio condutor parcial para o extrato.

2.6 Em seguida, foram posicionados dois eletrodos metálicos, fixados simetricamente no interior do cilindro, com distâncias controladas de 0,5 cm e 1 cm da borda do papel de filtro embebido.

Os eletrodos foram conectados a um timer eletrônico programável, responsável por regular os intervalos de aplicação do campo elétrico. Esse sistema permitiu registrar o comportamento dinâmico do extrato sob influência elétrica, em diferentes tempos de exposição.

Figura 2 - Modelo de experimento de CST

Esse procedimento foi repetido para extratos obtidos a partir das quatro cascas analisadas (laranja, banana, mamão e tangerina), permitindo comparação entre os comportamentos eletroquímicos de cada matriz. Os dados obtidos foram organizados em planilhas e submetidos a análises estatísticas básicas comparação entre os valores obtidos para diferentes cascas de frutas.

O processo Foster forneceu informações sobre a interação da argila com água em repouso e após agitação, revelando o impacto da dinâmica coloidal no inchamento do material. O processo CST, por sua vez, explorou a condutividade e as propriedades

eletroquímicas dos extratos de cascas em presença de argila e eletrodos, simulando condições de condução controladas por timer.

Resultados e Discussões

A avaliação da Capacidade de Suporte de Tensão (CST) em sistemas constituídos por argila associada a extratos de biomassa de diferentes cascas de frutas demonstrou variações significativas no comportamento em função do tipo de biomassa utilizada e do tempo de contato (0h, 24h e 48h).

No sistema controle (água e argila), observou-se um crescimento progressivo da CST de 24,2 s no tempo inicial (0h) para 118,6 s em 24h e 333,1 s em 48h. Esse aumento está associado à capacidade natural da argila em promover interações eletrostáticas e retenção de umidade, conferindo estabilidade ao sistema ao longo do tempo. O crescimento contínuo da CST no controle indica que a própria argila possui características de adsorção e reorganização estrutural que se intensificam em função do período de incubação. Esse comportamento se deve ao fato de que, na ausência de moléculas orgânicas, a água penetra livremente nas camadas interlamelares da argila, promovendo a expansão do reticulado cristalino. A presença de cátions hidratados (Na^+ , Ca^{2+}) naturalmente associados à argila favorece ainda mais a dispersão coloidal e a retenção de água.

Em comparação, o sistema com extrato de laranja apresentou comportamento distinto, com valores iniciais de 36,3 s, aumentando para 44,1 s em 24h e atingindo 104,7 s em 48h. Apesar do crescimento ao longo do tempo, os valores finais foram inferiores ao controle com água e argila. Esse resultado sugere que os compostos presentes na casca de laranja, ricos em flavonoides, carotenoides e óleos essenciais, podem interagir com a matriz argilosa de forma a reduzir a capacidade de compactação e organização estrutural do material.

O extrato de banana, por sua vez, apresentou valores mais elevados em todos os tempos, iniciando em 167,6 s, avançando para 264,1 s em 24h e alcançando 276,1 s em 48h. Esse desempenho supera o observado com laranja e mamão, aproximando-se dos resultados do controle. A casca de banana contém elevada quantidade de polifenóis, taninos e açúcares redutores, que podem favorecer a interação com a argila e contribuir para o aumento da viscosidade e compactação do sistema. Além disso, os açúcares redutores favorecem a retenção de água na matriz coloidal, resultando em maior compactação e, portanto, CST mais alto.

O extrato de mamão exibiu comportamento crescente mais modesto, iniciando em 13,7 s e atingindo 56,8 s em 48h. Apesar do aumento, os valores permanecem relativamente baixos em comparação aos demais sistemas. Esse resultado pode estar relacionado à composição da casca de mamão, que contém alta proporção de açúcares simples e menor teor de compostos fenólicos em relação às demais frutas avaliadas. Essa resposta química pode ser explicada pela abundância de açúcares simples e enzimas (como papaína), que favorecem a penetração de água e a mobilidade iônica, aumentando o

inchamento da argila. No entanto, devido à baixa concentração de compostos fenólicos e polissacarídeos estruturais, não ocorre estabilização efetiva da rede coloidal, o que justifica os baixos valores de CST.

O extrato de tangerina destacou-se de forma expressiva em relação a todos os demais sistemas, alcançando 125,9 s no tempo inicial, seguido de um aumento abrupto para 770,5 s em 24h e 828,9 s em 48h. Esse comportamento sugere forte sinergia entre os compostos bioativos da tangerina e a matriz argilosa. A expressiva elevação da CST ao longo do tempo sugere que a presença de polissacarídeos e compostos fenólicos favorece a formação de uma rede tridimensional estável, aumentando a resistência mecânica do sistema. Além disso, os compostos fenólicos ácidos contribuem para neutralizar cargas superficiais da argila, promovendo maior compactação e menor mobilidade das partículas. Isso justifica o crescimento abrupto e elevado da CST ao longo do tempo.

De modo geral, a análise comparativa evidencia que a incorporação de extratos de biomassa de cascas de frutas modifica significativamente o desempenho do sistema argiloso. Entre os materiais testados, a tangerina apresentou maior potencial de incremento da CST, seguida pela banana, enquanto laranja e mamão resultaram em valores mais baixos. O controle com água e argila manteve desempenho intermediário, indicando que a presença de determinados compostos bioativos pode tanto potencializar quanto inibir a eficiência do sistema.

No gráfico de Foster, apresenta os volumes observados (mL) ao longo de 0h, 24h e 48h para diferentes tratamentos: extrato de laranja, banana, tangerina, mamão e água, todos em proporção de 50 mL para 1 g de argila.

No Tempo inicial (0h), os valores foram relativamente baixos e próximos entre si, variando de 5 a 10 mL, indicando que a interação inicial entre os extratos e a argila foi limitada. O maior valor foi observado para o tratamento com extrato de mamão (10 mL), enquanto os menores foram para laranja e banana (5 mL cada). Após 24h, houve um aumento gradual em todos os tratamentos, com destaque para a solução de água (20 mL) e o extrato de mamão (18 mL), que apresentaram os maiores volumes, enquanto os demais permaneceram em valores próximos entre 7 a 9 mL. Após 48h, os valores se intensificaram consideravelmente nos tratamentos com água (37 mL) e mamão (29 mL), indicando forte interação da argila com esses meios. Em contrapartida, os extratos de laranja (7 mL), banana (9 mL) e tangerina (10 mL) permaneceram praticamente estáveis, sem aumento expressivo em relação às 24h.

O tratamento com água apresentou os maiores valores ao longo do tempo, atingindo 37 mL em 48h. Isso sugere que a ausência de compostos orgânicos favoreceu maior absorção e expansão da argila, pois não houve interferência de moléculas que poderiam competir com a água pela interação com a matriz argilosa. O extrato de mamão se destacou entre os extratos, alcançando 29 mL em 48h, o que indica que seus compostos solúveis favoreceram a interação com a argila. Essa resposta pode estar associada à presença de açúcares redutores, enzimas e compostos fenólicos característicos do mamão, que podem facilitar a mobilidade iônica e a troca na estrutura da argila. Os extratos de laranja, banana e tangerina apresentaram comportamento limitado, com volumes finais entre 7 e 10 mL. A baixa variação ao longo do tempo pode estar

relacionada à presença de substâncias que dificultam a difusão iônica ou até bloqueiam sítios de troca da argila, como fibras, pectinas e óleos essenciais. No caso dos cítricos (laranja e tangerina), a acidez elevada pode ter promovido interações que reduziram a disponibilidade de cátions para a expansão. Já o extrato de mamão apresentou potencial semelhante ao controle, evidenciando ser promissor no uso como biomassa em estudos de adsorção ou complexação.

Conclusão

Os experimentos conduzidos pelos métodos CST e Foster evidenciaram a relevância da composição bioquímica das cascas de frutas na interação com a matriz argilosa e no comportamento eletroquímico do sistema. O método CST destacou-se por demonstrar que a presença de extratos de biomassa modifica substancialmente a Capacidade de Suporte de Tensão, com resultados expressivos para a casca de tangerina, que apresentou o maior incremento, seguida pela banana, confirmando o papel de polissacarídeos, polifenóis e compostos fenólicos no aumento da estabilidade estrutural. Em contrapartida, as cascas de laranja e mamão exibiram desempenhos inferiores, refletindo a influência de açúcares simples, pectinas e óleos essenciais na limitação da interação com a argila.

Já o método Foster permitiu avaliar o comportamento de inchamento da argila em contato com diferentes extratos, revelando que o controle (água) promoveu maior expansão, enquanto o mamão apresentou destaque entre as biomassas testadas. Esse resultado sugere que compostos solúveis presentes no mamão favorecem a mobilidade iônica e a troca na estrutura argilosa, ao passo que laranja, banana e tangerina apresentaram menores variações volumétricas ao longo do tempo.

De forma integrada, os dois métodos mostraram-se complementares: enquanto o Foster forneceu informações sobre a interação física e a dinâmica de hidratação da argila, o CST explorou o potencial eletroquímico e de compactação dos sistemas. Assim, pode-se concluir que o uso combinado desses experimentos oferece uma visão abrangente sobre o comportamento da biomassa de cascas de frutas em contato com argilas, reforçando seu potencial de aplicação em estudos.

Referências

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S.; MAGALHÃES, R. R.; SOUSA, R. P. F. Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. HOLOS, Ano 34, v. 04, 2018.

VIDAL, Emanuella Layne Ferreira. Avaliação do comportamento de argila ativada na presença de água destilada, soluções salinas e inibidores de hidratação catiônicos. 2009.

95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2009.

Anexos



figura 4 - Figura de comparação dos resultados de Foster



Figura 2 - Modelo de experimento de CST



Figura 1 - Modelo de experimento de Foster



Figura 3 - Figura de comparação dos resultados de CST

CÓDIGO: ET1247

AUTOR: AISHA VICTÓRIA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Adsorção e Fotodegradação do Cloridrato de Tetraciclina Utilizando Bentonita: Avaliação Cinética e de Equilíbrio

Resumo

A bentonita (BN) é um argilomineral amplamente utilizado em aplicações industriais devido à sua capacidade de inchamento e elevada afinidade por diversas moléculas. Seu uso como adsorvente na remoção de contaminantes, como o cloridrato de tetraciclina (TC), em meio aquoso, destaca-se por ser eficiente, atóxico e de baixo custo. Neste estudo, foram avaliadas a BN e modificada (BA1), utilizando técnicas de caracterização como fluorescência e difração de raios X (FRX e DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análises térmicas (TG/DTG). A análise de adsorção/dessorção de N₂ indicou mesoporosidade, com área superficial superior a 165 m²·g⁻¹ para a BA1. As concentrações do fármaco foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9999$) descreveu adequadamente os dados experimentais. A isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9873$) revelou uma capacidade máxima de adsorção de 40,98 mg·g⁻¹ para a BA1, com eficiências de remoção superiores a 99% (BA1), em apenas 30 minutos, utilizando 0,3 g de adsorvente e concentração inicial de 500 mg·L⁻¹. Após a etapa de adsorção, o sobrenadante foi submetido à fotodegradação. A combinação dos processos mostrou-se eficiente e sustentável, consolidando a bentonita como um material promissor para o tratamento de águas contaminadas com fármacos.

Palavras-chave: Bentonita. Adsorção. Contaminantes. Tetraciclina. Fotodegradação.

TITLE: Adsorption and Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride Using Bentonite: Kinetic and Equilibrium Evaluation

Abstract

Bentonite (BN) is a clay mineral widely used in industrial applications due to its swelling capacity and high affinity for various molecules. Its use as an adsorbent for the removal of contaminants, such as tetracycline hydrochloride (TC), in aqueous media

stands out for being efficient, non-toxic, and low-cost. In this study, both natural BN and acid-modified BN (BA1) were evaluated using characterization techniques including X-ray fluorescence and diffraction (XRF and XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and thermal analyses (TG/DTG). N₂ adsorption/desorption analysis indicated mesoporosity, with a surface area exceeding 165 m²·g⁻¹ for BA1. Drug concentrations were determined by UV-Vis spectrophotometry. The pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.9999$) adequately described the experimental data. The Freundlich isotherm ($R^2 = 0.9873$) revealed a maximum adsorption capacity of 40.98 mg·g⁻¹ for BA1, with removal efficiencies exceeding 99% (BA1) within only 30 minutes, using 0.3 g of adsorbent and an initial concentration of 500 mg·L⁻¹. After the adsorption step, the supernatant was subjected to photodegradation. The combination of these processes proved to be efficient and sustainable, establishing bentonite as a promising material for the treatment of pharmaceutical-contaminated water.

Keywords: Bentonite. Adsorption. Contaminant. Tetracycline. Photodegradation

Introdução

A inserção de resíduos farmacêuticos na categoria de Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPEs) é resultado do aumento da concentração dessas substâncias nos efluentes aquáticos (Farto et al., 2021). Esse cenário tem incentivado a pesquisa de novos materiais adsorventes que ofereçam uma remoção mais eficaz desses compostos e causem menos impacto ambiental. Além dos problemas mostrados na Figura 1, em 2021, o mercado farmacêutico no Brasil gerou R\$20 bilhões, com a maior parte das compras ocorrendo sem prescrição médica, destacando-se medicamentos para dor de cabeça, febre e indigestão (Leite, 2022). Estes resíduos farmacêuticos são frequentemente detectados em águas subterrâneas, nas estações de tratamento de esgoto e no abastecimento de água, o que evidencia a ineficácia dos métodos convencionais usados nas estações de tratamento de água (ETA) para removê-los (Fernandez, 2015). O Cloridrato de Tetraciclina (TC) (Figura 2) é um dos antibióticos mais consumidos globalmente, devido à sua alta atividade antimicrobiana e o baixo custo, é amplamente utilizado na indústria animal e na aquicultura. Este antibiótico, possui grupos funcionais como álcool, fenol, enol, amida, cetona e amino, uma alta dificuldade de degradação devido à sua natureza recalcitrante e é frequentemente encontrado em ambientes aquáticos (Maia et al., 2009). A taxa de absorção é baixa em animais, mesmo com dosagens altas, resultando em 50% a 80% do medicamento entrando em contato com o meio ambiente, o que contribui para o aumento de bactérias resistentes a estes antibióticos (Shi et al., 2024). Para mitigar esses problemas, diversos métodos de tratamento de águas residuais têm sido aplicados. A adsorção é um método popular devido ao seu baixo custo, eficiência e facilidade de implementação (Zhang et al., 2021). O uso de adsorventes naturais, como os argilominerais, têm mostrado resultados promissores nos últimos anos (Luo et al., 2011). Estudos indicam que a bentonita modificada, tratada com ácido, proporciona melhor remoção de contaminantes devido ao aumento da área de contato, resultado da lixiviação de alguns metais presentes na superfície do material (Sadjadi et al., 2019; Salgado-Campos et al., 2021). A bentonita (BN) é um argilomineral composto principalmente por montmorilonita, um silicato de

alumínio hidratado com fórmula estrutural $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pertencente ao grupo das esmectitas, a bentonita possui uma estrutura composta por camadas de tetraedros de sílica e octaedros de alumínio. Essas camadas são separadas por uma camada de água e cátions intercambiáveis, o que confere à bentonita sua capacidade de inchar e alta superfície específica. A fotodegradação consiste em um processo de decomposição de moléculas induzido pela absorção de radiação eletromagnética, principalmente na região ultravioleta, capaz de promover excitações eletrônicas e subsequentes reações de oxidação, fotólise e formação de radicais livres (Abdollahi et al, 2012; (Yousif, Haddad, 2013). Por outro lado, a fotodegradação apresenta grande relevância em contextos ambientais, uma vez que está associada à decomposição de resíduos orgânicos e ao tratamento de contaminantes por meio de processos fotocatalíticos (Abdollahi et al., 2012; Khan et al, 2020). Este trabalho, visa associar as características da bentonita (natural (BN), modificada com ácido (BA1) e ambas com fármaco (BNF e BA1F)), como a alta área superficial e capacidade de troca catiônica, com modificações, para desenvolver metodologias que melhoram a eficiência de remoção de antibióticos em estações de tratamento de água e também minimizam o impacto ambiental associado ao descarte inadequado destes resíduos

Metodologia

2 MÉTODO E MATERIAIS

2.1 Modificação da Bentonita

A metodologia deste trabalho utilizou a bentonita em sua forma natural (BN) e modificada com ácido (BA1). Para esta modificação, utilizou-se o ácido clorídrico (HCl 37%) na concentração de 1 e 2,5 mol.L⁻¹. Para isso, a solução ácida foi adicionada à BN sob agitação constante a 60 °C/ 4 horas. Após o tratamento, foram realizadas filtrações e lavagens do material, para separar a parte sólida da aquosa e neutralizar o pH do meio. Finalmente, as amostras foram secas em estufa por 12 horas a 70 °C. Estas amostras foram denominadas BA1 e BA2,5, respectivamente. Com testes preliminares realizados, somente a BA1 foi utilizada.

2.2 Caracterização da Bentonita

O material foi caracterizado por difração de raios X (XRD) (Bruker - D2Phaser; CuK α , $\lambda=1.54\text{\AA}$, Madison, WI, EUA) e fluorescência de raios X (XRF) (Bruker S2 Ranger). A análise termogravimétrica foi realizada em um Analisador Térmico Simultâneo e Calorímetro TG 209 F3 Tarsus - NETZSCH, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL.min⁻¹), partindo da temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A presença dos principais grupos funcionais presentes na estrutura da bentonita foi obtida a partir de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo IRAffinity-1 da Shimadzu (EUA), usando um intervalo de comprimento de onda entre 4000 – 700 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, 32 varreduras e temperatura ambiente. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foi obtida usando o equipamento Carl Zeiss Auriga 40 com um detector XFlash 410-M (Bruker, Brighton, EUA). A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

(instrumento TALOS F200x), que também opera no modo STEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura), foi usada para obter as micrografias de transmissão. O equipamento possui um detector de campo escuro anular de alta angulação (HAADF), operando a 200 kV e 200 nA. O método de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K (Micromeritics, ASAP 2420, Georgia, EUA) foi realizado para avaliar as características e a morfologia da superfície dos materiais. As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas usando um espectrômetro PHI 5700 da Physical Electronics (Minneapolis, EUA) com radiação AlK α não monocromática (95,2W, 15kV, 1486,6 eV) e um detector multicanal.

2.3 Adsorção

2.3.1 Isoterma de Adsorção

Como demonstrado em Pereira et al, 2025, existem diversas equações disponíveis para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Neste estudo, foram testados diferentes modelos, incluindo Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, com o objetivo de identificar o mais adequado para a interpretação dos resultados e aprimoramento das condições no projeto de sistemas de adsorção.

2.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção sólido-líquido é descrita como a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo. Esse processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma massa líquida externa para o interior das partículas do adsorvente. Os modelos cinéticos foram propostos para analisar dados experimentais, como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e o modelo de Elovich, os quais foram aplicados nesta pesquisa (Elodoma et al, 2023; Câmara et al, 2020).

2.3.3 Adsorção do fármaco tetraciclina

2.3.3.1 Cinética de adsorção do fármaco tetraciclina

A taxa de adsorção da tetraciclina foi estudada inicialmente no intervalo de tempo entre 1 minuto e 24 horas, sob agitação de 150 rpm (rotação por minuto) em uma mesa agitadora (SL - 180/DT - SOLAB). Nos estudos cinéticos, 25 mL da solução aquosa de tetraciclina contendo 500 ppm e 0,3 g dos adsorventes foram colocados em erlenmeyers. A partir dessa etapa, a capacidade de adsorção dos adsorventes foi calculada pela aplicação dos modelos cinéticos. Os ajustes dos modelos foram realizados com as ferramentas de Excel e Origin 2019b

2.3.3.2 Equilíbrio de adsorção do fármaco tetraciclina

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando pontos correspondentes a concentrações entre 25 e 500 mg.g⁻¹ de tetraciclina. Erlenmeyers de 250 mL foram utilizados com 0,3 g de bentonita natural e ácida e 25 mL da solução estudada, com agitação de 150 rpm durante 30 minutos. Com a finalidade de separar a parte sólida da parte líquida, as soluções foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm. O equilíbrio

de adsorção foi estudado com o uso dos modelos estudados.

2.3.3.3 Quantificação do teor de fármaco

O teor de cloridrato de tetraciclina na solução, com concentração inicial de 500 ppm, após os ensaios de adsorção, foi determinado utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu 1800) no comprimento de onda de 360 nm, para a obtenção da concentração final da tetraciclina.

2.3.3.4 Influência do pH. Para avaliar a influência da mudança de pH do meio na adsorção do fármaco, utilizou-se soluções-tampão 0,1 mol.L⁻¹ nos pH 2,5, 4,5, 6,5 e 8,5, com a solução do fármaco, de concentração 300 ppm. As determinações das concentrações finais de tetraciclina ocorreram utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu 1800) no comprimento de onda de 360 nm.

2.3.3.5 Tratamento fotodegradativo do fármaco residual

Para realizar essa etapa, o sobrenadante obtido após o processo de adsorção (500 ppm TC - 40 min com a BN), contendo a fração residual de tetraciclina não adsorvida, foi transferido para um reator fotocatalítico simples. Como mostrado na Figura 4, a solução foi irradiada com duas lâmpadas germicidas, cada uma com potência de 9W, emitindo luz na faixa do UV-C, com comprimento de onda de 253,7 nm, posicionada a uma distância fixa de 10 cm. Alíquotas de 1,5 mL foram coletadas em diferentes intervalos de tempo (10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 120 150 e 180 minutos). Além disso, foi realizada a fotodegradação à luz solar utilizando as mesmas co

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do pH

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que a bentonita natural exibe uma elevada adsorção de TC em pH 2,5, a qual diminui progressivamente à medida que o pH aumenta. Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores que relataram a adsorção de tetraciclina em argilas naturais (Fernandez, 2015). Em pH ácidos, a adsorção de TC na argila natural é principalmente controlada por interações eletrostáticas, sendo a troca catiônica o mecanismo dominante. Verifica-se que, conforme o pH do meio aumenta e aparecem espécies de TC com menor afinidade, a adsorção pode ocorrer por meio de outros mecanismos, como a formação de ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou a formação de complexos com os grupos superficiais do mineral argiloso (Parolo et al., 2008).

3.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os elementos inorgânicos encontrados na bentonita natural (BN) e na bentonita com tratamento ácido (BA1) estão presentes na Tabela 1. O Si apresentou o maior teor em

todas as amostras analisadas, conforme mostrado. O Al e Si são os principais componentes da bentonita, e devido a sua composição possuir um alto teor de montmorilonita, à significativa presença de Al era esperada (Usman, 2024). As impurezas minerais de cristobalita estão associadas à sílica (SiO₂) (Nicolás et al, 2024). A bentonita apresentou um teor de Ca de 2,73% e 0,87% de Na, que após o tratamento ácido foi lixiviado, portanto, a bentonita é classificada como Ca-bentonita. Além do Ca, a bentonita contém K e Mg como cátions localizados entre as camadas, que foram reduzidos após o tratamento, confirmando assim a sua eficiência (Silva, 2024).

3.3 Difração de raios X (DRX)

O DRX desta argila é muito característico devido aos picos encontrados de Montmorilonita, Quartzo e Feldspato. A Figura 6 apresenta o padrão de DRX da bentonita natural cálcica. Conforme mostrado, a argila é composta, predominantemente por montmorilonita, com características em $d_{001} = 14,29 \text{ \AA}$ e $d_{020} = 4,49 \text{ \AA}$. O espaçamento basal de $d_{001} = 39,8 \text{ \AA}$ sugere uma predominância de cálcio, permitindo a classificação das amostras principalmente como bentonita cálcica (Ca-bentonita). Outros picos observados correspondem a impurezas de quartzo e feldspato, comumente encontradas nesta argila (Pokharel, 2021). Após o tratamento ácido, o padrão de difração de raios X da bentonita ativada mostra um alargamento dos picos e o aumento da intensidade, indicando que a estrutura em camadas da bentonita foi parcialmente destruída pelo tratamento, afetando também a cristalinidade do adsorvente. Esse efeito sugere uma deformação da estrutura cristalina. O aumento do pico de quartzo, observado em 2θ em torno de 26° após a ativação ácida, revela que o quartzo, presente como impureza, não foi destruído durante o processo de ativação, e sua intensidade aumenta à medida que a estrutura da bentonita é desintegrada. (Bharali, 2024)

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com de Espectroscopia energia dispersiva de raios X (SEM/EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Bem como reportado em outros trabalhos na literatura (Rianna et al, 2024), a bentonita possui uma amorficidade, devido a morfologia pouco clara vista em uma escala nanométrica. Os tamanhos das partículas variam para cada amostra devido às diferenças no tratamento da composição de cada uma. A imagem do SEM-EDX, mostra algumas aglomerações em cada amostra, que podem ser influenciadas pelo tamanho das partículas de cada amostra como mostrado na Figura 7. As imagens de HRTEM (Figura 8) da bentonita natural (BN) e tratada com ácido (BA1) mostram estruturas de formas irregulares, semelhantes a esferas empilhadas, relatadas por Kgabi, 2023. As imagens (Figura 9) dos mapeamentos obtidas pela análise de EDS confirmam a presença e a dispersão dos componentes atômicos dos argilominerais nas superfícies dos materiais. De forma semelhante aos resultados da análise de FRX, os dados indicam que a composição é predominantemente constituída por átomos de alumínio e silício .

3.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas das amostras BN e BA1 são mostradas na Figura 10, as quais mostram o evento de duas perdas mássicas, a primeira por volta de 100°C e a segunda por volta de 740°C . A perda de massa termogravimétrica nessa fase foi de

8,52%. A significativa perda de massa e a alta taxa de perda sugerem que a bentonita possuía um elevado conteúdo de água de absorção e entre as camadas, sendo rapidamente liberada (Silva, 2024). Os dois grupos hidroxila presentes na estrutura cristalina foram removidos na forma de uma molécula de água, resultando em um pico endotérmico e uma perda de massa termogravimétrica a 447,47°C. Nesta fase, a perda termogravimétrica foi de 0,53%. A temperatura em que a bentonita passa por desidroxilação serve como um indicador para avaliar sua resistência ao calor, refletindo a estabilidade térmica da bentonita. Apesar da remoção da água constitutiva e da perda de suas características originais, o cristal de montmorilonita ainda preserva sua estrutura, apresentando apenas distorções e torções na estrutura em camadas, sem sinais evidentes de amorfização (Hai et al, 2024).

3.6 Isoterma de adsorção e dessorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K para as amostras BN, BNF, BA1 e BA1F estão representadas na Figura 11. De acordo com a classificação IUPAC, estas isotermas são do tipo IV com loops de histerese H₂, com $P/P_0 > 0,9$. Na região de baixo P/P_0 ($P/P_0 < 0,1$), todas as amostras apresentaram uma pequena quantidade de adsorção de N₂, sugerindo que há quase ausência de microporos nas argilas ativadas por ácido. Por outro lado, a adsorção de N₂ aumenta significativamente na região de alto P/P_0 , indicando a presença de mesoporos nessas argilas (Zhong et al, 2024). O tratamento ácido aumentou a área superficial específica (BET), como mostra a Tabela 2, abrindo canais estruturais durante a lixiviação, que dissolveram cátions octaédricos nas superfícies adsorventes (Barrera et al, 2010).

3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raio X (XPS)

A composição química das superfícies dos materiais BA1F, BA1, BNF e BN, determinada por meio da deconvolução dos espectros de XPS, apresentada na Figura 12, está intimamente ligada à sua capacidade de adsorção da tetraciclina. A adsorção de tetraciclina é fortemente influenciada pelas interações entre os grupos funcionais presentes nos adsorventes e as moléculas do antibiótico. Nos espectros de C 1s, observou-se que os materiais BA1F, BA1 e BNF possuem grupos C–C/C–H (Csp³) e oxigenados, como C–OH e O–C=O, que são cruciais para a adsorção de tetraciclina. Esses grupos podem interagir com as funcionalidades da tetraciclina, como os grupos amino e oxigenados, por meio de interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, potencialmente aumentando a capacidade de adsorção desses materiais (Huang et al, 2023). A análise dos espectros de O 1s mostrou que todos os materiais apresentam oxigênio ligado a grupos carbonila (C=O) e hidroxilas (C–O), que também são importantes para a adsorção, pois podem formar ligações de hidrogênio com a tetraciclina. O material BN, em particular, com maior intensidade nos picos de oxigênio, pode promover interações mais fortes com a tetraciclina, resultando em uma adsorção mais eficiente (Liu et al, 2017; Moura, 2023). Os estados de oxidação do ferro, especialmente a presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ nos materiais BA1F, BA1 e BNF, são outro fator crucial, pois essas espécies metálicas podem coordenar com os grupos funcionais da tetraciclina, aumentando a afinidade do material pelo antibiótico. A presença de óxidos de ferro nos materiais sugere que eles podem oferecer locais ativos adicionais para a adsorção (Sudan et al, 2024; Sales, 2015). A análise dos espectros de K 2p revelou a presença de potássio na superfície dos materiais, especialmente em BN, o que

pode influenciar a adsorção de tetraciclina ao afetar o pH da solução e, assim, a ionização da tetraciclina. Esse ajuste do pH pode alterar a eficiência da adsorção, dependendo das condições experimentais (Silva, 2024).

3.8 Isotermas de adsorção de CO₂

As isotermas de adsorção de CO₂ apresentadas na Figura 13, mostram a quantidade de CO₂ adsorvida em função da pressão absoluta para as amostras BN, BA1, BNF e BA1F. Observa-se que o material BN possui a menor capacidade de adsorção, com uma quantidade máxima adsorvida de cerca de 0,18 mmol/g. A curva deste material sobe gradualmente com o aumento da pressão, indicando que o material BN adsorve CO₂ de forma consistente conforme a pressão aumenta (Hamad et al, 2024). Por outro lado, o material BA1 demonstra uma capacidade de adsorção de CO₂ superior à do BN, atingindo aproximadamente 0,26 mmol/g. A forma da isoterma segue um padrão similar, com um aumento progressivo na quantidade adsorvida à medida que a pressão cresce (Wang et al, 2024). Os materiais BNF e BA1F exibem as maiores capacidades de adsorção de CO₂ entre os quatro analisados, com valores que chegam a cerca de 0,32 mmol/g em pressões elevadas. As isotermas de BNF e BA1F são bastante semelhantes, indicando que ambos os materiais têm uma boa eficiência de adsorção, ao longo da faixa de pressão avaliada (Cecília et al, 2018). As curvas das isotermas indicam que todos os materiais seguem um comportamento de adsorção favorável, com uma correlação positiva entre a quantidade de CO₂ adsorvida e a pressão aplicada (Sarode et al, 2024). As variações nas capacidades de adsorção observadas entre os materiais sugerem diferenças em propriedades de superfície, como área superficial específica, tamanho de poros e afinidade pelo CO₂, os quais foram observados com o BET das amostras e a influência do tratamento ácido que influenciam diretamente a eficiência de adsorção. O perfil de adsorção de CO₂ mostrado na figura evidencia diferenças marcantes entre os materiais analisados, refletindo a influência direta da composição elementar e das modificações químicas introduzidas. Observa-se que BN apresenta a menor capacidade de adsorção, em consonância com seu teor mais elevado de Fe e menor proporção de grupos estruturais que favorecem a captura do gás ácido (Akhmetkaliyeva et al, 2025). Já BA1, mais rico em Si e Al, mostra maior desenvolvimento estrutural e porosidade, resultando em desempenho superior. Entretanto, os materiais que possuem o fármaco (BNF e BA1F) apresentam a mais alta adsorção de CO₂, superando significativamente seus precursores. Esse aumento está associado à presença de grupos nitrogenados provenientes da tetraciclina, que atuam como sítios básicos adicionais capazes de interagir com o carbono eletrofilico do CO₂, favorecendo interações ácido-base e ampliando a capacidade de captura (Liu et al, 2024; Rezaee et al, 2024).

3.9 Isotermas de Adsorção

Para descrever a relação entre o adsorvente e o adsorbato, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio em diferentes concentrações iniciais, foram aplicados os modelos matemáticos de isoterma de Langmuir, Freundlich, SIPS e Temkin, conforme ilustrado na Figura 14. Os parâmetros desses modelos estão presentes na Tabela 3 e, fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície específica e a afinidade entre adsorbato e adsorvente. Os cálculos das isotermas de equilíbrio indicaram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich ($R^2 > 0,9873$),

sugerindo um processo de adsorção favorável em sistemas heterogêneos ou de adsorção em multicamadas. Além disso, os valores de $1 < n < 10$ confirmam a favorabilidade do processo de adsorção do fármaco em estudo (Freundlich, 1906). Também foi observado um ajuste ao modelo de Temkin ($R^2 > 0,9163$), sugerindo que ocorre um decréscimo linear no calor de adsorção das moléculas do adsorbato à medida que a superfície do adsorvente é coberta, além de indicar que o processo apresenta uma distribuição máxima da energia de adsorção (Sales, 2015; Silva, 2024). Os resultados para o modelo de Langmuir ($R^2 > 0,5722$), sugerem um mecanismo de quimissorção e que o processo de adsorção ocorre com a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, com um número finito de sítios (Langmuir, 1916). Os dados obtidos com o modelo matemático SIPS não obteve bons resultados.

3.10 Cinética de Adsorção

Comparando o argilomineral antes e após o tratamento, verificou-se que a BA1 apresentou a maior capacidade de adsorção experimental ($q_e = 41,35 \text{ mg.g}^{-1}$). O estudo de adsorção com a BN modificada com HCl 1 mol.L⁻¹ ($q_e = 40,98 \text{ mg.g}^{-1}$) mostrou um aumento na quantidade adsorvida do fármaco em comparação com a BN ($q_e = 40,60 \text{ mg.g}^{-1}$) (Figura 15 e Tabela 4), evidenciando a eficácia do tratamento ácido na melhoria do processo de adsorção da tetraciclina. Entre os três modelos estudados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados, com um coeficiente de determinação próximo a 1 ($R^2 = 0,999$). Além disso, esse modelo apresentou uma pequena diferença entre os valores de q_e experimental ($41,35 \text{ mg.g}^{-1}$) e calculado ($40,60 \text{ mg.g}^{-1}$), sugerindo que a quimissorção é a etapa determinante na taxa de adsorção da tetraciclina, envolvendo um mecanismo de troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Silva, 2024). A equação de Elovich também foi aplicada (Figura 11C) e mostrou um baixo ajuste para a BA1 com $R^2 > 0,6831$, indicando que o modelo de regressão não explica bem a variabilidade dos dados (Eldoma, 2023). Para investigar mais detalhadamente os parâmetros difusionais deste processo, foi aplicada a teoria de difusão do filme de Boyd, como vistos na Tabela 4. A evolução temporal do parâmetro Bt, apresentada na Figura 11D não demonstrou um comportamento linear, sugerindo que a difusão em poros não é o estágio limitante na taxa do mecanismo. Isso aponta para a presença de uma resistência significativa à transferência de massa no filme externo (Han et al., 2024). Conforme demonstrado na Tabela 4, a constante de taxa de difusão no filme líquido (k_b) foi determinada em $0,03 \text{ min}^{-1}$, evidenciando uma capacidade difusional reduzida, atribuída à elevada concentração inicial do adsorbato (Câmara, 2019).

3.11 Tratamento fotodegradativo do fármaco residual

3.11.1 Tratamento sem fotocatalisador

Os dados experimentais da fotodegradação TC em meio aquoso, e sem fotocatalisador, foram ajustados ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, considerando baixas concentrações do contaminante, como apresentado na Figura 16. O modelo apresentou uma boa correlação ($R^2 = 0,9821$), indicando que a cinética da reação é adequadamente descrita pelo mecanismo proposto. A constante cinética obtida a partir da regressão foi de aproximadamente $0,1909 \text{ min}^{-1}$, refletindo uma taxa significativa de remoção do fármaco. Este comportamento pode ser atribuído principalmente à ação direta da

radiação UV-C sobre o meio aquoso, que promove a formação de espécies reativas altamente oxigenadas, especialmente radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação da molécula do antibiótico (Ollis, 2018). Em sistemas aquosos expostos à radiação UV-C, o modelo ainda é aplicável, pois admite que a etapa limitante da reação envolve a geração de espécies reativas de oxigênio que reagem com o contaminante em solução (Zhang et al., 2018; Tran et al., 2023). A elevada correlação do modelo sugere que a taxa de degradação da tetraciclina depende não apenas de sua concentração em solução, mas também da disponibilidade de radicais hidroxila ou outros oxidantes produzidos pela interação da radiação UV-C com a água ou constituintes do meio. Esses radicais são altamente reativos e podem fragmentar a molécula de tetraciclina em subprodutos menores e menos complexos. Portanto, mesmo sem funcionalização catalítica, o sistema promoveu remoção parcial do antibiótico, evidenciando a importância da fotólise indireta mediada por espécies reativas (Buth, 2009).

3.11.2 Tratamento com fotocatalisador H_2O_2

A eficiência da fotodegradação do cloridrato de tetraciclina na presença de 9,8 mmol de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi avaliada ao longo de 240 minutos de irradiação, conforme apresentado na Figura 17. Os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010). O ajuste apresentou alto R^2 , indicando excelente concordância com o modelo cinético, e a constante cinética foi de $0,0142 \text{ min}^{-1}$, refletindo taxa constante de degradação ao longo do tempo. Observou-se aumento progressivo de $\ln(\text{Ci}/\text{Cf})$, de 2,02 aos 60 minutos para 4,54 aos 240 minutos, evidenciando redução contínua da concentração do fármaco e elevada eficiência do sistema fotocatalítico na mineralização do contaminante. A presença de H_2O_2 contribuiu significativamente para a formação de radicais hidroxila e outras espécies oxidantes, acelerando a degradação da tetraciclina por mecanismos de oxidação avançada (Silerio-Vázquez et al., 2024; Song et al., 2022). Estes resultados indicam que a fotodegradação do fármaco, sob irradiação e com H_2O_2 , segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, com alta correlação linear e desempenho reacional eficiente. Essa abordagem é consistente com literatura sobre sistemas fotoinduzidos envolvendo peróxidos ou catalisadores semimetálicos (Jiang et al., 2022), corroborando a validade do modelo aplicado neste estudo.

3.11.3 Tratamento sem fotocatalisador à luz solar

A cinética de degradação também foi avaliada sob luz solar sem a presença de catalisador, ajustando-se novamente ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Figura 18). O tratamento matemático dos dados apresentou excelente ajuste linear ($R^2 = 0,9969$), descrito pela equação $y = 0,0039x + 0,6233$, confirmando que a reação segue cinética de pseudo-primeira ordem mesmo sem catalisador (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010). Este comportamento está de acordo com relatos de literatura, em que processos fotoinduzidos sem espécies auxiliares geram degradação lenta e limitada. Ao longo de 300 minutos de irradiação, $\ln(\text{Ci}/\text{Cf})$ atingiu cerca de 1,8, indicando redução gradual da concentração do contaminante, porém significativamente inferior ao sistema catalisado. A constante de velocidade ($k = 0,0039 \text{ min}^{-1}$) é cerca de uma ordem de magnitude menor que o valor obtido na presença de H_2O_2 ($k = 0,0537 \text{ min}^{-1}$), evidenciando grande diferença na eficiência dos sistemas. A baixa performance deve-se à limitação na formação de espécies oxidantes; sem H_2O_2 , os radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados apenas pela

excitação direta da água, tornando o processo pouco eficiente (Song et al., 2022; Silerio-Vázquez et al., 2024; Bautitz, 2006).

3.11.4 Tratamento com fotocatalisador H_2O_2 à luz solar

A degradação foi monitorada na presença de 9,8 mmol de H_2O_2 sob luz solar e ajustada ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, adequado para processos fotodegradativos heterogêneos, considerando a relação entre taxa de reação e concentração do contaminante adsorvido no catalisador (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010). Conforme Figura 19, o ajuste resultou em $y = 0,4226e^{0,0537x}$ com $R^2 = 0,9997$, indicando forte correlação dos dados com o modelo de pseudo-primeira ordem. Após 60 minutos, a baixa concentração residual levou a valores negativos no equipamento, restringindo a análise a quatro pontos experimentais, que mesmo assim demonstraram clara tendência de aumento de $\ln(C_i/C_f)$, confirmando redução progressiva da concentração do poluente. A constante cinética de $0,0537 \text{ min}^{-1}$ indica taxa de degradação significativa, compatível com sistemas fotocatalíticos eficientes. Esse comportamento corrobora resultados reportados na literatura, confirmando que o modelo de Langmuir-Hinshelwood é adequado para descrever a cinética de fotodegradação da tetraciclina em presença de H_2O_2 e radiação solar (Bautitz, 2006).

Conclusão

4 CONCLUSÃO

O argilomineral bentonita é apresentado neste estudo como um adsorvente promissor para a remoção de contaminantes provenientes da indústria farmacêutica em efluentes aquosos. Em alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS, Agenda 2030), especialmente o objetivo 12, algumas caracterizações e aplicações não foram realizadas para o adsorvente BA2,5, reduzindo, assim, o uso de reagentes e a geração de resíduos no estudo, uma vez que o adsorvente BA1 demonstrou maior eficiência na remoção do contaminante testado. Este material, tanto em sua forma natural quanto após o tratamento ácido, foi caracterizado por diversas técnicas químicas, como XPS, FRX e EDS, revelando uma composição rica em silício e alumínio. As análises de MEV e MET indicaram que a bentonita se organiza em aglomerados com alta amorficidade, sendo pouco clara, vista em uma escala nanométrica. Além disso, o tratamento ácido causou a lixiviação de impurezas da superfície do adsorvente, resultando em um aumento significativo da área superficial. A composição química das superfícies dos materiais, como evidenciado pelos espectros de XPS, desempenha um papel fundamental na adsorção de tetraciclina. Os materiais BA1F, BA1 e BNF, com maior presença de grupos oxigenados e ferro em diferentes estados de oxidação, provavelmente apresentam uma maior capacidade de adsorção devido a interações químicas favoráveis. O material BN, com sua maior oxidação superficial e presença de potássio, pode exibir uma adsorção diferenciada, influenciada por variáveis como o pH e a capacidade de formar ligações de hidrogênio com a tetraciclina. No processo de adsorção a bentonita foi utilizada como adsorvente para a remoção do antibiótico tetraciclina em meio aquoso. De acordo com a análise dos resultados obtidos através dos estudos cinéticos, estabeleceu-se que a melhor condição de utilização é a BA1 foi

um tempo de 30 minutos e 0,30 g de adsorvente. O ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Freundlich sugerem que o processo de adsorção ocorre por quimissorção e fisissorção, sendo assim tendo relação de químicas e física entre adsorvente e adsorbato. A incorporação de fármacos contendo grupos funcionais básicos em adsorventes é uma estratégia promissora para otimizar a remoção de CO₂, combinando as características estruturais da matriz com a funcionalização química oferecida pelas moléculas orgânicas. Além disso, a etapa de fotodegradação atuou como processo complementar, favorecendo a degradação do fármaco residual por meio da geração de espécies oxidantes sob radiação UV-C. Esse resultado reforça a eficiência da associação entre adsorção e fotodegradação como estratégia sustentável para o tratamento de efluentes farmacêuticos. A modificação das superfícies dos materiais, como o tratamento ácido com HCl 1 mol.L⁻¹, otimizam a presença de certos grupos funcionais e estados de oxidação, aumentando a eficiência de adsorção de tetraciclina.

Referências

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*Não cabe todas as referências, caso queira ver as demais entre em contato comigo pelo email: aisha.silva.029@ufrn.edu.br

Abdollahi, Y., Zakaria, A., Matori, K.A. et al. Interactions between photodegradation components. *Chemistry Central Journal* 6, 100 (2012). <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-100>

Akhmetkaliyeva, S. et al. Past and present bacterial communities in deglaciating northern latitude catchments reveal varied soil carbon sequestration potential. *The Science of The Total Environment*, v. 969, p. 178723–178723, 1 mar. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178723>

Assis, .L.M., Junior, E.D., de Almeida, J.M.F. et al. Photocatalytic degradation of Novacron blue and Novacron yellow textile dyes by the TiO₂/palygorskite nanocomposite. *Environ Sci Pollut Res* 28, 64440–64460 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15519-5>

Bautitz, Ivonete Rossi. Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton. 2006. 85 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2006.

Barbosa, M. I. R.; Amorim, L. V.; Ferreira, H. C. Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas. *Cerâmica*, v. 53, p. 354–360, 1 dez. 2007. Doi: 10.1590/S0366-69132007000400004

Barrera D, Villarroel J, Torres D, Sapag K. Síntesis y caracterización de extruidos cerámicos de bentonita para la remoción de pb (ii) en solución acuosa. *iberomet xix conamet/sam*. 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE.

Buth, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. Ufrgs.br, 2009.

Bharali, P. Acid Treatment on Bentonite Clay for the Removal of Fast Green FCF Dye from Aqueous Solution. *Environmental Quality Management*, v. 34, n. 1, 25 jun. 2024. <https://doi.org/10.1002/tqem.22274>

Câmara, A.B.F.; Sales, R.V.; Bertolino, L.C.; Furlanetto, R.P.P.; Rodríguez-Castellón, E.; Carvalho, L.S. Novel application for palygorskite clay mineral: a kinetic and thermodynamic assessment of diesel fuel desulfurization. *Adsorption*, v. 26, p. 267-282, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00144-z>

Cecília J.A., Vilarrasa-García E., Cavalcante Jr C.L., Azevedo D.C.S., Franco F., Rodríguez-Castellón E. Evaluation of two fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) for CO₂ Capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* v. 6, 4573-4587, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.001>

Chong M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, maio 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

Elodoma, M. A. Studies on the isotherm, kinetic, and thermosorption aspects of the Cr (VI) uptake onto commercial bentonite. *Jouf University Science and Engineering Journal (JUSEJ)* 2023; 10(2): 8- 9. Disponível em: https://www.ju.edu.sa/fileadmin/jouf_University_Science_and_Engineering_Journal/Journal/AUSEJ_10-22_01.pdf#page=103. Acesso: 10 jul. 2025.

Farto, C.D.; Athayde Jr., G.B.; Sena, R.F.; Rosenhain, R. 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. Disponível em: <https://www.abrh.org.br/OJS/index.php/REGA/article/download/521/64/3162>.

Fernandez, F.A. Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas. Neuquén, Diciembre de 2015

Hai, L., Wang, J. Experimental study on the heat treatment reaction process of bentonite. *Sci Rep* 14, 16649 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-67555-z>

Hamad, N. H. et al. Optimized Bentonite Clay Adsorbents for Methylene Blue Removal. *Processes*, v. 12, n. 4, p. 738–738, 5 abr. 2024. <https://doi.org/10.3390/pr12040738>

Han, G. et al. Preparation of lanthanum-modified bentonite and its combination with oxidant and coagulant for phosphorus and algae removal. *Journal of water process engineering*, v. 59, p. 104925–104925, 1 mar. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104925>

Hinshelwood, C. N. The kinetics of chemical change. 4. ed. Oxford: Clarendon Press, 1940.

Huang, C., Ma, Q., Zhou, M. et al. Adsorption Effect of Oxalic Acid-Chitosan-Bentonite Composite on Cr⁶⁺ in Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollut* 234, 540 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06543-x>

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, maio 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113464>

Kgabi, D. P.; Ambushe, A. A. Characterization of South African Bentonite and Kaolin Clays. *Sustainability*, v. 15, n. 17, p. 12679–12679, 22 ago. 2023. <https://doi.org/10.3390/su151712679>

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, out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104364>

Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, p. 2221–2295, 1916. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02268a002>

Leite, H. Debate sobre venda de remédios em supermercados e pela internet coloca R\$ 20 bilhões em disputa. 2022. Disponível em: <https://cev.fgv.br/noticia/debate-sobre-venda-de-remedios-em-supermercados-e-pela-internet-coloca-r-20-bilhoes-em>. Acesso em: 12 jul. 2025.

Liu, WT., Tsai, SC., Tsai, TL. et al. Characteristic study for the uranium and cesium sorption on bentonite by using XPS and XANES. *J Radioanal Nucl Chem* 314, 2237–2241 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5584-4>

Liu, Y. et al. CO₂ Capture Using Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Waste Printed Circuit Boards. *ACS Sustainable Resource Management*, 18 dez. 2024. <https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00417>

Luo, P.; Zhang, J.; Zhang, B.; Wang, J.; Zhao, Y.; Liu, J. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr (VI) removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 10246–10252, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie200951n>.

Maia, P.P.; Rath, S.; Reyes F.G.R. Antimicrobianos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. *Segurança Alimentar e Nutricional*, v. 16, n. 1, p. 49-64, 2009. Disponível em: <https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/san/article/view/1811>

Moura, Heloise Oliveira Medeiros de Araujo. Innovative methodologies in the concept of biorefinery for the analysis and derivatization of lignocellulose. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra -

CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ). 169 f. Natal: UFRN, 2023.

Nicolás, M. F. et al. Low-temperature sintering of ceramic bricks from clay, waste glass and sand. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1 jun. 2024.

Ollis, D. F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. Frontiers in Chemistry, v. 6, 31 ago. 2018. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00378>

Parolo M.E., Savini M., Valles J., Baschini M., Avena M. Tetracycline adsorption on montmorillonite: effects of pH and ionic strength. Applied Clay Science 40 (2008) 179-186.

Regitano, J.B. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 34, p. 601-616, 2010. Disponível em. Materials Science for Energy Technologies, v. 7, p. 282–286, 1 jan. 2024.

Rezaee, P., Asl, S.A., Javadi, M.H. et al. DFT study on CO₂ capture using boron, nitrogen, and phosphorus-doped C₂₀ in the presence of an electric field. Sci Rep 14, 12388 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-62301-x>

Anexos



Figura 1. Problemas com contaminação de fármacos em efluentes brasileiros.



Figura 2. Molécula do fármaco Cloridrato de Tetraciclina



Figura 3. Estrutura Cristalina do argilomineral Bentonita



Figura 4. Sistema simples de fotodegradação utilizando luz UV-C.



Figura 5. Influência do pH na adsorção da tetraciclina (TC) com BN.



Tabela 1. FRX das amostras BN e BA1.



Figura 6. DRX da Bentonita sódica natural (BN), natural com fármaco (BNF), ácida (BA1) e ácida com fármaco (BA1).



Figura 7. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras BN, BA1, BNF e BA1F.



Figura 8. HRTEM das amostras BN (A) e BA1 (B).



Figura 9. Mapeamento EDS das amostras BN (A) e BA1 (B).



Figura 10. Análises termogravimétricas das amostras BN e BA1.



Figura 11. Isotermas de adsorção de N₂ das amostras BN, BNF, BA1 e BA1F.



Tabela 2. Dados da adsorção de N₂ das amostras.



Figura 12. Deconvolução do espectro de XPS dos elementos presentes na superfície das amostras.



Figura 13. Isotermas de adsorção de CO₂ das amostras BN, BNF, BA1 e BA1F.



Figura 14. Isotermas de adsorção das amostras BN e BA1.



Tabela 3. Parâmetros isotérmicos das amostras BN e BA1.



Figura 15. Gráficos da cinética de adsorção das amostras BN e BA1, para os modelos de Pseudo Segunda Ordem (A), Pseudo Primeira Ordem (B), Elovich (C) e Difusão em filme de Boyd (D).



Tabela 4. Parâmetros cinéticos das amostras BN e BA1.



Figura 16. Gráficos da cinética de fotodegradação do fármaco, sem catalisador, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.



Figura 17. Gráficos da cinética de fotodegradação do fármaco, com catalisador, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.



Figura 18. Gráficos da cinética de fotodegradação à luz solar do fármaco, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.



Figura 19. Gráficos da cinética de fotodegradação à luz solar do fármaco, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.

CÓDIGO: ET1281

AUTOR: MONIQUE ELIZABETH SILVA DE AGUIAR FURTADO

COAUTOR: JOSE HENRIQUE ANDRADE DA SILVA

ORIENTADOR: LIVIA NUNES CAVALCANTI

TÍTULO: Descarboxilação redutiva catalisada por ferro para produção de biocombustíveis drop-in.

Resumo

O uso intensivo de combustíveis fósseis tem acentuado impactos ambientais e reforçado a necessidade de fontes renováveis de energia. Entre as alternativas, destacam-se os combustíveis drop-in, equivalentes funcionais aos derivados de petróleo. Contudo, as rotas industriais convencionais para sua produção geralmente requerem altas temperaturas, pressões elevadas e hidrogênio fóssil, limitando sua viabilidade sustentável. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia baseada na descarboxilação catalítica redutiva de ésteres redox-ativos derivados do ácido láurico, utilizando catalisador comercial à base de ferro e fonte de hidrogênio de baixo custo, sob condições brandas de pressão e temperatura. O éster redox-ativo foi obtido com rendimento de 80%, e a etapa inicial de otimização reacional resultou em rendimentos superiores a 70% para a formação de undecano, hidrocarboneto relevante na faixa do bioquerosene de aviação. Os resultados demonstram a eficiência e seletividade da metodologia, indicando seu potencial como rota promissora para a produção de biocombustíveis renováveis em maior escala.

Palavras-chave: descarboxilação redutiva; catálise por ferro; biocombustíveis drop-in;

TITLE: Iron-Catalyzed Reductive Decarboxylation for the Production of Drop-in Biofuels

Abstract

The intensive use of fossil fuels has intensified environmental impacts and highlighted the need for renewable energy sources. Among the alternatives, drop-in fuels stand out as functional equivalents to petroleum-derived products. However, conventional industrial routes for their production often require high temperatures, elevated pressures, and fossil-derived hydrogen, which limit their sustainable application. In this study, a

methodology based on the reductive catalytic decarboxylation of redox-active esters derived from lauric acid was developed, employing a commercial iron catalyst and a low-cost silane source under mild pressure and temperature conditions. The redox-active ester was obtained with a yield of 80%, and the initial optimization steps provided yields above 70% for the formation of undecane, a hydrocarbon of interest within the bio-jet fuel range. The results demonstrate the efficiency and selectivity of the methodology, indicating its potential as a promising route for the large-scale production of renewable drop-in biofuels.

Keywords: reductive decarboxylation; iron catalysis; drop-in biofuels;

Introdução

Uma parte significativa da matriz energética mundial ainda é composta por fontes não renováveis, principalmente combustíveis fósseis (EPE, 2024). Entretanto, o uso excessivo desse tipo de combustível tem impulsionado preocupações ambientais, como o aumento das emissões de CO₂ e de outros gases de efeito estufa (GEE) (KUMAR, 2014; PATA, 2021).

Nesse cenário, diversos encontros internacionais têm sido realizados com o objetivo de mitigar os impactos ambientais, como a 21ª sessão da Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP21), que resultou no Acordo de Paris, um compromisso global para conter o aquecimento e a emissão de GEE. O Brasil é signatário desse acordo e, em 2016, instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), um instrumento legal que visa ampliar a produção e o uso de biocombustíveis na matriz energética brasileira (GRASSI et al., 2019).

O biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais, é quimicamente equivalente ao diesel fóssil e se mostra uma alternativa promissora para substituir, total ou parcialmente, o derivado de petróleo em motores de ciclo diesel (VERMA, 2021). Contudo, o alto teor de oxigênio em sua composição pode comprometer o desempenho dos motores, pois confere características indesejáveis ao biocombustível, como alta viscosidade, baixa estabilidade oxidativa e menor poder calorífico em relação aos derivados de petróleo (DOUVARTZIDES et al., 2019). Assim, torna-se desejável o desenvolvimento de combustíveis drop-in — misturas de hidrocarbonetos renováveis, isentos de oxigênio e funcionalmente equivalentes aos produtos fósseis (AMEEN et al., 2017; KARATZOS et al., 2017).

Na indústria, diferentes rotas tecnológicas já vêm sendo aplicadas para a síntese de hidrocarbonetos renováveis desoxigenados, como o hidroprocessamento, a hidrotermólise catalítica, o álcool a jato e a gaseificação combinada ao processo Fischer-Tropsch (WEI et al., 2019; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017). Entretanto, embora eficazes, a maioria dessas rotas demanda altas temperaturas (> 250 °C), pressões elevadas (>10 bar) e, geralmente, o uso de fontes não renováveis de hidrogênio (ROGERS; ZHENG, 2016; VÁSQUEZ et al., 2017).

Nesse contexto, trabalhos recentes têm demonstrado o potencial da descarboxilação radicalar de ésteres redox-ativos, mediada por catalisadores metálicos sob condições

brandas, como uma abordagem promissora para forjar ligações C–C, C–X e C–H, com elevada seletividade (CHEN et al., 2017; PARIDA et al., 2021). Qin e colaboradores (2017), por exemplo, utilizaram catalisadores à base de níquel, de baixo custo e amplamente disponíveis, em conjunto com fenilsilano como fonte alternativa de hidrogênio, para promover a descarboxilação via catálise redutiva de ácidos carboxílicos primários derivados em ésteres redox-ativos, obtendo hidrocarbonetos ou produtos de acoplamento. O processo, conduzido a 40 °C, apresentou rendimentos de 45% a 65% (QIN et al., 2017), evidenciando a relevância da metodologia.

No entanto, Qin não incluiu ácidos graxos em seu escopo. Com base nesse estudo, Silva e colaboradores (2022) desenvolveram um método para a produção de hidrocarbonetos renováveis a partir de ácidos graxos bioderivados, via descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos sob condições brandas, utilizando catalisador de níquel e silano de baixo custo como fonte de hidrogênio. O trabalho se mostrou relevante ao propor um procedimento operacional simples, capaz de gerar hidrocarbonetos renováveis com alta seletividade e rendimentos de até 67% (SILVA et al., 2022).

Dessa forma, este trabalho propõe desenvolver uma metodologia para a descarboxilação catalítica redutiva de ésteres redox-ativos originados de ácidos graxos de óleos vegetais, visando à formação de hidrocarbonetos renováveis capazes de serem utilizados como combustíveis drop-in, utilizando um catalisador comercial de ferro, uma fonte alternativa de hidrogênio e condições brandas.

Metodologia

Síntese do éster redox-ativo

O éster redox-ativo foi sintetizado a partir de uma adaptação do método descrito por Qin et al. (2017). Em um balão de fundo redondo, contendo uma barra magnética, foram adicionados o ácido láurico, N-hidroxi-ftalimida (NHPI), N,N'-dicicloexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), que foram dissolvidos em diclorometano (DCM). A reação foi conduzida sob agitação, à temperatura ambiente, até o consumo completo do ácido. O acompanhamento foi realizado por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando solução de ácido fosfomolibdico como agente revelador.

Após a conclusão da reação, o meio reacional foi filtrado em um plug de sílica gel, empregando DCM como solvente, e posteriormente concentrado em rotaevaporador sob pressão reduzida. O produto obtido foi recristalizado em uma mistura de metanol:acetona (MeOH:acetona), repetindo-se o processo até alcançar a pureza desejada. A caracterização do éster redox-ativo foi realizada via RMN-1H.

Descarboxilação catalítica redutiva

Em um tubo de vidro contendo uma barra magnética, na escala de 0,1 mmol, foram adicionados o éster redox-ativo do ácido láurico, um agente redutor, um catalisador

comercial de ferro, uma fonte de hidrogênio, aditivos e um solvente. Em seguida, o sistema reacional foi fechado e mantido sob agitação por 24 h, à temperatura ambiente (ta).

Após o término da reação, adicionou-se hexadecano (padrão interno utilizado para o cálculo do rendimento) ao meio reacional. Retirou-se então uma alíquota, que foi diluída em DCM. A mistura resultante foi filtrada em plug de sílica gel e celite, utilizando pipeta Pasteur, sendo coletada diretamente em vial para análise subsequente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC).

No processo de otimização, até o presente momento, foram avaliadas um total de 15 solventes, 7 fontes de hidrogênio e 4 ativantes. Também foi investigada a variação da estequiometria de alguns desses reagentes, a fim de se estabelecer o protocolo reacional mais eficiente.

Resultados e Discussões

O éster redox-ativo derivado do ácido láurico foi sintetizado de maneira satisfatória, sendo obtido com rendimento máximo de 80%. A escolha desse éster para as investigações iniciais e otimização do protocolo reacional se deu pelo fato de seu ácido graxo de origem ser um componente majoritário em diversos óleos vegetais (como por exemplo, babaçu, licuri e coco), além do undecano, produto de sua descarboxilação, ser um hidrocarboneto importante na faixa do bioquerosene de aviação. O mecanismo de formação, representado na Figura 1, segue a proposta mecanística de esterificação reportada por Neises e Steglich (1978).

Inicialmente, o ácido láurico é desprotonado pelo catalisador DMAP, gerando o carboxilato (6) que realiza um ataque nucleofílico no DCC formando o intermediário (7). Posteriormente, ocorre a protonação dessa espécie química, seguida novamente por uma reação com o DMAP, formando o intermediário (11) e um derivado de uréia. Esse intermediário sofre um ataque nucleofílico de um ânion de NHPI, o que gera o intermediário de carbono tetraédrico (12). Por fim, após regeneração do grupo carbonila, ocorre a formação do éster redox-ativo e restauração do catalisador.

Após a síntese do material de partida, foram iniciadas as primeiras investigações para determinação das condições iniciais. Para isso, o trabalho apresentado por Qin e seus colaboradores (2017) foi tomado como base, já que em seu escopo foram reportados protocolos de descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos catalisador por Fe^{3+} com rendimento máximo de 57%. Dessa forma, foram realizadas reações iniciais utilizando o éster sintetizado, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como catalisador, fenilsilano como fonte de hidrogênio, zinco (Zn) como agente redutor, N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente e aditivos (ligante e ativante), à temperatura ambiente por 24 h. Entre as reações realizadas, foram feitas variações na estequiometria do agente redutor, na temperatura e nos aditivos empregados. O melhor resultado para as condições iniciais (**Esquema 1**) forneceu undecano com rendimento de 68%.

A partir desse resultado, foi definida a condição inicial para o desenvolvimento do processo de otimização que começou pelos solventes. Nessa etapa, verificou-se que o meio reacional exerceu influência direta sobre o rendimento da reação de descarboxilação redutiva. Entre os solventes avaliados, a N,N-dimetilacetamida (DMA) apresentou o melhor desempenho, fornecendo rendimento de 79% (**Tabela 1, Entrada 4**). O dimetilformamida (DMF) também apresentou rendimento satisfatório de 46% (**Entrada 3**), confirmando a tendência de que solventes polares apróticos são mais apropriados para esse tipo de transformação.

Por outro lado, solventes menos polares ou próticos resultaram em rendimentos baixos ou apenas traços do produto. Solventes como acetonitrila, tolueno, hexano, metanol, Álcool Isopropílico e acetato de etila (**Entradas 2, 7, 11, 13 e 14**) provavelmente comprometeram a reação devido à baixa solubilidade do catalisador ou à ocorrência de interações competitivas que levaram à desativação parcial do sistema catalítico. Já THF, éter etílico, diclorometano e propanona (**Entradas 6, 8, 10 e 15**) forneceram rendimentos modestos (**13–14%**), indicando que, embora proporcionem certa solubilização, não oferecem a estabilidade eletrônica necessária para favorecer o processo redutivo. Assim, os resultados demonstram que a escolha do solvente é um parâmetro crítico para a eficiência da reação, sendo a DMA definida como a condição mais promissora para prosseguir nas etapas subsequentes de otimização.

Em seguida, a investigação concentrou-se na variação da estequiometria do catalisador, conforme apresentado (**Tabela 2**). O melhor resultado foi obtido com 10 mol% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, alcançando 87% de rendimento (**Tabela 2, Entrada 2**). Esse ponto ótimo sugere que, nessa concentração, há uma quantidade adequada de centros catalíticos disponíveis para ativar o substrato e promover a transferência de hidrogênio, sem que ocorra excesso de espécies metálicas que possam desestabilizar o sistema.

Com base nos resultados, estabeleceu-se a condição de 10 mol% como a mais adequada para dar continuidade às próximas etapas de estudo, já que com uma menor quantidade de catalisador foi possível obter um resultado aproximado e superior ao da condição anterior.

Na etapa seguinte, foram avaliadas diferentes fontes de hidrogênio com o objetivo de identificar a mais eficiente para a reação. Entre os reagentes testados, o fenilsilano (PhSiH_3) apresentou o melhor desempenho, alcançando rendimento máximo de 87% (**Tabela 3, Entrada 1**). Esse resultado está de acordo com dados da literatura (Qin et al., 2017), reforçando a alta eficiência desse silano como doador de hidrogênio em reações catalisadas por metais de transição.

No entanto, apesar da elevada eficiência do PhSiH_3 , seu custo relativamente alto torna o uso pouco atrativo em termos de escalabilidade. Nesse sentido, o polimetil-hidrossiloxano (PMHS) destacou-se como uma alternativa viável, uma vez que apresentou rendimentos satisfatórios (até 78% com 3 equiv.), além de ser um subproduto abundante e de baixo custo da indústria do silicone. Assim, embora o rendimento obtido com o PMHS seja ligeiramente inferior ao do fenilsilano, sua viabilidade econômica e disponibilidade justificaram sua escolha para a continuidade dos estudos.

Outras fontes avaliadas, como tioureia, feniltioureia, éster de Hantzsch e TMDSO, apresentaram resultados moderados entre (47–56%, Entradas 3–6), sugerindo que, embora sejam capazes de participar da reação, não promovem a transferência de hidrogênio com a mesma eficiência. Já o Tiofenol (PhSH, **Entrada 7**) não apresentou conversão detectável, possivelmente devido à desativação do sistema catalítico pela forte interação entre o grupo tiol e o ferro.

Portanto, os resultados evidenciam que a escolha da fonte de hidrogênio é determinante tanto para a eficiência quanto para a viabilidade do processo. O PhSiH₃ mostrou-se a melhor opção em termos de rendimento, mas o PMHS foi selecionado como condição padrão para as etapas seguintes, conciliando bom desempenho com menor custo operacional.

Na etapa de otimização do ativante da reação, observou-se que esse aditivo também exerceu papel fundamental no rendimento do processo. Entre os ativantes testados, o trifluorometanossulfonato de trimetilsilila (TMSOTf) apresentou o melhor resultado, alcançando rendimento de 78% (**Tabela 4, Entrada 1**). Esse desempenho pode estar associado à sua alta capacidade de ativação eletrofílica, favorecendo a geração do radical a partir do éster redox-ativo e promovendo maior eficiência na etapa de descarboxilação. Os ácidos fortes TfOH e TsOH também apresentaram rendimentos elevados (**Entradas 3-4**), indicando que a ativação ácida é eficaz para estimular a reação. Em contraste, o p-toluenossulfonil cloreto (TsCl) suprimiu o rendimento para 11% (**Entrada 2**), sugerindo que sua reatividade não foi suficiente para ativar de forma eficiente o substrato ou que tenha competido de maneira desfavorável com outros componentes do meio reacional. Dessa forma, o TMSOTf foi estabelecido como a condição mais adequada até o momento. Entretanto, a utilização de ácidos como TfOH e TsOH ainda se mostra promissora e poderá ser considerada em futuras investigações, sobretudo em estudos de custo-benefício ou de escalabilidade.

Portanto, a condição considerada mais eficiente até o momento foi aquela que empregou DMA como solvente, 10 mol% de FeCl₃·6H₂O como catalisador, PMHS (3 equiv.) como fonte de hidrogênio e TMSOTf como ativante (**Esquema da Figura 2**). O rendimento obtido nessas condições foi determinado por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC), cujo resultado está apresentado na Figura 2. No cromatograma, observa-se o pico correspondente ao undecano (n-C₁₁), produto principal da reação de descarboxilação redutiva, acompanhado do padrão interno (P) e do n-C₂₂, produto de acoplamento. A elevada intensidade do sinal de n-C₁₁ evidencia a alta seletividade da reação, enquanto a presença do padrão interno permitiu a quantificação precisa do produto e, consequentemente, a determinação confiável do rendimento. Esses dados reforçam a robustez das condições otimizadas e validam a metodologia proposta para a síntese de hidrocarbonetos renováveis.

Conclusão

O presente estudo evidenciou a viabilidade da descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos catalisada por ferro como uma estratégia eficiente para a produção de

hidrocarbonetos renováveis, com potencial aplicação como biocombustíveis drop-in. A síntese do éster redox-ativo derivado do ácido láurico foi conduzida com rendimento de até 80%, fornecendo material de partida adequado para as investigações subsequentes. As etapas de otimização permitiram identificar parâmetros críticos para a reação, como o solvente, a carga catalítica, a fonte de hidrogênio e o ativante, alcançando rendimento máximo de 87% para a formação de undecano. Esse resultado, aliado à elevada seletividade do processo, reforça a robustez e a aplicabilidade da metodologia em condições brandas e economicamente mais atrativas quando comparadas às rotas convencionais.

Como perspectivas futuras, torna-se pertinente aprofundar a otimização dos parâmetros reacionais, expandir o escopo dos ésteres redox-ativos a partir de diferentes ácidos graxos, bem como explorar a viabilidade de reações one-pot, que poderiam reduzir etapas operacionais e aprimorar a eficiência global do processo. Por fim, a aplicação do protocolo desenvolvido em óleos vegetais hidrolisados surge como um passo importante para avaliar sua viabilidade prática e seu potencial de inserção no contexto da produção sustentável de biocombustíveis drop-in.

Referências

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2024: Ano base 2023. Rio de Janeiro: EPE, 2024.

KUMAR, K.; DAS, D. Carbon Dioxide Sequestration by Biological Processes. In: BHANAGE, B. M.; ARAI, M. (org.). Green Chemistry and Sustainable Technology Transformation and Utilization of Carbon Dioxide. Heidelberg: Springer, 2014. p. 303–334.

PATA, U. K. Linking renewable energy, globalization, agriculture, CO₂ emissions and ecological footprint in BRIC countries: A sustainability perspective. Renewable Energy, v. 173, p. 197–208, 2021.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of biofuels. Industrial Crops and Products, v. 129, p. 201–205, 2019.

ASOKAN, M. A.; SENTHUR PRABU, S.; PRATHIBA, S.; MISHRA, S.; MITTAL, H.; VERMA, V. Emission and performance behavior of safflower oil biodiesel/diesel blends in DI diesel engine. Materials Today: Proceedings, v. 46, p. 8266–8270, 2021.

DOUVARTZIDES, S. L.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N.; GOULA, M. A. Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. Energies, v. 12, n. 809, 2019.

AMEEN, M.; MOHAMMAD, T. A.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; YASIR, M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 1072–1088, 2017.

KARATZOS, S.; DYK, J. S.; MCMILLAN, J. D.; SADDLER, J. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

WEI, H.; LIU, W.; CHEN, X.; YANG, Q.; LI, J.; CHEN, H. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel*, v. 254, p. 115599–115614, 2019.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; LIRA-FLORES, J. A.; HERNÁNDEZ, S. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 709–729, 2017.

ROGERS, K. A.; ZHENG, Y. Selective deoxygenation of biomass-derived bio-oils within hydrogen-modest environments: A review and new insights. *ChemSusChem*, v. 9, p. 1750–1772, 2016.

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy*, v. 105, p. 197–206, 2017.

CHEN, H.; LIU, Y. A.; LIAO, X. Recent progress in radical decarboxylative functionalizations enabled by transition-metal (Ni, Cu, Fe, Co or Cr) catalysis. *Synthesis*, v. 52, n. 1, p. A–AC, 2020.

PARIDA, S. K.; MANDAL, T.; DAS, S.; HOTA, S. K.; SARKAR, S. D.; MURARKA, S. Single electron transfer-induced redox processes involving N-(acyloxy)phthalimides. *ACS Catalysis*, v. 11, p. 1640–1683, 2021.

QIN, T.; MALINS, L. R.; EDWARDS, J. T.; MERCHANT, R. R.; NOVAK, A. J. E.; ZHONG, J. Z.; MILLS, R. B.; YAN, M.; YUAN, C.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. Nickel-catalyzed Barton decarboxylation and Giese reactions: A practical take on classic transforms. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 56, n. 1, p. 260–265, 2017.

SILVA, M. S. B. et al. Descarboxilação redutiva catalisada por níquel para produção de biocombustíveis drop-in. *RSC Advances*, v. 12, p. 27889–27894, 2022.

NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. 7, 522–524, 1978.

Anexos



Figura 1-Mecanismo geral de formação do éster redox-ativo.



Esquema 1 - Condições iniciais de otimização da descarboxilação redutiva



Tabela 1 - Otimização do solvente da reação.



Tabela 2 - Otimização da estequiometria do catalisador.



Tabela 3 - Otimização da Fonte de hidrogênio.



Tabela 4 - Otimização do Ativante da reação.



Figura 2 – Reação de descarboxilação redutiva do éster láurico: cromatograma da amostra.

CÓDIGO: ET1297

AUTOR: JOYCE FERNANDA ASSIS DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Produção de um gel tópico contendo *Harpalyce brasiliana* Benth e avaliação do potencial antiofídico induzido pela serpente *Bothrops leucurus*.

Resumo

Os acidentes ofídicos representam um sério problema de saúde pública. Dados obtidos pelo Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN) estima cerca de 30.000 acidentes com serpentes por ano, sendo registrado 125 óbitos, onde o gênero *Bothrops* é o principal responsável. A única forma de tratamento eficaz é a soroterapia, entretanto apresenta uma série de limitações, entre elas a ineficácia na inibição dos efeitos local. Pensando nisso, este plano tem como objetivo produzir um gel fitoterápico tópico contendo o extrato da *Harpalyce brasiliana* Benth (Hb) que seja capaz de inibir o efeito edematogenico induzido pela serpente *Bothrops leucurus*. Camundongos receberam 50 μ L de Blv (1 μ g/pata), por via intraplantar (i.pl.). Simultaneamente, foram tratados, por via tópica, com 40 mg/pata de placebo ou Hb 2,5% e Hb 5,0%. O grupo antiveneno recebeu peçonha (i.pl.) e foi tratado com 100 μ L de antiveneno por via intraperitoneal. O edema foi mensurado entre 0,5 - 3 h e os níveis da enzima mieloperoxidase (MPO) e das citocinas pró-inflamatórias (IL-1 β e IL-6) foram determinados. Os resultados demonstraram um efeito satisfatório das formulações, em ambas concentrações, ao inibir os efeitos locais causados pela peçonha, reduzindo o edema e níveis de MPO e citocinas pró-inflamatória. Nossos resultados revelam o potencial antiofídico local do gel, propondo uma alternativa inovadora no tratamento de picadas de serpentes, bem como fornece subsídios para futuros estudos farmacológicos.

Palavras-chave: Antiofídico; *Bothrops leucurus*; *Harpalyce brasiliana*.

TITLE: Production of a topical gel containing *Harpalyce brasiliana* Benth and evaluation of its antiophidic potential induced by *Bothrops leucurus* venom

Abstract

Snakebites represent a serious public health problem. Data obtained from the Notifiable Diseases Information System (SINAN) estimate around 30,000 snakebite incidents per year, with 125 recorded deaths, in which the *Bothrops* genus is the main culprit. The only effective treatment available is antivenom therapy; however, it presents several limitations, including inefficacy in inhibiting local effects. With this in mind, the aim of

this plan is to produce a topical herbal gel containing extract from *Harpalyce brasiliana* Benth (Hb) capable of inhibiting the edematogenic effect induced by the snake *Bothrops leucurus*. Mice received 50 μ L of Blv (1 μ g/paw) via the intraplantar (i.pl.) route. Simultaneously, they were treated topically with 40 mg/paw of placebo or Hb 2.5% and Hb 5.0%. The antivenom group received venom (i.pl.) and was treated with 100 μ L of antivenom via the intraperitoneal route. Edema was measured between 0.5–3 h, and levels of the enzyme myeloperoxidase (MPO) and pro-inflammatory cytokines (IL-1 β and IL-6) were determined. The results demonstrated a satisfactory effect of the formulations, at both concentrations, in inhibiting the local effects caused by the venom, reducing edema and the levels of MPO and pro-inflammatory cytokines. Our findings reveal the local antiophidic potential of the gel, proposing an innovative alternative for the treatment of snakebites, as well as providing support for future pharmacological.

Keywords: Antiophidic; *Bothrops leucurus*; *Harpalyce brasiliana*.

Introdução

A Organização Mundial de Saúde evidenciou que as picadas de serpente estão na lista de doenças tropicais negligenciadas, representando cerca de 2.700.000 casos por ano, sendo responsável por 138.000 mortes [1]. No Brasil, estima-se cerca de 30.000 casos de picadas de serpentes por ano, com 125 óbitos, sendo o gênero *Bothrops* responsável por 80% dos acidentes [2].

Para o tratamento eficaz a única alternativa terapêutica é a soroterapia, responsável por neutralizar os efeitos sistêmicos causados pelo envenenamento. No entanto, apresenta limitações no tratamento dos efeitos locais, apresenta um alto custo de produção, baixa estabilidade e pode causar sérias reações adversas (reações de hipersensibilidade, anafilaxia e doença do soro). Além disso, não são todas as vítimas que tem acesso tratamento, uma vez que não possuem acesso ao sistema básico de saúde [3–5].

Neste cenário, as plantas tem recebido bastante atenção, pois são consideradas ótimas fontes de compostos biologicamente ativos, de fácil acesso, baixo custo e em sua maioria podem tratar diversas enfermidades com o mínimo de efeitos adversos [6].

Além disso, estudos evidenciaram que o uso de produtos naturais e/ou derivados sintéticos a partir de um protótipo natural, tem sido utilizados para a descoberta de novas moléculas ativas, representando cerca de 60% dos fármacos aprovados para o tratamento de inúmeras doenças humanas [7].

A *Harpalyce brasiliana* Benth (Leguminosae) é uma espécie endêmica do Brasil, conhecida popularmente como “raiz de cobra” que é amplamente usado na medicina popular como antídoto para picadas de serpentes [8–10]. Um estudo realizado por Nakagawa et al. (1982) [11] revelou o potencial antiofídico do “Específico Pessoa”, um fitoterápico bastante utilizado na região norte do país. Neste estudo, dois pterocarpanos prenilados (Cabenequinas A-I e A-II) foram identificados e atribuídos como os principais componentes para este potencial. Anos depois, os mesmos compostos foram identificados no extrato hidroetanólico das raízes da *H. brasiliana*. Além das cabenequinas foi possível evidenciar no extrato hidroetanólico das raízes a presença de pterocarpanos prenilados e geranilados, como 4'-desidroxi-cabenequina A-I, cabenequina A-I, cabenequina A-II, 5'-hidroxi-2',3'-desidro-cabenequina A-II, 2',3'-desidro-cabenequina A-II, harpalcina I, leiocarpina, maackiaina, medicarpina e edunol [8,12]. Diante dos escassos estudos evidenciando o potencial terapêutico da espécie, bem como

seu uso na medicina popular para o tratamento de picadas de serpentes, esse projeto tem como perspectiva caracterizar constituintes fitoquímicos do extrato hidroetanólico das raízes da *Harpalyce brasiliana* e avaliar seu potencial antiofídico local de formulações contendo o extrato ou constituintes isolados da espécie através do modelo de edema de pata induzido por peçonha da serpente *Bothrops leucurus*.

Metodologia

Material vegetal

As raízes de *Harpalyce brasiliana* foram coletadas em julho de 2013, no município do Crato, estado do Ceará, Brasil (latitude -7,409667, longitude -39,360917). A exsiccata correspondente (EAC 58395) foi depositada no Herbário Prisco Bezerra, vinculado ao Instituto de Biologia da Universidade Federal do Ceará (UFC), sendo a identificação botânica realizada pelo Me. Edson de Paula Nunes. A coleta foi registrada no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen), sob o número de protocolo AAB80DA.

Preparo do extrato

As raízes de *Harpalyce brasiliana* foram submetidas à extração com etanol a 70% (etanol:água, v/v), à temperatura de 40 °C. O solvente foi posteriormente removido sob pressão reduzida, também a 40 °C, utilizando um rotaevaporador (Fisatom), resultando em um extrato escuro e viscoso, com rendimento final de 103 g. Uma porção desse extrato foi armazenada a -20 °C e, no momento do uso, dissolvida em tampão fosfato salino (Pbs, NaCl 137 mM, KCl 3 mM, KH₂PO₄ 1.5 mM, e Na₂HPO₄ 10 mM, pH 7.4).

Desenvolvimento de formulações

Para preparação do gel foram utilizados os excipientes propilenoglicol (3%, p/p), polaxâmero F-127 (15%, p/p), hidroxipropilmetilcelulose (2%, p/p), álcool isopropílico (5%, p/p) e metilparabeno (0,2%, p/p), para posterior incorporação do extrato, conforme descrito por Xavier-Santos et al. 2018 [13]. As formulações placebo (gel base sem extrato) e gel contendo 2,5 e 5,0% de extrato hidroetanólico das raízes de *H. brasiliana* (Hb 2,5% e Hb 5,0%, respectivamente), foram mantidas a 8 °C, sob proteção de umidade e luz, por pelo menos 24 h antes das metodologias in vivo.

Animais

O protocolo experimental foi aprovado pelo Comitê de Ética em Experimentação Animal da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sob o número 187.041/2019. Foram utilizados camundongos albinos da linhagem Swiss (peso entre 25 e 35 g, com idade entre 6 e 8 semanas), mantidos em condições controladas de temperatura (22 ± 2 °C) e ciclo claro/escuro de 12/12 horas. Os animais foram obtidos do Biotério do Centro de Ciências da Saúde da UFRN e distribuídos em grupos experimentais com cinco animais (n = 6). Ao término dos experimentos, os animais foram eutanasiados por via intraperitoneal, mediante administração de xilazina (30 mg/kg) e cetamina (300 mg/kg).

Antiveneno e peçonha

O antiveneno foi obtido da Lema-Injex (Lote: 007/19 D, Vespesiano, Minas Gerais, Brasil). A produção do soro foi realizada com plasmas de cavalos imunizados com uma mistura de peçonhas de Bothrops jararaca e Crotalus durissus terrificus, onde cada microlitro do antiveneno neutraliza 2 mg de peçonha de B. jararaca. A peçonha liofilizada da serpente Bothrops leucurus foi cedida pelo Instituto Butantan (São Paulo, São Paulo, Brasil), tendo seu uso autorizado pelo Sistema de Informações e Biodiversidade Brasileiro (SISBIO) sob o número de protocolo ABB2A47. A peçonha foi pesada, estocada em -20 °C e no momento do uso dissolvida em Pbs (1 mg/mL).

Modelo de edema de pata induzido pela peçonha de Bothrops leucurus

A atividade antiedematogênica foi avaliada utilizando modelo de edema de pata induzido pela peçonha, segundo Silva et al., 2022 [4]. Inicialmente, os aniamis receberam 50 µL de Blv (1 µg/pata), por via intraplantar (i.pl.), na pata traseira. Simultaneamente, os camundongos foram tratados, por via tópica, com 40 mg/pata de placebo ou Hb 2,5% e Hb 5,0%. Para os animais que receberam o Blv, o tratamento com formulações foi reaplicado 1,5 h, após o primeiro tratamento. O grupo antiveneno (Av) recebeu peçonha (i.pl.) e foi tratado com 100 µL de antiveneno por via intraperitoneal (i.p.), apenas uma vez. Para os animais que receberam Blv, a espessura da pata (mm) foi medida entre 0,5 - 3 h, com paquímetro digital (Digimess, São Paulo, São Paulo, Brasil). Além disso, a área sob a curva (AUC) foram determinadas utilizando a regra trapezoidal. Após a eutanásia, a região subplantar das patas foi coletada e armazenada a -20 °C para medição dos níveis da enzima mieloperoxidase (MPO) e das citocinas pró-inflamatórias (IL-1β e IL-6).

Determinação da mieloperoxidase (MPO)

A determinação dos níveis de MPO foi determinado conforme Felix-Silva et al., 2017 e Posadas et al., 2004 [14,15].

Determinação de citocinas (IL-6 e IL-1β) Os níveis de IL-6 e IL-1β foram determinados através do ensaio de imunoabsorção ligada à enzima (ELISA), utilizado o kit Ebioscience (R&D Systems, Minneapolis, Minnesota, Estados Unidos da América) de acordo com as instruções do fabricante. Os resultados foram expressos em pg/mL.

Análise estatística

Os dados foram expressos como média ± erro padrão da média. As análises estatísticas foram realizadas através da análise de variância unidirecional (ANOVA) seguida do teste de Tukey usando o GraphPad Prism versão 5.00 (San Diego, Califórnia, Estados Unidos da América). Uma diferença nos valores médios de * p < 0,001, ** p < 0,01 ou * p < 0,05 foi considerada estatisticamente significativa.

Resultados e Discussões

As formulações tópicas placebo (gel base sem extrato) e aquelas contendo 2,5% e 5,0% do extrato hidroetanólico das raízes de *H. brasiliensis* (Hb 2,5% e Hb 5,0%, respectivamente) foram obtidas com sucesso. Os géis contendo o extrato apresentaram aspecto homogêneo, viscoso, coloração amarelada, característica da tonalidade natural do extrato (Figura 1). O uso de formulações tópica contendo extrato bioativo para o tratamento de picadas de serpentes do gênero *Bothrops* tem sido estudada nos últimos anos [16]. Isso porque a única terapia eficaz para tratar os acidentes ofídicos é a administração intravenosa de antiveneno de serpentes, agentes imunobiológicos produzidos para neutralizar os efeitos sistêmicos associados ao envenenamento. No entanto, o antiveneno é ineficaz na maioria dos casos de lesão tecidual local [14]. Essa limitação faz com que os pesquisadores intensifiquem suas pesquisas em alternativas terapêuticas naturais que venham complementar a soroterapia convencional. Os animais que receberam Blv (i.pl.) e tratamento tópico com placebo apresentaram intensa formação de edema após 3 horas, acompanhada da elevação dos níveis de MPO e de citocinas pró-inflamatórias, em comparação ao grupo Pbs (camundongos que receberam Pbs (i.pl.) e tratamento tópico com placebo). Em contraste, os camundongos que receberam Blv (i.pl.) e foram tratados com Hb a 2,5% ou 5,0% apresentaram redução da porcentagem de edema em todos os tempos avaliados (Figura 2A). Considerando a progressão da redução do edema ao longo das 3 horas (ASC), ambas as concentrações do extrato demonstraram potencial antiedematogênico semelhante (Figura 2B). De forma consistente, observou-se redução nos níveis de MPO nos grupos tratados com Hb 5,0% em relação ao grupo Blv (Figura 2C). Esses resultados corroboram com a diminuição significativa dos níveis de citocinas pró-inflamatórias IL-6 e IL-1 β na região subplantar (Figuras 2D e 2E, respectivamente) em todos os grupos tratados com o extrato. Em todos os experimentos, utilizou-se soro antiveneno como controle (Figura 2).

Um dos principais sinais clássicos do envenenamento local é a formação de edema no momento da picada. O edema é um evento multifatorial característico dos acidentes ofídicos botrópicos, resultante da rápida ação das toxinas na microvasculatura. Esse processo desencadeia a liberação de histamina e eicosanoides, que promovem vasodilatação e aumentam a permeabilidade vascular na área afetada. Como consequência, ocorre extravasamento de plasma e ativação de diversos mediadores endógenos, acompanhados pelo recrutamento de fatores de coagulação, citocinas e células do sistema imune, estabelecendo uma intensa resposta inflamatória no local da picada [4]. Além disso, enzimas como hialuronidases contribuem com o quadro de envenenamento ao degradarem o ácido hialurônico presente na matriz extracelular dos tecidos conjuntivos frouxos, desestabilizando-os e facilitando a difusão das toxinas para regiões adjacentes. A degradação do ácido hialurônico gera produtos que atuam como padrões moleculares associados a danos (DAMPs), os quais possuem reconhecida atividade pró-inflamatória [17]. O mecanismo envolvido na inibição dos efeitos edematogênicos ainda não está esclarecido, entretanto é possível que os compostos bioativos presentes no extrato contido na formulação tópica, em especial os pterocarpanos prenilados e geranilados sejam os responsáveis, em parte, pelo o efeito anti-inflamatório do envenenamento [18]. Apesar do ineditismo dos achados encontrados, estudos adicionais serão necessários para comprovar os efeitos evidenciados, bem como elucidar o possível mecanismo de ação envolvido no efeito antiofídico

Conclusão

Nossos resultados demonstraram que as formulações contendo extrato hidroetanólico das raízes da *Harpalyce brasiliana* apresentou potencial antiofídico tópico no modelo de edema de pata induzido pela peçonha de *B. leucurus*. A presença de flavonoides pode ser, em parte, responsável pelo possível efeito antiofídico desencadeado pelo extrato, evidenciando o uso da espécie na medicina popular. Ademais, outros ensaios devem ser realizados para entender melhor os efeitos farmacológicos relacionados a espécie vegetal e assim elucidar de possíveis mecanismos de ação relacionados com o caráter antiofídico.

Referências

1. WHO <https://www.who.int/data/mortality/country-profile>. 2019, (accessed 10 April 2022).
2. Ministério da saúde do Brasil Brasil Copatrocina Resolução Para o Problema Dos Acidentes Ofídicos No Mundo.
3. Kallel, H.; Mayence, C.; Houcke, S.; Mathien, C.; Mehdaoui, H.; Gutiérrez, J.M.; Megarbane, B.; Hommel, D.; Resiere, D. Severe Snakebite Envenomation in French Guiana: When Antivenom Is Not Available. *Toxicon* 2018, 146, 87–90, doi:10.1016/j.toxicon.2018.04.004.
4. Silva, D.P.; Ferreira, S.S.; Torres-Rêgo, M.; Furtado, A.A.; Yamashita, F.O.; Diniz, E.A.S.; Vieira, D.S.; Ururahy, M.A.G.; Silva-Júnior, A.A.; Luna, K.P.O.; et al. Antiophidic Potential of Chlorogenic Acid and Rosmarinic Acid against *Bothrops Leucurus* Snake Venom. *Biomed. Pharmacother.* 2022, 148, 112766, doi:10.1016/j.biopha.2022.112766.
5. Ferreira, S.S.; Silva, D.P.; Torres-Rêgo, M.; Silva-Júnior, A.A.; Fernandes-Pedrosa, M.F. The Potential of Phenolic Acids in Therapy against Snakebites: A Review. *Toxicon* 2021, 208, 1–12, doi:10.1016/j.toxicon.2021.12.019.
6. Majouli, K.; Hamdi, A.; Abdelhamid, A.; Bouraoui, A.; Kenani, A. Anti-Inflammatory Activity and Gastroprotective Effect of *Hertia Cheirifolia* L. Roots Extract. *J. Ethnopharmacol.* 2018, 217, 7–10, doi:10.1016/j.jep.2018.02.010.6. 02.010.
7. Newman, D.J.; Cragg, G.M. Natural Products as Sources of New Drugs over the Nearly Four Decades from 01/1981 to 09/2019. *J. Nat. Prod.* 2020, 83, 770–803, doi:10.1021/acs.jnatprod.9b01285.
8. Araújo, R.M.; Lima, M.A.S.; Silveira, E.R. Pterocarpan and a Novel Flavanone from *Harpalyce Brasiliana* Roots. *J. Braz. Chem. Soc.* 2009, 20, 935–938, doi:10.1590/s0103-50532009000500019.
9. Pontes, M.C.N.D.; Torres-Rêgo, M.; Aquino, A.K.S.; Aquino, N.C.; Teles, Y.C.F.; Ximenes, R.M.; Monteiro, H.S.A.; Silveira, E.R.; Araújo, R.M. *Harpalyce Brasiliana* Benth: A Prolific Source of Bioactive Flavonoids with Antiophidic Potential.

- Phytochem. Lett. 2021, 41, 158–167, doi:10.1016/j.phytol.2020.09.025.
10. Queiroz, L.P., São-Mateus, W. Harpalyce Brasileira Em Lista de Espécies Da Flora Do Brasil Jardim Botânico Do Rio de Janeiro. Disponível Em:
<<http://Floradobrasil.Jbrj.Gov.Br/Jabot/Floradobrasil/FB29715>>. (Accessado Em 19 Maio 2019).
11. Nakagawa, M.; Nakanishi, K.; Darko, L.L.; Vick, J.A. Structures of Cabenegrins A-I and A-II, Potent Anti-Snake Venoms. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 3855–3858, doi:10.1016/S0040-4039(00)87726-6.
12. Araújo, R.M.; Pinheiro, S.M.; Lima, M.A.S.; Silveira, E.R. Complete NMR Data Assignments for Novel Pterocarpanes from Harpalyce Brasileira. *Magn. Reson. Chem.* 2008, 46, 890–893, doi:10.1002/mrc.2269.
13. Xavier-Santos, J.B.; Félix-Silva, J.; Passos, J.G.R.; Gomes, J.A.S.; Fernandes, J.M.; Garcia, V.B.; Araújo-Junior, R.F.; Zucolotto, S.M.; Silva-Junior, A.A.; Fernandes-Pedrosa, M.F. Development of an Effective and Safe Topical Anti-Inflammatory Gel Containing *Jatropha Gossypifolia* Leaf Extract: Results from a Pre-Clinical Trial in Mice. *J. Ethnopharmacol.* 2018, 227, 268–278, doi:10.1016/j.jep.2018.09.007.
14. Félix-Silva, J.; Gomes, J.A.S.; Xavier-Santos, J.B.; Passos, J.G.R.; Silva-Júnior, A.A.; Tambourgi, D. V.; Fernandes-Pedrosa, M.F. Inhibition of Local Effects Induced by Bothrops Erythromelas Snake Venom: Assessment of the Effectiveness of Brazilian Polyvalent Bothropic Antivenom and Aqueous Leaf Extract of *Jatropha Gossypifolia*. *Toxicon* 2017, 125, 74–83, doi:10.1016/j.toxicon.2016.11.260.
15. Posadas, I.; Bucci, M.; Roviezzo, F.; Rossi, A.; Parente, L.; Sautebin, L.; Cirino, G. Carrageenan-Induced Mouse Paw Oedema Is Biphasic, Age-Weight Dependent and Displays Differential Nitric Oxide Cyclooxygenase-2 Expression. *Br. J. Pharmacol.* 2004, 142, 331–338, doi:10.1038/sj.bjp.0705650.
16. Xavier-Santos, J.B.; Passos, J.G.R.; Gomes, J.A.S.; Cruz, J.V.C.; Alves, J.S.F.; Garcia, V.B.; da Silva, R.M.; Lopes, N.P.; Araújo-Junior, R.F.; Zucolotto, S.M.; et al. Topical Gel Containing Phenolic-Rich Extract from *Ipomoea Pes-Capre* Leaf (Convolvulaceae) Has Anti-Inflammatory, Wound Healing, and Antiophidic Properties. *Biomed. Pharmacother.* 2022, 149, 112921, doi:10.1016/j.biopha.2022.112921.
17. Sunitha, K.; Hemshekhar, M.; Thushara, R.M.; Santhosh, M.S. Inflammation and Oxidative Stress in Viper Bite: An Insight within and Beyond. *Toxicon* 2015, 98, 89–97, doi:10.1016/j.toxicon.2015.02.014.
18. Torres-Rêgo, M.; Aquino-Vital, A.K.S.; Cavalcanti, F.F.; Rocha, E.E.A.; Daniele-Silva, A.; Furtado, A.A.; Silva, D.P.; Ururahy, M.A.G.; Silveira, E.R.; Fernandes-Pedrosa, M.F.; et al. Phytochemical Analysis and Preclinical Toxicological, Antioxidant, and Anti-Inflammatory Evaluation of Hydroethanol Extract from the Roots of *Harpalyce Brasileira* Benth (Leguminosae). *J. Ethnopharmacol.* 2022, 294, 115364, doi:10.1016/j.jep.2022.115364.

Anexos



figura



gráficos

CÓDIGO: ET1307

AUTOR: GUILHERME CORDULA FIRMINO SEGUNDO

COAUTOR: RAFAEL DA SILVA FERNANDES

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Utilização de casca de caju na preparação de fluidos de perfuração aquosos de baixo impacto ambiental

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar a utilização da casca de caju (biomassa) como aditivo para fluidos de perfuração aquosos. As cascas foram fornecidas e previamente caracterizadas pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). A avaliação de desempenho dos fluidos de perfuração, com e sem a casca de caju, foi realizada por meio de análises reológicas e de volume de filtrado. Como resultado, observou-se que a substituição do polímero sintético, aditivo convencional do fluido, pela biomassa, apresentou melhor viscosidade e taxa de cisalhamento, porém, teve uma má atuação como redutor de filtrado. Além de apresentar um bom desempenho na reologia, mas não em outros papéis, a aplicação da biomassa apresenta a vantagem de ser um produto de menor valor agregado e menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Fluidos de perfuração; Reologia; Biomassa. Casca de caju.

TITLE: Use of cashew shells in the preparation of aqueous drilling fluids with low environmental impact

Abstract

The present study aimed to evaluate the use of cashew nutshell (biomass) as an additive for water-based drilling fluids. The cashew shell was supplied and previously characterized by Embrapa (Brazilian Agricultural Research Corporation). The performance of drilling fluids, with and without cashew shell, was assessed through rheological analyses and filtrate volume measurements. As a result, it was observed that the replacement of the conventional synthetic polymer additive by the biomass, presented better results and shear rate, however, it had poor performance as a filtrate reducer. In addition to presenting a good performance in rheology, but not in other roles, the use of biomass presents the advantage of being a lower value-added product with reduced environmental impact.

Keywords: Drilling Fluids; Rheology; Biomass; Cashew shell.

Introdução

Na Indústria petrolífera, os fluidos de perfuração, também conhecido como lama de perfuração, desempenham um papel fundamental na extração de recursos naturais, como petróleo e gás. Eles atuam lubrificando a broca, estabilizando as formações e carregando os cascalhos para fora do poço. Durante o processo, a lama circula continuamente: desce por uma tubulação, passa pela broca coletando os detritos, retorna à superfície, é filtrada e reutilizada.

O uso de fluidos de perfuração ocorre em grande escala e, atualmente, os mais eficientes são formulados com polímeros sintéticos, empregando como viscosificantes, inibidores de argilas, controladores de filtrado e espessantes. Entretanto, o aspecto negativo da utilização de polímeros sintéticos em contato com solo e o meio ambiente está relacionado à sua baixa degradabilidade e ao potencial de formação de subprodutos tóxicos. Nesse contexto, surge a necessidade de substituir esses compostos sintéticos por compostos naturais. No caso específico dos viscosificantes, os polímeros naturais — como polissacarídeos, celulose e lignina — apresentam-se como alternativas promissoras.

O caju, de nome científico *Anacardium occidentale*, é uma planta típica do litoral nordestino brasileiro, apresenta, nas fibras branqueadas da casca de seu pedúnculo, uma série de cadeias poliméricas naturais, como lignina, hemicelulose e alpha-celulose. O tratamento de branqueamento químico faz com que as fibras da casca de caju apresentem melhor estabilidade, transformando-se em um material limpo e de melhor adesão.

Mesmo apresentando uma composição promissora, até o momento, não há relatos na literatura descrevendo a aplicação de casca de caju em fluidos de perfuração. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da casca de caju (biomassa) como aditivo para fluidos de perfuração aquosos.

Metodologia

A fim de identificar as frações solúveis e insolúveis, dispersou-se as cascas de caju em água. Na sequência, a dispersão foi filtrada e seca em estufa a 45 °C. Ao final, foi realizada a caracterização química das fibras de casca de caju, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os fluidos de perfuração foram preparados a partir da dispersão/dissolução (mistura) de diferentes aditivos em 350 mL de água industrial, utilizando um misturador da marca Hamilton Beach. Os aditivos empregados foram: cloreto de sódio, magnésia, calcita, goma xantana e carbonato de sódio. Após a mistura, duas alíquotas foram separadas:

uma de 7 mL, destinada à realização de testes reológicos (Reômetro Haake, Reoterm), para determinação da viscosidade e da tensão de cisalhamento; e outra de 200 mL, utilizada para avaliação do volume de filtrado em filtro prensa, sob pressão de 100 psi e tempo de 30 minutos.

Em ambos os ensaios, utilizou-se como referência um fluido base, no qual substitui o amido pelas fibras da casca de caju. As fibras de casca de caju branqueadas, cuja caracterização química está apresentada na Tabela 1, foram fornecidas pela Embrapa.

Resultados e Discussões

As Figuras 1 e 2 (Tabela 2 e 3) mostram os resultados do FTIR das fibras de caju antes e após a dispersão em água. Os resultados de FTIR indicam o desaparecimento da banda abaixo de 1000 cm⁻¹, relacionada a fração solúvel contendo sais com ligações do tipo M-O (metal - oxigênio)

As Figuras 3 e 4 mostram os resultados do reômetro, onde o fluido, com as fibras da casca de caju, apresentou uma viscosidade significativamente superior ao fluido base em diferentes taxas de cisalhamento.

No ensaio de filtração em filtro prensa, realizado sob pressão de 100 psi durante 30 minutos, o fluido base apresentou um volume de filtrado de apenas 4,7 mL. Já o fluido contendo fibras de casca de caju mostrou menor resistência à filtração, permitindo a passagem de 12,9 mL. Essa diferença pode ser atribuída às características estruturais das fibras, que apresentam menor capacidade de formar uma barreira compacta sobre o meio filtrante em comparação ao amido. Assim, a rede fibrosa menos densa favorece a passagem da fase líquida, resultando em maior volume de filtrado.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstram que as fibras de casca de caju branqueadas apresentam potencial para aplicação como aditivo em fluidos de perfuração aquosos. A caracterização química (FTIR) confirmou a presença de lignina, hemicelulose e α -celulose, componentes responsáveis pelas propriedades poliméricas do material. Nos ensaios reológicos, observou-se aumento significativo da viscosidade em comparação ao fluido base, indicando que as fibras atuam de forma eficiente como viscosificante natural.

Por outro lado, no teste de filtração, verificou-se que o fluido contendo fibras de casca de caju apresentou menor resistência à passagem da fase líquida, resultando em maior volume de filtrado em relação ao fluido com amido. Esse comportamento está

relacionado à estrutura menos compacta da rede fibrosa, que dificulta a formação de um reboco denso sobre o meio filtrante.

De forma geral, os resultados evidenciam que a casca de caju pode ser considerada uma alternativa promissora e renovável para substituição de aditivos sintéticos em fluidos de perfuração, especialmente no que se refere ao aumento da viscosidade. Entretanto, ajustes adicionais de formulação são necessários para otimizar o controle de filtrado, a fim de ampliar a aplicabilidade desse biopolímero em condições operacionais da indústria petrolífera.

Referências

- [1] SILVA, Silvia Helena Fuentes da; SANTOS, Patricia Soares Bilhalva dos; LABIDI, Jalel; BRIONES, Rodrigo; GATTO, Darci Alberto. Caracterização por FTIR das ligninas Kraft liquefeitas, sob diferentes condições de reação. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 18., 2016, Pelotas. Anais [...]. Pelotas: UFPel, 2016.
- [2] RODRIGUES, Leonarde do Nascimento. Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.
- [3] Marcondes LS Azevedo, Rosangela C. Balaban, Elessandre A. Souza, Fábio P. Fagundes, Júlio CO Freitas & Rafael S. Fernandes (20fev2025): Cinzas de biomassa como novo aditivo para fluidos de perfuração ecologicamente corretos: caracterização química e avaliação de propriedades reológicas e de filtração, Petroleum Science and Technology, DOI:10.1080/10916466.2025.2464032
- [4] MEDEIROS, Suzan Ialy Gomes de. Obtenção do ricinoleato de D-glicose e sua aplicação em fluidos de perfuração. 2012. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, 2012.
- [5] IMA, Antônio Calixto; GARCÍA, Nelson Horacio Pezoa; LIMA, Janice Ribeiro. Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju. Boletim CEPPA, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 133-144. 2004.

Anexos



Figura 1 - FTIR do fluido com casca de caju não lavado



Figura 2 - FTIR do fluido com casca de caju lavado



Tabela 1 - Caracterização das fibras da casca de caju, enviadas pela Embrapa, depois do branqueamento[1], [2]



Tabela 2 - Resultado do FTIR da fração não lavada[1], [2]



Figura 3 - Comparação dos resultados dos testes reológicos obtidos do fluido com e sem as fibras branqueadas da casca de caju.



Figura 4 - Comparação dos resultados dos testes reológicos obtidos do fluido com e sem as fibras branqueadas da casca de caju.



Tabela 3 - Resultado do FTIR da fração lavada[1], [2]

CÓDIGO: ET1322

AUTOR: NATALIA ERNESTO ALVES

COAUTOR: ISAAC JALES COSTA SOUZA

ORIENTADOR: LUZ MILENA ZEA FERNANDEZ

TÍTULO: Modelo de regressão dinâmico autoregressivo de primeira ordem com resposta Bell Touchard para séries temporais de valores inteiros não negativos.

Resumo

Uma série temporal é uma coleção de observações, feitas em sequência durante um intervalo de tempo. Com a ajuda de uma série temporal podemos encontrar tendências, e ou, padrões em um determinado conjunto de dados, além de fazer previsões e estimar valores no futuro.

Como esperado, para que a previsão e análise dos dados seja bem sucedida é necessário encontrar o modelo ideal, com o modelo certo, podemos garantir uma previsão mais segura.

Neste trabalho, investigamos o modelo BeTo-GAR(1) e apresentamos os resultados de simulações de Monte Carlo realizadas para avaliar o desempenho dos estimadores de seus parâmetros em diferentes cenários.

Palavras-chave: Série temporal, Tendências, Previsão, BeTo-GAR(1)

TITLE: First-order dynamic autoregressive regression model with Bell-Touchard response for time series of non-negative integer values.

Abstract

A time series is a collection of observations recorded sequentially over a period of time. With the help of a time series, we can identify trends and/or patterns in a given dataset, as well as make forecasts and estimate future values.

As expected, for forecasting and data analysis to be successful, it is necessary to find the ideal model. With the appropriate model, we can ensure more reliable predictions.

In this study, we investigate the BeTo-GAR(1) model and present the results of Monte Carlo simulations conducted to evaluate the performance of its parameter estimators under different scenarios.

Keywords: Temporal series, Trends, Forecasting, BeTo-GAR(1)

Introdução

Uma série temporal é um conjunto de observações registradas sequencialmente ao longo de um intervalo de tempo. A análise desse tipo de dado permite identificar tendências e padrões, além de possibilitar previsões e estimativas para valores futuros.

Para que a previsão e a análise dos dados sejam bem-sucedidas, é fundamental identificar o modelo mais adequado para ajustar os dados. A escolha correta aumenta a precisão das estimativas e garante previsões mais confiáveis. Entre os modelos mais conhecidos estão o AR (Auto-regressivo), MA (Médias móveis), ARMA (Auto-regressivo de médias móveis) e o ARIMA (BOX; JENKINS, 2015).

No entanto, quando se trata de séries temporais de contagens (compostas por valores inteiros e não negativos) esses modelos tradicionais deixam de ser apropriados, pois não captam bem a natureza discreta dos dados. Nesse contexto surge o modelo GARMA(p,q) (Generalized Autoregressive Moving Average), proposto por Benjamin et al. (2003). Esse modelo combina a estrutura ARMA com técnicas de regressão, permitindo trabalhar com distribuições que não são normais, o que o torna mais flexível para séries de contagens.

Diversos trabalhos recentes aplicaram o GARMA a diferentes distribuições com o intuito de criar modelos mais flexíveis que possam ser ajustados a mais conjuntos de dados com suas particularidades, como a distribuição Conway–Maxwell–Poisson (MELO; ALENCAR, 2020) e Bernoulli-Geométrica (SALES et al., 2022). Entre elas, destaca-se a utilização da distribuição Bell-Touchard, uma distribuição de probabilidade discreta construída a partir dos números de Bell e dos polinômios de Touchard. Essa distribuição está relacionada com a Poisson, já que seus momentos podem ser expressos por meio desses polinômios. Assim, a distribuição Bell-Touchard une conceitos combinatórios e probabilísticos, sendo utilizada em extensões de modelos clássicos, como o modelo GARMA.

O uso dessa distribuição em séries temporais amplia as possibilidades do modelo, fornecendo maior flexibilidade para representar padrões de variabilidade que

distribuições clássicas, como a Poisson ou a Binomial Negativa, não conseguem capturar.

Neste trabalho, estudamos o modelo GARMA considerando como distribuição condicional a distribuição Bell-Touchard, denotado por BeTo-GARMA(p, q). O foco estará no modelo BeTo-GARMA(0,1), que pode ser escrito por simplicidade como BeTo-GAR(1).

O objetivo principal deste trabalho é investigar o modelo, caracterizar suas propriedades e avaliar, por meio de simulações, a performance dos estimadores de seus parâmetros.

Metodologia

Para avaliar o modelo, realizamos simulações de Monte Carlo, que consistem em repetir várias vezes o mesmo experimento no computador, gerando dados sob mesmas condições e diferentes cenários. Foram feitas 10.000 réplicas para cada tamanho de amostra n . Dessa forma, conseguimos analisar como o modelo se comporta e se os estimadores realmente conseguem recuperar os valores verdadeiros dos parâmetros. A metodologia adotada envolveu a análise das propriedades da distribuição Bell-Touchard, o estudo da abordagem geral do modelo dinâmico de regressão GARMA, a derivação das expressões analíticas do modelo BeTo-GAR(1), a implementação do modelo no software R, a programação dos estimadores de máxima verossimilhança e a realização de simulações de Monte Carlo para avaliar o desempenho desses estimadores.

Na simulação, os parâmetros do modelo podem ser interpretados da seguinte forma:

- ϕ (phi): Controla a relação entre as observações atuais e as anteriores. Varia entre -1 e 1; quanto mais distante de zero, mais forte é a dependência entre o valor atual e o anterior.
- β (beta): Mede o impacto da variável explicativa sobre a variável resposta. Indica quanto uma mudança na variável explicativa influencia o resultado.
- α (alpha): Funciona como um intercepto, ou seja, representa o valor esperado da resposta quando não há efeito de β .
- ν (nu): É o parâmetro de precisão; quanto maior ν , menor a variabilidade dos dados.

Para avaliar o desempenho dos estimadores, utilizamos as seguintes medidas, esperando que todas apresentem melhorias (ou seja, sejam as menores possíveis):

- Viés: Indica o quanto, em média, o valor estimado se afasta do valor real. Um viés próximo de zero sugere um estimador não tendencioso.

- EQM (Erro Quadrático Médio): Mede a qualidade do estimador levando em conta tanto os erros médios quanto a variação desses erros. Quanto menor o EQM, mais próximos os resultados estão do valor correto.
- Desvio Padrão (DP): Mede a dispersão das estimativas em torno da média. Um desvio padrão menor indica que as estimativas estão mais concentradas em torno da média; um maior indica maior dispersão.

Foram criados três cenários para a simulação, variando os valores dos parâmetros do modelo e o tamanho da amostra :

Cenário 1: $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.6$, $\phi = 0.1$, $\nu = 0.5$

Amostras: $n = 100, 300, 600, 1000$

Cenário 2: $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.2$, $\phi = 0.1$, $\nu = 0.5$

Amostras: $n = 100, 300, 600, 1000$

Cenário 3: $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.6$, $\phi = 0.1$, $\nu = 1.5$

Amostras: $n = 100, 300, 600, 1000$

Os resultados obtidos em cada cenário foram registrados e organizados em tabelas (disponíveis em anexo), permitindo uma visualização sistemática do desempenho dos estimadores em termos de viés, erro quadrático médio e desvio padrão para cada tamanho de amostra e combinação de parâmetros. Dessa forma, tornou-se possível avaliar a consistência e precisão dos estimadores do modelo BeTo-GAR(1).

Resultados e Discussões

A partir das simulações realizadas, foi possível observar que os estimadores dos parâmetros do modelo BeTo-GAR(1) apresentam um bom desempenho, ou seja, com o aumento do tamanho da amostra, todas as medidas (EQM, viés e DP) diminuem, o que indica que as estimativas dos parâmetros se aproximam de seus valores verdadeiros quando n aumenta, e portanto, isso sugere que os estimadores são consistentes. Os estimadores são considerados consistentes quando convergem em probabilidade para o parâmetro que estimam.

A partir dos cenários 1 e 2, pode ser concluído que para amostras de tamanho médio e grande, os estimadores se aproximam bem de seus valores reais. As estimativas do parâmetro ν apresentaram uma maior variabilidade em amostras pequenas, mas também se estabilizaram, ou seja, à medida que o tamanho amostral aumentou, os estimadores apresentaram menor variabilidade e passaram a se aproximar dos valores reais dos parâmetros.

No terceiro cenário, para amostras pequenas, as estimativas dos parâmetro, em geral, ficaram longe do seu valor verdadeiro, tendendo em alguns casos ao infinito no R. Diante disso, deixamos essa configuração para ser analisada em outro momento, com mais cuidado para avaliar seus limites e ajustes.

Conclusão

Neste trabalho, avaliamos o desempenho dos estimadores do modelo BeTo-GAR(1) por meio de simulações de Monte Carlo, explorando diferentes valores de seus parâmetros. Os resultados sugerem que os estimadores dos parâmetros são consistentes, desde que aplicado a amostras suficientemente grandes.

Para o maior valor de v considerado, as estimativas do parâmetro mostraram pior desempenho em termos de EQM, viés e DP. Apesar disso, para valores pequenos de v , o estimador teve bom desempenho em termos de EQM, viés e DP.

De forma geral, o estudo reforça a utilidade do modelo para lidar com séries de contagem, ampliando as possibilidades de aplicação em contextos onde modelos clássicos não são adequados.

Como trabalhos futuros, sugerimos:

- Explorar aplicações práticas do modelo em dados reais, como séries relacionadas à saúde ou à segurança pública.
- Investigar métodos para estimar situações em que o parâmetro v é grande.
- Estender o estudo para o modelo BeTo-GARMA(p, q).

Esses próximos passos podem tornar o modelo uma ferramenta ainda mais útil, tanto em aplicações práticas quanto em avanços teóricos.

Referências

- MELO, M.; ALENCAR, A. Conway–Maxwell–Poisson autoregressive moving average model for equidispersed, underdispersed and overdispersed data. *Journal of Time Series Analysis*, v. 41, p. 830–857, 2020. DOI: 10.1111/jtsa.12550.
- SALES, L. O. F.; ALENCAR, A. P.; HO, L. L. The BerG generalized autoregressive moving average model for count time series. *Computers Industrial Engineering*, v. 168, 108104, 2022. DOI: 10.1016/j.cie.2022.108104.
- BOX, G. E. P.; JENKINS, G. M. *Time Series Analysis: Forecasting and Control*. 3. ed. San Francisco: Holden-Day, 1976.
- BENJAMIN, Michael A.; RIGBY, Robert A.; STASINOPOULOS, D. Mikis. Generalized autoregressive moving average models. *Journal of the American Statistical Association*, v. 98, n. 461, p. 214–223, 2003. DOI:

Anexos



Resultados da simulação do cenário 1, apresentando as estimativas médias, erro quadrático médio (EQM), viés e desvio padrão (SD).



Resultados da simulação do cenário 2, apresentando as estimativas médias, erro quadrático médio (EQM), viés e desvio padrão (SD)

CÓDIGO: ET1333

AUTOR: GRAZIELLY LAIS LIMA FREIRE

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

Diversos setores industriais, como o têxtil, o de couro, papel, culinária e cosméticos, utilizam corantes em larga escala, cujo descarte inadequado em corpos hídricos representa riscos ambientais e à saúde humana. Neste contexto, o estudo avaliou a eficiência da eletro-oxidação na degradação do corante Novacron Blue C-D, associada à geração de hidrogênio verde e subprodutos de valor agregado, como ácidos carboxílicos. Foram empregadas duas configurações de células eletroquímicas: dividida, com membrana catiônica Nafion® 350, e não dividida. Os ensaios, conduzidos em condições galvanostáticas, utilizaram ânodo de DSA e cátodo em malha de aço inoxidável, em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com densidades de corrente de 33,3; 66,6 e 99,9 mA cm^{-2} . A remoção da cor foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis em 600 nm. Observou-se redução progressiva da absorbância, atingindo 97,03% de remoção para a célula dividida e 84,38% para a não dividida em 99,9 mA cm^{-2} . Além disso, houve produção expressiva de hidrogênio verde, com volumes de 1,23; 1,87 e 2,84 L nas diferentes correntes aplicadas. Assim, o processo mostrou-se eficiente tanto no tratamento de efluentes contendo corantes quanto na geração de energia limpa, alinhando-se aos princípios da economia circular e configurando alternativa sustentável para a indústria.

Palavras-chave: Eletro-oxidação. Hidrogênio verde. Tratamento de águas residuais.

TITLE: PRODUCTION OF GREEN HYDROGEN USING NON-CONVENTIONAL ELECTROLYSERS FOR WATER TREATMENT COUPLED WITH RENEWABLE ENERGIES

Abstract

Various industrial sectors, such as textiles, leather, paper, food, and cosmetics, use dyes on a large scale, whose improper disposal in water bodies poses risks to the environment and human health. In this context, the study evaluated the efficiency of electro-oxidation in the degradation of the Novacron Blue C-D dye, associated with the generation of green hydrogen and value-added by-products, such as carboxylic acids. Two electrochemical cell configurations were used: divided, with a Nafion® 350 cationic membrane, and undivided. The tests, conducted under galvanostatic conditions, used a DSA anode and a stainless steel mesh cathode in a 0.5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ solution, with current densities of 33.3, 66.6, and 99.9 mA cm⁻². Color removal was monitored by UV-Vis spectrophotometry at 600 nm. A progressive reduction in absorbance was observed, reaching 97.03% removal for the divided cell and 84.38% for the undivided cell at 99.9 mA cm⁻². In addition, there was significant production of green hydrogen, with volumes of 1.23, 1.87, and 2.84 L at the different applied currents. Thus, the process proved to be efficient both in the treatment of effluents containing dyes and in the generation of clean energy, aligning with the principles of the circular economy and constituting a sustainable alternative for industry.

Keywords: Electro-oxidation. Green hydrogen.. Wastewater treatme

Introdução

O crescimento acelerado da demanda energética global, aliado à necessidade urgente de mitigar as emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado a busca por alternativas sustentáveis de geração de energia. Nesse cenário, o hidrogênio verde se apresenta como um vetor energético estratégico, produzido por meio da eletrólise da água associada a fontes renováveis, constituindo uma solução promissora para a transição rumo a uma matriz energética de baixo carbono.

Paralelamente, diversos setores industriais, como o têxtil, o de curtimento de couro, o de papel, a tecnologia culinária e a coloração capilar, fazem uso intensivo de corantes. Muitas vezes, esse uso ocorre de forma ineficiente ou incorreta, com excesso de insumos aplicados nos processos produtivos e posterior descarte inadequado nos corpos hídricos. Essa prática amplia os impactos ambientais, uma vez que os corantes apresentam elevada toxicidade, recalcitrância e persistência, comprometendo a qualidade da água e representando sérios riscos à biota aquática e à saúde humana.

Diante desse cenário, processos eletroquímicos não convencionais têm recebido crescente atenção por aliar o tratamento de efluentes contaminados à produção de energia limpa. Entre esses processos, a eletro-oxidação se destaca pela eficiência na degradação de poluentes orgânicos e pelo potencial de gerar simultaneamente hidrogênio verde e subprodutos de valor agregado, como ácidos carboxílicos. O desempenho desse processo depende diretamente dos eletrocatalisadores empregados, que atuam na superfície do ânodo promovendo reações de oxidação avançada.

Entre os materiais mais utilizados estão os ânodos de óxidos metálicos de alta estabilidade, conhecidos como DSA (Dimensionally Stable Anodes), que oferecem elevada durabilidade e atividade eletrocatalítica. Outro material de grande relevância é o diamante dopado com boro (BDD), reconhecido como um dos mais eficientes eletrocatalisadores devido à sua ampla janela de potencial, alta estabilidade química e forte capacidade oxidativa. Esses eletrodos permitem a geração de radicais hidroxila com elevado poder oxidante, aumentando significativamente a eficiência da degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, como os corantes industriais.

Assim, a integração entre processos eletroquímicos avançados, eletrocatalisadores de alta performance e fontes renováveis de energia representa uma alternativa inovadora e sustentável, capaz de conciliar a remediação ambiental do uso incorreto de corantes nas indústrias ao aproveitamento energético por meio da produção de hidrogênio verde.

Metodologia

2.1 Materiais

O corante utilizado como poluente modelo representativo dos efluentes têxteis foi o Novacron Blue C-D. Como eletrólito de suporte, empregou-se uma solução aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, garantindo a condução adequada da corrente elétrica durante os experimentos. O sistema eletroquímico foi composto por dois tipos de ânodos: o DSA (Dimensionally Stable Anode), selecionado devido à sua elevada durabilidade e atividade eletrocatalítica, e o BDD (diamante dopado com boro), escolhido por sua ampla janela de potencial, alta estabilidade e eficiência na oxidação anódica de compostos orgânicos. Como cátodo, utilizou-se uma malha de aço inoxidável, escolhida por sua boa condutividade elétrica e resistência à corrosão. Para a configuração de célula dividida, foi aplicada uma membrana iônica Nafion® 350 (catiônica), responsável pela separação dos compartimentos anódico e catódico. Os ensaios foram conduzidos em duas diferentes configurações: uma célula dividida com membrana e uma célula não dividida, ambas operando em regime galvanoestático, com controle da densidade de corrente realizado por meio de um potenciostato/galvanostato. O acompanhamento da degradação do corante foi feito utilizando um espectrofotômetro UV-visível, no qual se monitorou a absorbância das soluções em 600 nm, além de medições complementares referentes ao volume de hidrogênio gerado no compartimento catódico.

2.2 Configuração eletroquímica

Um esquema completo de todo o aparato experimental é apresentado na Fig. 1, os experimentos foram realizados em condições galvanoestáticas por 240 minutos, aplicando-se corrente constante através de uma fonte de alimentação. O reator eletroquímico dividido possuía compartimentos anódico e catódico separados por uma membrana de troca catiônica (Nafion 350), utilizando ânodo de diamante dopado com boro (BDD, 21 cm^2), também foi utilizado o Dimensionally Stable Anode (DSA, 21 cm^2) e cátodo de malha de aço inoxidável (Ni-Fe). Já a célula não dividida não possui

membrana. A eletrólise de 1 L de efluente foi conduzida com recirculação constante por bomba peristáltica, enquanto o compartimento catódico foi conectado a um reservatório para coleta do hidrogênio produzido. Todas as análises foram feitas em triplicata, garantindo nível de confiança superior a 95%.

3 Procedimentos analíticos

A quantificação da matéria orgânica presente na solução de Azul de Novacron CD foi realizada por meio da determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO). As amostras foram submetidas a digestão a 150 °C por 2 h em termorreator, seguidas de resfriamento e análise espectrofotométrica. Todas as determinações foram conduzidas em triplicata, assegurando a reprodutibilidade dos resultados. A eficiência do processo eletroquímico foi expressa como percentual de remoção de DQO, calculado pela equação (1):

(equação 1)

em que DQO_0 corresponde ao valor inicial e DQO_t ao valor após o tempo de tratamento ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

A eficiência energética associada à produção de hidrogênio foi avaliada segundo a Equação (2), considerando a taxa de geração de H_2 e os parâmetros operacionais da célula eletroquímica:

(equação 2)

em que a taxa de H_2 corresponde à produção de hidrogênio em mol h^{-1} , representa o potencial aplicado (V) e a corrente da célula (A).

Resultados e Discussões

A eficiência do processo de eletro-oxidação e a produção de hidrogênio foram avaliadas em diferentes configurações de célula (dividida e não dividida) e utilizando diferentes materiais de ânodo (DSA e BDD). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 2 a 6 e na Tabela 1.

2.1 Efeito da densidade de corrente na remoção de cor e DQO

As Figuras 2, 4 e 5 mostram a influência da densidade de corrente sobre a remoção de cor (a) e o decaimento da DQO (b). Observa-se que o aumento da densidade de corrente promove maior remoção da cor do corante azul de novacron CD, resultado esperado devido à intensificação da geração de espécies oxidantes na superfície do ânodo.

No entanto, o comportamento em relação à DQO apresenta nuances distintas dependendo do material do eletrodo e da configuração da célula:

- DSA em célula dividida (Figura 2): houve redução gradual da DQO ao longo do tempo, embora limitada pela menor atividade oxidante do eletrodo, típica de ânodos ativos.
- DSA em célula não dividida (Figura 4): o processo apresentou desempenho inferior, provavelmente devido à recombinação de espécies oxidantes e à ausência de separação entre os compartimentos anódico e catódico.
- BDD em célula dividida (Figura 5): observou-se maior eficiência na degradação da DQO, atribuída à elevada geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no ânodo de diamante dopado com boro, confirmando sua superioridade frente ao DSA.
- BDD em célula não dividida (Figura 7): apesar da redução de DQO, o desempenho foi menor que na célula dividida, evidenciando o impacto da separação de compartimentos no aumento da eficiência oxidativa.

Os resultados obtidos evidenciam que tanto a natureza do material anódico quanto a configuração da célula eletroquímica exercem papel decisivo na eficiência global do processo de oxidação, influenciando diretamente a degradação do poluente e a seletividade das reações envolvidas.

2.2 Produção de hidrogênio

As Figuras 3 e 6 apresentam a produção de hidrogênio durante as 4 h de tratamento eletroquímico. Verifica-se que, em ambos os sistemas, a geração de H_2 ocorre de forma crescente ao longo do tempo, sendo mais expressiva nas células com eletrodo de BDD. Isso demonstra que a escolha do material influencia não apenas a degradação do poluente, mas também a viabilidade do processo para coprodução de energia limpa.

A diferença entre células divididas e não divididas também é notável: na configuração dividida, a produção de hidrogênio foi mais estável, devido à redução de reações competitivas entre espécies geradas nos dois eletrodos.

2.3 Eficiência de corrente e consumo energético

A Tabela 1 resume a remoção de DQO, a eficiência de corrente e o consumo energético específico após 4 h de eletro-oxidação. Os resultados confirmam que a célula dividida com ânodo de BDD apresentou os melhores índices de remoção e eficiência, embora com maior demanda energética. Por outro lado, a célula com DSA, apesar de apresentar menor eficiência, mostrou menor custo energético, indicando que a escolha do sistema deve considerar o equilíbrio entre eficiência de degradação e viabilidade econômica.

2.4 Discussão geral

Os resultados obtidos neste estudo permitem observar que a remoção de cor ocorreu de maneira rápida em todas as condições avaliadas, independentemente do tipo de ânodo ou da configuração da célula. Em contrapartida, a redução da DQO mostrou-se mais sensível à natureza do material empregado, sendo mais eficiente nos sistemas com ânodo de BDD, especialmente quando associado à célula dividida. Essa configuração

apresentou maior eficiência oxidativa, confirmando seu potencial para o tratamento avançado de efluentes. Além disso, a produção de hidrogênio durante o processo foi significativa, o que reforça o caráter duplo da eletro-oxidação, capaz de conciliar a remediação ambiental com a geração de energia sustentável. Contudo, verificou-se que o consumo energético ainda representa um desafio a ser superado, de modo que estratégias de otimização são necessárias para viabilizar a aplicação do processo em escala industrial.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a eletro-oxidação, empregando diferentes configurações de célula e materiais anódicos, constitui uma alternativa eficaz e sustentável para o tratamento de águas contaminadas, associada à produção simultânea de hidrogênio verde. Os resultados confirmaram que o ânodo de diamante dopado com boro (BDD), sobretudo em sistema dividido, apresentou o melhor desempenho na remoção de cor e na redução da DQO, evidenciando a relevância da natureza do eletrodo e da separação dos compartimentos na eficiência do processo. Embora os eletrodos de DSA tenham exibido menor atividade oxidativa, seu reduzido consumo energético sugere potencial aplicação em cenários que demandem maior viabilidade econômica.

A geração concomitante de hidrogênio reforça o caráter inovador da metodologia, ao integrar a remediação ambiental com a produção de um vetor energético limpo e estratégico no contexto da transição energética. Contudo, o consumo energético ainda representa um desafio a ser superado, indicando a necessidade de otimizações que favoreçam a escalabilidade do processo. Em síntese, a aplicação de ânodos não convencionais em sistemas eletroquímicos alinha-se aos princípios da economia circular e desponta como uma rota promissora para a consolidação de tecnologias ambientalmente responsáveis e energeticamente eficientes.

Referências

[1] H. L. Oliveira, J. E.L. Santos, A. D. Gondim, L. N. Cavalcanti, F. C. de Carvalho, S. S.L. Castro, C. A. Martínez-Huitle, E. V. dos Santos, Replacing oxygen evolution reaction in water splitting process by electrochemical energy-efficient production of high-added value chemicals with co-generation of green hydrogen; *Electrochimica Acta*.

[2] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006)

1324–1340, <https://doi.org/10.1039/b517632h>.

- [3] J.C. Cardozo, D.R. da Silva, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Quiroz, E.V. Dos Santos, Photovoltaic electrochemically driven degradation of Calcon dye with simultaneous green hydrogen production, *Materials (Basel)* 15 (2022) 7445, <https://doi.org/10.3390/MA15217445>, 2022, Vol. 15, Page 7445.
- [4] H.L. Oliveira, T.M. Barros, J.E.L. Santos, A.D. Gondim, M.A. Quiroz, C.A. Martínez-Huitle, E.V. dos Santos, Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: green hydrogen and carboxylic acids, *Electrochem. Commun.* 154 (2023) 107553, <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2023.107553>.
- [5] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sir'es, O. Scialdone, A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water, *Appl. Catal. B* 328 (2023) 122430, <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2023.122430>.

CÓDIGO: ET1341

AUTOR: MIKAEL BRENO GOMES NEVES

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: ECONOMIA CIRCULAR NA INDÚSTRIA DE PLACAS SOLARES: ZEÓLITA LTA OBTIDA DE RESÍDUO RICO EM SiO₂

Resumo

As zeólitas são materiais microporosos cristalinos de grande relevância industrial devido à sua elevada área superficial, propriedades de troca iônica e capacidade de adsorção. Neste trabalho investigou-se a síntese da zeólita LTA a partir de resíduo da produção de placas fotovoltaicas, composto majoritariamente por SiO₂ (≈96,64%). Foram avaliados parâmetros como o tempo de cristalização (1 a 6 h), a dissolução do resíduo a 60 °C, a calcinação prévia e a influência da alcalinidade. Os resultados mostraram que o uso do resíduo calcinado favoreceu a formação da fase LTA, alcançando cristalinidade relativa de 115,15% em 2 h, 131,8% em 4 h e 121,5% em 6 h, quando comparada à síntese padrão. O tempo ótimo foi de 4 h, no qual se obteve maior cristalinidade e cristais bem definidos observados por MEV. As análises de DRX confirmaram a formação da estrutura LTA, enquanto o FRX evidenciou a composição do resíduo utilizado. A pesquisa demonstra a viabilidade da aplicação de resíduos industriais como matéria-prima alternativa para síntese de zeólitas, promovendo a sustentabilidade ambiental e a agregação de valor econômico por meio de materiais com aplicações industriais significativas.

Palavras-chave: síntese. zeólita LTA. resíduo. sustentabilidade.

TITLE: CIRCULAR ECONOMY IN THE SOLAR PANEL INDUSTRY: LTA
ZEOLITE OBTAINED FROM SiO₂-RICH WASTE

Abstract

Zeolites are crystalline microporous materials of great industrial relevance due to their high surface area, ion-exchange properties, and adsorption capacity. In this work, the synthesis of LTA zeolite was investigated using waste from photovoltaic panel production, mainly composed of SiO₂ (≈96.64%). Parameters such as crystallization time (1 to 6 h), waste dissolution at 60 °C, prior calcination, and alkalinity were evaluated. The results showed that the use of calcined waste favored the formation of the LTA phase, reaching relative crystallinity of 115.15% in 2 h, 131.8% in 4 h, and 121.5% in 6 h, compared to the standard synthesis. The optimal time was 4 h, at which

higher crystallinity and well-defined crystals were observed by SEM. XRD analyses confirmed the formation of the LTA structure, while XRF evidenced the composition of the waste used. This research demonstrates the feasibility of applying industrial residues as alternative raw materials for zeolite synthesis, promoting environmental sustainability and economic value addition through the production of materials with significant industrial applications.

Keywords: synthesis. LTA zeolite. waste. sustainability.

Introdução

Nos últimos anos, as mudanças climáticas e as questões ambientais têm gerado crescente preocupação global, impulsionando debates e ações no setor industrial, principal responsável pela geração de resíduos em larga escala. A busca por fontes de energia limpa e renovável favoreceu a expansão da indústria de placas fotovoltaicas, que convertem luz solar em eletricidade. Contudo, a produção dessas placas gera resíduos consideráveis, entre os quais se destaca um pó composto majoritariamente (96,64%) por dióxido de silício (SiO_2), frequentemente descartado sem tratamento adequado, agravando problemas ambientais. Nesse cenário, torna-se essencial desenvolver soluções sustentáveis que valorizem tais resíduos. Uma alternativa promissora é a conversão desses subprodutos em materiais de alto valor agregado, como as zeólitas (PERGHER; OLIVEIRA, 2018). As zeólitas são materiais cristalinos microporosos, formados por estruturas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interligados por átomos de oxigênio. Essa rede molecular abriga cavidades e canais capazes de acomodar cátions trocáveis, moléculas de água e compostos de pequeno porte, o que confere às zeólitas propriedades como adsorção, troca iônica e catálise (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2025). Dentre os diversos tipos estruturais conhecidos, a zeólita LTA (Linde Type A) se destaca pelo alto grau de simetria, tamanho de poro definido ($\sim 4,1 \text{ \AA}$) e elevada capacidade de troca iônica, sendo amplamente empregada em separação de gases, purificação de água e formulações detergentes (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2001; ZHAO et al., 2004). Tradicionalmente, a síntese de zeólitas envolve o uso de reagentes puros em meio alcalino e condições hidrotérmicas controladas, permitindo elevado controle estrutural do material (BRECK, 1974; BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2001). Contudo, visando maior sustentabilidade e economia, estudos recentes têm utilizado resíduos ricos em sílica e alumina – como cinzas volantes e resíduos da indústria cerâmica ou de painéis solares – como matéria-prima para a produção de zeólitas (PARK et al., 2005; MARTINS et al., 2019). Essa estratégia favorece a economia circular, reduz custos e minimiza impactos ambientais. Apesar dos avanços, a síntese de zeólitas a partir de resíduos apresenta desafios, como a variabilidade na composição química e a presença de impurezas, que podem comprometer a formação da fase desejada e reduzir a cristalinidade do produto final. Tais limitações exigem o ajuste de parâmetros de síntese como tempo e temperatura de cristalização, razão molar dos reagentes e tipo de agente mineralizante, a fim de maximizar o rendimento e a pureza da zeólita LTA (ZHAO et al., 2004; MARTINS et al., 2019). Diante desse contexto, o presente trabalho propõe uma abordagem sustentável para o reaproveitamento de resíduos da indústria de painéis solares. A partir do resíduo sólido gerado no processo industrial da empresa LIASA, foram investigadas as condições para a síntese de zeólita do tipo LTA, com foco em

variáveis como o tempo de cristalização, a temperatura de dissolução e a alcalinidade do meio reacional. O objetivo é desenvolver um processo eco-friendly que agregue valor a esse resíduo, promovendo sua reutilização em aplicações tecnológicas e ambientalmente responsáveis.

Metodologia

2.1 Síntese da zeólita LTA padrão A zeólita LTA padrão foi sintetizada a partir de reagentes comerciais, conforme protocolo da International Zeolite Association (IZA). Inicialmente, dissolveu-se 3,590 g de NaOH em 47,534 g de água destilada, dividindo a solução em duas porções (V1 e V2). Em V1, adicionou-se 2,503 g de sílica Aerosil sob agitação por 30 min à temperatura ambiente. Em V2, adicionou-se 3,894 g de aluminato de sódio até completa dissolução (≈ 15 min). A fração V1 foi vertida sobre V2, mantendo agitação por 30 min. O gel obtido foi transferido para autoclaves de Teflon/aço inox e submetido à cristalização a 100 °C por 4 h. O sólido formado foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

2.2 Síntese utilizando resíduo rico em SiO₂ Seguindo o item 2.1, substituiu-se a sílica Aerosil por resíduo industrial rico em SiO₂ (resíduo Liasa), avaliando o efeito do tempo de cristalização. Para cada ensaio, dissolveu-se 6,456 g de NaOH em 100,403 g de água destilada, dividida em duas frações. Na primeira, adicionou-se 5,228 g do resíduo sob agitação por 30 min; na segunda, 7,578 g de aluminato de sódio (≈ 15 min). Após mistura, o gel (pH inicial 14) foi cristalizado a 100 °C por 1, 2, 4 ou 6 h. Os sólidos foram filtrados, lavados até pH < 9 e secos a 60 °C por 24 h.

2.3 Síntese com dissolução aquecida do resíduo Repetindo o item 2.2, a dissolução do resíduo foi realizada a 60 °C por 30 min. Após resfriamento, a solução foi misturada à fração com aluminato de sódio (7,951 g), mantendo agitação por 10 min. O gel foi cristalizado a 100 °C por 1, 2, 4 e 6 h. O material obtido foi filtrado, lavado (pH < 9) e seco a 60 °C por 24 h.

2.4 Síntese com pré-tratamento térmico do resíduo O resíduo foi previamente calcinado a 900 °C por 2 h ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Após resfriamento, 5,230 g do resíduo calcinado foram usados na síntese, seguindo as condições do item 2.3. O gel foi cristalizado a 100 °C por 1, 2, 4 e 6 h. Os sólidos foram filtrados, lavados (pH < 9) e secos a 60 °C por 24 h.

2.5 Influência da alcalinidade (adição de KOH) Seguindo o item 2.2, avaliou-se o efeito da adição de KOH mantendo constante a massa de NaOH. As proporções de KOH corresponderam a 25%, 50%, 75% e 100% da condição de referência (relação OH⁻/Si). O gel foi cristalizado a 100 °C por 2 h. Os sólidos foram filtrados, lavados (pH < 9) e secos a 60 °C por 24 h. As massas utilizadas estão apresentadas na Tabela 1.

Condição (%)	NaOH (g)	KOH (g)	Aluminato de sódio (g)	Resíduo (g)
25	1,620	0,103	1,988	1,311
50	1,618	1,935	1,989	1,309
75	1,613	2,865	1,985	1,306
100	1,620	3,823	1,984	1,319

2.6 Caracterizações A composição elementar do resíduo foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), em espectrômetro BRUKER S2 PUMA – SERIES II, equipado com tubo de Pd (50 W, até 50 kV e 1 mA) e detector HighSense SDD. A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando Bruker D2Phaser (radiação CuK α , $\lambda = 1,54\text{ \AA}$, 30 kV, 10 mA, detector Lynxeye). As medidas foram obtidas entre 3° e 50° (2 θ), passo de 0,02° e tempo de 0,1 s. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em Tescan Mira 4 (5 keV, detector SE, alto vácuo). As amostras foram fixadas em suportes metálicos com fita de carbono e metalizadas com ouro em vaporizador Denton Vacuum Desk V (30 kV, 60 s).

Resultados e Discussões

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. A síntese da zeólita LTA padrão, a partir de reagentes de alta pureza, foi realizada para fornecer material de referência, essencial na comparação com as zeólitas obtidas do resíduo e na identificação de diferenças estruturais e morfológicas. A cristalinidade relativa das amostras foi calculada pela Equação 1, considerando a razão entre a soma das intensidades dos seis picos mais intensos da fase LTA nas amostras sintetizadas e no padrão, multiplicada por 100. Esse parâmetro quantifica o grau de cristalinidade em relação ao padrão, servindo como base para avaliar o efeito das condições de síntese. Os valores obtidos são apresentados junto aos difratogramas de DRX para facilitar a análise comparativa. Equação 1. Equação da porcentagem de cristalinidade relativa. $C_r = \left(\frac{\sum I_{amostra}}{\sum I_{referencia}} \right) \times 100$

3.1 Caracterização da zeólita LTA padrão (IZA) O difratograma de raios X da zeólita LTA sintetizada como padrão apresenta os picos característicos dessa fase cristalina, em concordância com os dados de referência da literatura (JCPDS 39-0222).

As intensidades dos seis picos mais intensos, indicadas na Figura 1, foram utilizadas no cálculo da cristalinidade relativa das amostras obtidas a partir do resíduo. A definição desse material padrão é fundamental para a comparação, pois permite avaliar de forma quantitativa o efeito das condições de síntese sobre a formação da estrutura LTA. Figura 1. DRX da zeólita LTA padrão sintetizada para referência 3.2 Caracterização do resíduo Antes da síntese da zeólita LTA, realizou-se a caracterização do resíduo precursor a fim de avaliar sua viabilidade como fonte alternativa de sílica. A análise de fluorescência de raios X (FRX), apresentada na Tabela 2, evidenciou que o material é majoritariamente composto por dióxido de silício (SiO₂), com teor de 96,64%. A alta concentração de sílica torna este resíduo potencialmente adequado para a síntese da zeólita LTA, cuja estrutura é baseada em uma rede tridimensional de tetraedros de SiO₄ e AlO₄. Contudo, também foram identificadas impurezas em menores proporções, como CaO, Fe₂O₃, MnO, além de traços de TiO₂, CuO, ZnO, PbO e SrO (todos com teor inferior ou igual a 0,01%). Esses componentes podem interferir na síntese ao se incorporarem parcialmente à estrutura zeolítica ou ao afetarem a nucleação e o crescimento dos cristais. No entanto, os baixos teores dessas impurezas sugerem que sua influência no processo de cristalização deve ser limitada, principalmente se forem controladas as condições de síntese. Tabela 2. Composição química do resíduo por FRX.

Espécie Química
Composição (%) SiO₂ 96,64 K₂O 1,49 Al₂O₃ 0,73 CaO 0,32 Fe₂O₃ 0,27 Cl 0,20 P₂O₅ 0,12 SO₃ 0,11 MnO 0,06 TiO₂ 0,01 CuO 0,01 ZnO 0,01 Br 0,01 SrO 0,01 PbO 0,01 A análise de difração de raios X (Figura 2) mostra que tanto o resíduo in natura quanto o calcinado apresentam um perfil típico de materiais amorfos, caracterizado por um halo difuso centrado em aproximadamente $2\theta \approx 22-25^\circ$, associado à presença de uma matriz vítrea rica em sílica. No resíduo in natura, o halo apresenta maior intensidade e maior largura, o que pode estar relacionado à presença de fases secundárias mal ordenadas e de matéria orgânica. Após a calcinação, observa-se um discreto estreitamento do halo, indicando pequena reorganização estrutural e eliminação de componentes voláteis, sem evidência de formação de picos cristalinos bem definidos. Resultados semelhantes são reportados por Oliveira et al. (2018) e Zhao, Lu e Millar (2004), que observaram halos amorfos intensos em resíduos ricos em sílica, mesmo

após tratamento térmico, indicando preservação da estrutura desordenada. Essa característica é considerada favorável para sínteses hidrotérmicas de zeólitas, uma vez que a ausência de ordem cristalina favorece a dissolução das espécies e a nucleação de novas fases cristalinas. No presente estudo, essa predominância amorfa é um fator determinante para a formação eficiente da zeólita LTA a partir do resíduo estudado. Figura 2. Difrátogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciam diferenças morfológicas entre o resíduo in natura e o calcinado. No resíduo in natura (Figuras 3), observam-se partículas com formatos predominantemente esféricos e superfícies relativamente lisas, frequentemente agrupadas em aglomerados de diferentes tamanhos, variando de partículas nanométricas a micrométricas. Essa morfologia, também descrita por trabalhos anteriores com a sílica LIASA, está associada à sua baixa capacidade de adsorção quando comparada, por exemplo, à sílica do tipo Aerosil, devido à menor área superficial disponível (ELIAS, 2022). A heterogeneidade de tamanho e a forma das partículas podem influenciar diretamente na formação de fases durante a síntese de zeólitas, já que a fonte de sílica utilizada afeta a cristalização e o balanço de fases no sistema (DEROUANE et al., 1981). Além disso, diferenças na área superficial da sílica têm efeito direto na velocidade de cristalização das fases zeolíticas, pois áreas maiores favorecem a nucleação e o crescimento de cristais (CUNDY e COX, 2005). Figura 3 – Microscopias do resíduo No resíduo calcinado (Figuras 4), observa-se ruptura parcial das partículas e aumento da rugosidade superficial, sugerindo degradação de fases menos estáveis e remoção de material volátil durante o tratamento térmico. As partículas aglomeradas tornam-se mais porosas, e em maiores ampliações é possível visualizar microestruturas irregulares e cavidades, possivelmente formadas durante a reorganização superficial. O aumento da rugosidade e a abertura de microcavidades após a calcinação sugerem incremento na área superficial e na exposição de sítios ativos, sem indução significativa de cristalização. Essa combinação de características é favorável para o processo de síntese hidrotérmica, facilitando a dissolução da sílica e a nucleação de fases zeolíticas, como a LTA. Figura 4 – Microscopias do resíduo calcinado

3.3 Síntese da zeólita LTA a partir do resíduo

3.3.1 Estudo do tempo de cristalização

Os resultados de DRX, apresentados na Figura 5, apresentam os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes tempos de cristalização (1, 2, 4 e 6 horas), utilizando o resíduo LIASA como fonte de silício. O difratograma obtido após 1 hora apresenta padrão muito semelhante ao do resíduo inicial, indicando que esse tempo não é suficiente para a formação da estrutura cristalina da zeólita LTA. A partir de 2 horas, surgem picos característicos em $2\theta \approx 7,2^\circ$, $10,1^\circ$, $12,4^\circ$ e $16,1^\circ$, compatíveis com a fase LTA (JCPDS 39-0222), conforme reportado na literatura (HASLAM, 1993; OLIVEIRA; NASCIMENTO; PERGHER, 2018). Nessa condição (RL_LTA2H), a cristalinidade relativa alcançou 52,9% em relação à amostra padrão de referência, apresentando picos mais intensos e menor região amorfa. Com 4 horas de cristalização (RL_LTA4H), a cristalinidade relativa aumentou para 53,8%, mantendo morfologia típica da LTA. Já em 6 horas (RL_LTA6H), houve leve redução para 52,8%, acompanhada de discreta diminuição na intensidade dos picos característicos da LTA. Esse comportamento pode estar relacionado a processos de recristalização ou conversão parcial da LTA em fases secundárias, como a sodalita, fenômeno frequentemente reportado em sínteses prolongadas de zeólitas, nas quais um pico inicial de cristalização é seguido de transformações estruturais. (HOLLMAN et al., 1999) Figura 5 – DRX estudo do tempo de cristalização A Figura 6 apresenta as micrografias das amostras sintetizadas a partir do resíduo LIASA, com tempos de cristalização de 2, 4 e 6 horas.

As imagens mostram a evolução da formação cristalina ao longo do tempo. Na amostra com 2 horas (LTARL_2H), observam-se aglomerados pouco definidos, indicando o início do processo de cristalização da zeólita. Após 4 horas (LTARL_4H), os cristais exibem morfologia mais definida e característica da fase LTA, refletindo o aumento da cristalinidade relativo observado no DRX (53,8%). Já na amostra de 6 horas (LTARL_6H), não há evidência de crescimento adicional dos cristais; ao contrário, as micrografias revelam maior irregularidade e heterogeneidade morfológica, compatível com a diminuição da cristalinidade relativa (52,8%) apontada pelo DRX. Essa variação corrobora as alterações observadas nos difratogramas. Figura 6 – Microscopias do estudo do tempo de cristalização 3.3.2 Estudo do tempo de cristalização com etapa de dissolução aquecida A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos materiais sintetizados a partir de resíduo com adição de temperatura (60 °C) na dissolução do resíduo, seguida por diferentes tempos de cristalização: 1, 2, 4 e 6 horas. A amostra com 1 hora de cristalização (linha preta) não apresentou picos característicos da zeólita LTA, indicando ausência de fase cristalina ou formação incompleta da estrutura zeolítica. De acordo com Cundy e Cox (2003), o tempo de cristalização é um fator crítico para o sucesso da formação de estruturas zeolíticas bem definidas, especialmente em sistemas derivados de resíduos. Com o aumento do tempo para 2 horas (linha vermelha), observam-se picos compatíveis com a estrutura da zeólita LTA (JCPDS 39-0222), evidenciando o início da formação da fase cristalina com uma cristalinidade relativa de 18,8% maior que o material de referência (LTA padrão). A melhora na cristalinidade pode ser atribuída à maior disponibilidade de espécies reativas, favorecida pela dissolução térmica prévia do resíduo, conforme sugerido por Oliveira et al. (2018), que demonstraram que a ativação térmica do resíduo contribui para a liberação mais eficaz de sílica e alumina. Para o tempo de 4 horas (linha verde) a cristalinidade atingiu o valor mais alto, evidenciando que o sistema ainda se beneficiava do tempo adicional para o crescimento ordenado da estrutura zeolítica. Segundo Breck (1974) e Szostak (1998), esse estágio representa o equilíbrio ideal entre nucleação e crescimento, onde a energia fornecida ao sistema permite o desenvolvimento de cristais bem definidos e estáveis. Contudo, a cristalização por 6 horas (linha azul) resultou em uma leve queda na cristalinidade, possivelmente atribuída a um processo de reorganização estrutural ou à formação de fases amorfas secundárias, como relatado por Park et al. (2005), ao estudarem a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes. Em tempos excessivos de cristalização, pode ocorrer a dissolução parcial dos cristais formados, reduzindo a pureza da fase zeolítica principal. Esses resultados indicam que, embora a etapa de dissolução térmica favoreça a nucleação precoce, há um tempo ótimo de cristalização entre 2 e 4 horas para a obtenção de zeólita LTA com elevada cristalinidade. Essa conclusão está em conformidade com os princípios descritos por Baerlocher et al. (2007) sobre a importância do controle preciso das condições de síntese para a obtenção de materiais zeolíticos com estrutura definida e elevada pureza. Figura 7 – DRX tempo de cristalização com dissolução do resíduo a 60 °C As micrografias obtidas por MEV (Figura 8) revelam a evolução morfológica dos cristais de zeólita LTA em função do tempo de cristalização (2, 4 e 6 horas). A análise das micrografias corrobora os dados de DRX, evidenciando que: A estrutura cúbica típica da zeólita LTA está presente em todas as amostras com diferentes tempos de cristalização, porém o aumento do tempo influencia significativamente a morfologia e o grau de agregação dos cristais. A boa definição das arestas e faces dos cristais sugere uma nucleação e crescimento inicial controlados, indicando que o tempo de 2 horas é suficiente para a formação de cristais bem organizados. Algumas superfícies apresentam

rugosidades ou formação de pequenos poros, possivelmente indicativos de reorganizações estruturais durante o crescimento. Com 6 horas, nota-se maior aglomeração e início de desordem morfológica. Apesar da presença de partículas com morfologia cúbica, muitas aparecem com contornos menos definidos e superfície mais irregular. Esse comportamento pode estar associado à dissolução-reprecipitação parcial ou ao crescimento excessivo, promovendo defeitos estruturais e comprometendo a regularidade da forma cristalina. O tempo prolongado parece favorecer a aglomeração e possível formação de fase amorfa secundária. O tempo ótimo de cristalização parece estar entre 2 a 4 horas, considerando a definição cristalina e a ausência de aglomerações excessivas. A síntese assistida por resíduo como fonte de silício não comprometeu a qualidade morfológica dos cristais, indicando a viabilidade do uso desse material alternativo. Figura 8 – Microscopias com dissolução do resíduo a 60 °C

3.3.3 Estudo do tempo de cristalização com pré-tratamento térmico do resíduo

A Figura 9 apresenta os difratogramas de DRX das amostras obtidas a partir da síntese da zeólita LTA utilizando o resíduo previamente calcinado a 900 °C por 2 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. A análise evidenciou um aumento na intensidade e definição dos picos característicos da zeólita LTA quando o resíduo calcinado foi utilizado, em comparação com o resíduo sem tratamento térmico. Esse comportamento está associado a um grau ligeiramente superior de cristalinidade, resultado direto da remoção de contaminantes e da amorfização parcial das fases silicatadas durante a calcinação. A amorfização aumenta a reatividade do SiO₂ no meio alcalino, favorecendo a dissolução e posterior nucleação de cristais durante a etapa hidrotermal. Conforme relatado por TANWONGWAN et al. (2023), a ativação térmica da sílica residual pode intensificar a formação de núcleos e acelerar o crescimento ordenado das fases zeolíticas, refletindo-se no aumento da intensidade dos picos de DRX. Figura 9 – DRX das amostras sintetizadas com resíduo calcinado

As micrografias apresentadas na Figura 10, é possível observar que, quando utilizado o resíduo calcinado, as partículas apresentam superfícies mais limpas, bordas mais definidas e menor presença de material amorfo aderido aos cristais, em comparação com o resíduo não calcinado. Esse aspecto indica que a calcinação promove a remoção de contaminantes e compostos orgânicos presentes no resíduo, reduzindo a formação de aglomerados desordenados e favorecendo cristais mais individualizados. A melhoria morfológica observada nas micrografias é consistente com a literatura, que relaciona o aumento da temperatura de calcinação à maior dispersão de partículas e à redução de fases secundárias (GHARAGOZLOU, 2011). A otimização do pré-tratamento térmico do resíduo, portanto, contribui para uma morfologia mais uniforme e controlada da zeólita LTA, o que é essencial para garantir eficiência e homogeneidade nas propriedades finais do material. Figura 10 – MEV das amostras obtidas com 2h, 4h e 6h de cristalização a partir do resíduo calcinado

3.4 Estudo da influência da alcalinidade via adição de KOH

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X de amostras sintetizadas com diferentes concentrações de hidróxido no meio reacional, ajustadas para 25%, 50%, 75% e 100% acima da concentração padrão de NaOH, por meio da adição proporcional de KOH, mantendo constante a razão molar de sódio total. Todas as sínteses foram conduzidas sob as mesmas condições de tempo (2 horas) e temperatura (100 °C). Os resultados mostram que apenas a amostra com 25% de incremento na concentração de hidróxido (LTARL_25%2H) apresentou picos de difração característicos da zeólita LTA, com cristalinidade relativa de 49,4% em comparação com o padrão. Os picos bem definidos indicam a formação parcial, porém efetiva, da fase LTA. Segundo Cundy e Cox (2003), a composição do meio reacional, especialmente a concentração de cátions

alcalinos, exerce influência significativa sobre a topologia e a taxa de cristalização das zeólitas. A ausência de picos representativos nas amostras com 50%, 75% e 100% de aumento de hidróxido (vermelho, verde e azul, respectivamente) sugere inibição da formação da fase LTA. Essa inibição pode estar associada a dois fatores principais: o excesso de alcalinidade total e o desequilíbrio na razão de cátions Na^+/K^+ . Como discutido por Breck (1974) e Szostak (1998), a presença dominante de Na^+ favorece a formação da estrutura LTA, enquanto concentrações elevadas de K^+ tendem a desestabilizar essa topologia ou promover a formação de outras fases cristalinas. Esse comportamento também é coerente com observações feitas por Park et al. (2005), que relatam que altos teores de KOH podem impedir a nucleação adequada da LTA. A substituição parcial de Na^+ por K^+ pode alterar o equilíbrio de cargas no gel de síntese, impedindo o arranjo estrutural necessário para a formação da rede LTA. Como resumido por Baerlocher et al. (2007), a estabilidade das fases zeolíticas é altamente dependente da distribuição e da natureza dos cátions no meio de cristalização. Assim, os dados demonstram que há uma faixa ideal de alcalinidade, acima da qual a estrutura LTA não se forma mais de maneira eficiente. Essa faixa é crítica para preservar as condições apropriadas de nucleação e crescimento, especialmente em sistemas onde há competição entre cátions, como no caso da presença concomitante de Na^+ e K^+ . Figura 11 - DRX adições de KOH com 2 horas de cristalização. As micrografias de MEV (Figura 12) mostram imagens da amostra LTARL_25%2H. Observa-se a formação de cristais característicos da zeólita LTA, com morfologia cúbica agregada em aglomerados sobre uma matriz amorfa remanescente do resíduo de partida. Na ampliação de 5 μm (à esquerda), é evidente a dispersão relativamente homogênea dos cristais sobre a superfície do suporte. Já na imagem de maior aumento (2 μm , à direita), é possível identificar as bordas definidas das partículas com formato pseudo-cúbico, consistentes com a estrutura da zeólita LTA, conforme descrito por Park et al. (2005). Essa morfologia está associada ao processo de cristalização sob condições alcalinas controladas. A presença de aglomerados pode estar relacionada tanto à nucleação simultânea em múltiplos sítios quanto à rápida taxa de crescimento promovida pelo aumento moderado da alcalinidade. Além disso, a influência da razão Na^+/K^+ parece não ter inibido a formação cristalina neste nível de substituição, permitindo uma estrutura bem definida. Em concentrações superiores de KOH, conforme evidenciado nos difratogramas, a formação cristalina foi suprimida, possivelmente devido à competição entre os cátions durante a nucleação, levando à formação de fases amorfas ou estruturas não LTA (ZHAO; LU; MILLAR, 2004). Figura 12 – Micrografias da zeólita sintetizada aumentando a alcalinidade em 25%. Através da caracterização por Difração de Raios X (DRX) das zeólitas LTA sintetizadas a partir do resíduo LIASA, é possível observar que os padrões obtidos fornecem informações sobre a estrutura cristalina do material. A presença de picos de difração característicos da zeólita LTA, com posições angulares correspondentes aos planos cristalográficos conhecidos dessa estrutura, confirma que a síntese foi bem-sucedida na formação da fase desejada. Esses resultados destacam a importância de otimizar os parâmetros de síntese, incluindo a preparação adequada do gel, o controle rigoroso das condições de cristalização e a purificação dos resíduos industriais utilizados. A melhoria desses aspectos pode minimizar a formação de aglomerados e cristais deformados, resultando em um mat

Conclusão

A síntese de zeólita LTA a partir de resíduos da produção de placas fotovoltaicas mostrou-se viável, confirmando o potencial de aproveitamento de um subproduto rico em dióxido de silício ($\approx 96,64\%$) para a obtenção de materiais de alto valor agregado. As análises de FRX confirmaram a predominância de SiO_2 no resíduo, enquanto os difratogramas de DRX e as micrografias de MEV evidenciaram a formação da estrutura cristalina característica da zeólita LTA sob condições específicas de síntese. Os resultados demonstraram que a etapa de calcinação do resíduo foi determinante para aumentar a reatividade da sílica, favorecendo a cristalização da zeólita. Da mesma forma, a dissolução prévia a 60°C contribuiu para uma maior solubilização do SiO_2 e melhor disponibilidade para a formação da rede LTA. Quanto ao tempo de cristalização, verificou-se que períodos curtos (1 h) não foram suficientes para a formação da fase LTA. A partir de 2 h, já foi possível identificar cristalinidade relativa de 115,15%, alcançando o valor máximo em 4 h (131,8%), com partículas bem definidas e morfologia pseudo-cúbica típica da LTA. Após 6 h, a cristalinidade manteve-se elevada (121,5%), mas sem ganhos adicionais relevantes. Assim, a condição de 4 h foi estabelecida como a mais eficiente para a obtenção de LTA altamente cristalina, com microestrutura homogênea e ausência de fases secundárias significativas. No estudo da influência da alcalinidade por meio da adição de KOH, observou-se que apenas a condição com incremento de 25% de hidróxido levou à formação parcial da fase LTA, com cristalinidade de 49,4%. Entretanto, aumentos superiores (50%, 75% e 100%) inibiram totalmente a formação da estrutura, evidenciando que o excesso de alcalinidade e o desequilíbrio na razão Na^+/K^+ prejudicam a nucleação e o crescimento cristalino da LTA. Esses resultados reforçam que a predominância de Na^+ é essencial para a estabilização da topologia da zeólita LTA, conforme relatado na literatura. Portanto, conclui-se que as condições ideais para a síntese da zeólita LTA a partir do resíduo estudado consistem em: calcinação do resíduo, dissolução a 60°C e cristalização por 4 h sob meio predominantemente sódico. Nessas condições, foi possível obter zeólitas com alta cristalinidade e morfologia característica, confirmando a viabilidade técnica do processo. Como perspectivas, sugere-se ampliar o estudo para diferentes temperaturas de cristalização e avaliar a performance da zeólita obtida em aplicações práticas, como adsorção e catálise. A continuidade da pesquisa pode contribuir para consolidar o aproveitamento de resíduos da indústria fotovoltaica como fonte sustentável de matérias-primas para a síntese de zeólitas, alinhando-se aos princípios da economia circular e da gestão responsável de recursos.

Referências

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 1–78, 2005. 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. ELIAS, Emanuel Bruno Costa Dantas. Síntese de materiais zeolíticos a partir de resíduo industrial proveniente da produção de placas solares. 2022. 60 f. Monografia (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, RN, 2022. HASLAM, E. Shikimic acid metabolism and metabolites. New York: John Wiley & Sons, 1993. HOLLMAN, G. G.; STEENBRUGGEN, G.; JANSSEN-JURKOVIČOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash.

Fuel, v. 78, n. 11, p. 1225-1230, 1999. MARTINS, R. A. et al. Zeolite synthesis using waste materials: Economic and environmental benefits. Materials Today Proceedings, v. 8, p. 346-353, 2019. OLIVEIRA, Manuela Silva Martins; NASCIMENTO, Rubens Maribondo; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. Síntese do Material Zeolítico LPM-12 de Tipologia EDI a partir do resíduo silicoaluminoso gerado na extração do Lítio do Espodumênio. PERSPECTIVA, Erechim, v. 42, n. 159, p. 119-126, set. 2018. PARK, S. et al. Synthesis of zeolite A from coal fly ash: Optimal synthesis conditions and results. Journal of Hazardous Materials, v. 121, p. 237-241, 2005. ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Application of catalytic technology to environmental problems. Applied Catalysis B: Environmental, v. 52, n. 2, p. 137-150, 2004. TANWONGWAN, Worapak; CHOLLACOOP, Nuwong; FAUNGNAWAKIJ, Kajornsak; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai; NAKHANIVEJ, Puritut; EIAD-Ua, Apiluck. Combination of natural silica and alumina sources for synthesis of MCM-22 zeolite. Heliyon, v. 9, e18772, 2023. GHARAGOZLOU, Mehrnaz. Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor. Chemistry Central Journal, v. 5, p. 19, 2011. Disponível em: <http://journal.chemistrycentral.com/content/5/1/19>. Acesso em: 12/08/2025

Anexos



Figura 1. DRX da zeólita LTA padrão sintetizada para referência



Figura 2. Difractogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado



Figura 3 – Microscopias do resíduo



Figura 4 – Microscopias do resíduo calcinado



Figura 5 – DRX estudo do tempo de cristalização



Figura 6 – Microscopias do estudo do tempo de cristalização



Figura 7 – DRX tempo de cristalização com dissolução do resíduo a 60 °C



Figura 8 – Microscopias com dissolução do resíduo a 60 °C



Figura 9 – DRX das amostras sintetizadas com resíduo calcinado



Figura 10 – MEV das amostras obtidas com 2h, 4h e 6h de cristalização a partir do resíduo calcinado



Figura 11 - DRX adições de KOH com 2 horas de cristalização



Figura 12 – Micrografias da zeólita sintetizada aumentando a alcalinidade em 25%

CÓDIGO: ET1358

AUTOR: FÁBIO DA SILVA NASCIMENTO

ORIENTADOR: BERGSON GUEDES BEZERRA

TÍTULO: VARIABILIDADE SAZONAL DO PARTICIONAMENTO DO BALANÇO DE ENERGIA SOBRE O BIOMA CAATINGA

Resumo

Este estudo investigou a dinâmica diária e anual dos componentes do balanço de energia à superfície na Caatinga da Floresta Nacional do Açu, RN, entre agosto de 2023 e julho de 2024. Foram monitorados o saldo de radiação (R_n), o fluxo de calor sensível (H), o fluxo de calor latente (LE) e o fluxo de calor no solo (G) para avaliar a partição energética e os efeitos da disponibilidade hídrica sazonal. O H predominou na dissipação de energia em todas as escalas, atingindo pico diário de $329,56 \text{ W m}^{-2}$, enquanto LE apresentou menor magnitude, com pico de $140,78 \text{ W m}^{-2}$, evidenciando restrição da evapotranspiração sob estresse hídrico. O fluxo de calor no solo (G) apresentou defasagem temporal em relação a R_n , negativo à noite e positivo no início do dia, indicando a importância da condução térmica do solo. Na escala anual, H respondeu por 51% da energia líquida e LE por 30%, padrão invertido apenas na estação chuvosa, quando a maior umidade do solo favoreceu LE sobre H . Estes resultados confirmam a predominância do calor sensível em ecossistemas semiáridos e fornecem subsídios importantes para modelagem de processos biofísicos e manejo ambiental da Caatinga.

Palavras-chave: Balanço de energia, Fluxos de calor, Caatinga, Estresse hídrico, Evapo

TITLE: Seasonal Variability of Energy Balance Partitioning over the Caatinga Biome

Abstract

This study investigated the daily and annual dynamics of surface energy balance components in the Caatinga ecosystem of the Floresta Nacional do Açu, RN, Brazil, from August 2023 to July 2024. Net radiation (R_n), sensible heat flux (H), latent heat flux (LE), and soil heat flux (G) were monitored to evaluate energy partitioning and the effects of seasonal water availability. Sensible heat (H) dominated energy dissipation at all temporal scales, reaching a daily peak of 329.56 W m^{-2} , while LE exhibited lower values, peaking at 140.78 W m^{-2} , indicating limited evapotranspiration under water

stress conditions. Soil heat flux (G) displayed a temporal lag relative to R_n , being negative at night and positive in the early daytime, highlighting the role of soil thermal conduction in energy dynamics. On an annual scale, H accounted for 51% of available energy and LE for 30%, with this pattern reversed only during the rainy season when increased soil moisture enhanced LE over H . These findings confirm the predominance of sensible heat in semi-arid ecosystems and provide essential insights for biophysical process modeling and environmental management in the Caatinga.

Keywords: Energy balance, Heat fluxes, Caatinga, Water stress, Evapotranspiration

Introdução

As trocas de energia e massa entre a superfície terrestre e a atmosfera, doravante referido como balanço de energia, conduzem à fotossíntese, evapotranspiração, fluxo de calor sensível, armazenamento de energia nas florestas semiáridas e 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 dos ecossistemas de florestas (Chen et al., 2022). Assim, o balanço de energia 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 de florestas, quer sejam naturais ou agrícolas, nas mais variadas zonas climáticas da Terra (Jones e Brunsell, 2009; Bezerra et al., 2015; Feng et al., 2017; Vanomark et al., 2018; Campos et al., 2019; Dare-Idowu et al., 2021; Cheng et al., 2022). A Caatinga é um bioma único e fascinante, classificado como uma Floresta Tropical Sazonalmente Seca (SDTF). Nesse tipo de ecossistema, a forma como o dióxido de carbono (CO_2) se comporta é totalmente influenciada por fatores climáticos. A temperatura, a forma como a chuva se distribui ao longo do ano e os pulsos de chuva, desempenham um papel crucial nesse processo (Santos e Silva et al., 2024). É importante notar que a Caatinga é a única SDTF reconhecida como um ecossistema funcional nos Neotrópicos, a região biogeográfica que inclui a América do Sul, América Central e o Caribe. Essa distinção ressalta a sua singularidade ecológica e a impressionante capacidade das espécies de se adaptarem à sazonalidade climática (Campos et al., 2019; Marques et al., 2014). 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 os ecossistemas de florestas semiáridas, 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 são de grande 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 como 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 o processo ecológico mais importante em análises das trocas de dióxido de carbono em ecossistemas terrestres.

Metodologia

O estudo foi desenvolvido a partir do banco de dados coletados na Estação Floresta Nacional do Açu, localizada no município de Açu, Rio Grande do Norte, localizada na mesorregião Leste Potiguar (5°58'34"S, 36°94'57"W 77 m acima do nível médio do mar). Os dados utilizados estão sendo coletados desde fevereiro deste ano, totalizando um ano de observação. O referido banco de dados consiste nos componentes do balanço de energia (Equação abaixo). $R_n = LE + H + G$ em que 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. e serão calculados pelas equações seguintes: $H = cPw'T'$ LE = $Lw'q'$ em que é a densidade do ar, é o calor específico a pressão constante, é o calor latente de vaporização da água, $w'T'$ e $w'q'$ são as covariâncias entre os desvios da velocidade vertical do vento em torno da média e os desvios da temperatura e da umidade específica em torno da média, respectivamente. Os valores de T foram medidos com uma sonda HMP155A (Vaisala Corporation, Helsinki, Finland), enquanto que os valores da umidade específica foi medida por um Analisador de Gases caminho aberto modelo LI-7500DS (LI-COR Environmental, Lincoln, USA), enquanto que foi observado utilizando duas placas de fluxo de calor no solo, modelo Sensor de temperatura e umidade do solo modelo CS650 (Campbell Scientific, Inc., Logan, USA). Por sua vez, 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 estão sendo feitas medidas do Índice de Área Foliar (IAF), utilizando um medido da luz interceptada pelo dossel e da IAF modelo Accupar LP-80 (Meter Environment, USA). Também estão sendo medidas sistematicamente a conteúdo de água no solo em dois níveis utilizando uma sonda modelo CS 616 (Campbell Scientific Inc., USA) e a fitomassa da pastagem a cada duas semanas. O particionamento do balanço de energia foi analisado determinando o percentual do R_n convertido em LE, H e G, em cada uma das estações e analisando os controles ambientais que estão controlando essas partições. Para análises dos controles ambientais serão analisados os padrões da umidade do solo, do crescimento e desenvolvimento da pastagem e relacionar com as partições do balanço de energia.

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o ciclo diário dos componentes do balanço de energia à superfície, monitorados entre agosto de 2023 e julho de 2024 no Bioma Caatinga, localizado na Floresta Nacional do Açu, em Açu, RN. Observa-se que o saldo de radiação (R_n), o fluxo de calor sensível (H) e o fluxo de calor latente (LE) exibiram variações diárias semelhantes ao padrão da radiação solar incidente. O valor máximo de R_n foi registrado por volta das 12:00 h (616,09 W m⁻², horário local). Esse comportamento é consistente com resultados previamente documentados para a Caatinga (Campos et al., 2019; Santos e Silva et al., 2024). Em contraste, o fluxo de calor no solo (G) apresentou relativa estabilidade ao longo do período diurno, mantendo-se praticamente constante a partir das 10:00 h, horário local.

A partição da energia evidencia que o fluxo de calor sensível (H) constitui o principal componente dissipador na escala diária, atingindo valores máximos de $329,56 \text{ W m}^{-2}$ por volta das 12:00 h. Em contraste, o fluxo de calor latente (LE) apresentou pico inferior ($140,78 \text{ W m}^{-2}$) por volta das 12:30 h. Esse padrão indica um sistema sob forte controle radiativo, no qual a maior fração da energia disponível é direcionada para o aquecimento sensível da superfície e da atmosfera, característica típica de ambientes com baixa disponibilidade hídrica (Campos et al., 2019). A menor magnitude de LE em relação a H ao longo do dia reforça a limitação da evapotranspiração como mecanismo de dissipação de calor nesse ecossistema. O fluxo de calor no solo (G) apresentou comportamento defasado em relação ao saldo de radiação (R_n). Durante o período noturno, G manteve-se negativo, evidenciando transferência de calor do solo para a superfície. No período diurno, tornou-se positivo, com valores máximos registrados por volta das 10:30 h ($33,56 \text{ W m}^{-2}$), precedendo os picos dos fluxos turbulentos (H e LE), e retornou a valores negativos no final da tarde. Esse deslocamento temporal é característico de ecossistemas com baixa cobertura vegetal, nos quais a dinâmica do balanço de energia é fortemente modulada pela condução térmica do solo. Tais resultados são consistentes com a literatura sobre regiões áridas e semiáridas, onde o H tende a predominar sobre o LE.

Na escala anual (Tabela 1), o R_n apresentou média de $170,81 \text{ W m}^{-2}$, com valores variando de $157,48 \text{ W m}^{-2}$ na estação seca a $178,78 \text{ W m}^{-2}$ na estação chuvosa. O LE apresentou média anual de $50,99 \text{ W m}^{-2}$, oscilando de $43,50 \text{ W m}^{-2}$ na estação seca para $56,08 \text{ W m}^{-2}$ na estação chuvosa. O H, por sua vez, variou entre $81,55$ e $90,49 \text{ W m}^{-2}$, confirmando sua predominância como principal via de dissipação de energia. De forma análoga ao observado na escala diária (Figura 1), o fluxo de calor sensível (H) predominou sobre o fluxo de calor latente (LE) na escala anual, correspondendo a 51% da energia líquida (Tabela 1), enquanto LE representou apenas 30% dessa energia. Esse padrão indica que condições de estresse hídrico foram predominantes ao longo do ano. A análise da partição de energia revela que, em média, 29,85% do saldo de radiação (R_n) foi convertido em LE, corroborando os achados de Campos et al. (2019) e Santos e Silva et al. (2024). Uma evidência adicional desse comportamento é observada nas partições do balanço de energia durante a estação seca, que reproduzem praticamente os valores médios anuais (Tabela 1). Essa tendência é invertida durante a estação chuvosa, quando a umidade do solo, resultante da precipitação, aumenta significativamente, permitindo que LE supere H como principal via de dissipação da energia líquida.

Conclusão

No ecossistema de Caatinga da Floresta Nacional do Açu, o fluxo de calor sensível (H) predominou na dissipação da energia líquida em escalas diária e anual, refletindo condições de estresse hídrico. O fluxo de calor latente (LE) apresentou valores inferiores, especialmente durante a estação seca, indicando limitação da evapotranspiração e baixa disponibilidade hídrica. O fluxo de calor no solo (G) apresentou comportamento defasado em relação ao saldo de radiação, com valores negativos à noite e positivos no início do dia, evidenciando a modulação do balanço energético pela condução térmica do solo. Na estação chuvosa, a maior umidade do solo

favoreceu o aumento de LE, que chegou a superar H, destacando a sensibilidade do ecossistema à variabilidade hídrica sazonal.

Referências

BALDOCCHI, D. D. et al. How plant functional-type, seasonal drought, and soil physical properties alter water and energy balance of an oak-grass savanna and a annual grassland. *Agricultural and Forest Meteorology*, v.123, p.13-39, 2004. BALDOCCHI, D. D. et al. Seasonal variation of carbon dioxide exchange rates above and below a boreal jack pine forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, v.83, p.147–170, 1997. BEZERRA, Bergson Guedes 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, p. 120-128, 2015. BONILLA-CEDREZ, C. et al. Priority areas for investment in more sustainable and climate-resilient livestock systems. *Nature Sustainability*, p. 1-8, 2023. CAMPOS, S. et al., 2019. Closure and partitioning of the energy balance in a preserved area of a Brazilian seasonally dry tropical forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, v.471, p.398–412, 2019. CHEN, J. et al. Energy balance and partitioning over grasslands on the Mongolian Plateau. *Ecological Indicators*, v. 135, n. 108560, 2022. DARE-IDOWU, O. et al. Surface energy balance and flux partitioning of annual crops in southwestern France. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 308, n. 108529, 2021. 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. FRANK, J. M.; MASSMAN, W. J. A study of the role of seven historically significant fast-response hygrometers and sensor calibration on eddy covariance H₂O fluxes and surface energy balance closure. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 334, n. 109437, 2023. 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, p.57–69, 2007. JONES, A. R.; BRUNSELL, N. A. Energy balance partitioning and net radiation controls on soil moisture–precipitation feedbacks. *Earth Interactions*, v. 13, n. 2, 2009. MORAN, D., WALL, E. Livestock production and greenhouse gas emissions: Defining the problem and specifying solutions. *Animal Frontiers*, v. 1, p. 19-25, 2011. VANOMARK, G. M. M. S. et al. Energy balance partitioning and evapotranspiration from irrigated Muskmelon under Semi-Arid Conditions. *Bragantia*, v. 77, p. 168-180, 2018. DOS SANTOS, Antonio Nacílio Sousa et al. “O avesso da educação”: a incorrigível lógica do neoliberalismo em ataque ao ensino público e seu impacto na educação. *Observatório de la Economía Latinoamericana*, v. 22, n. 9, p. e6860-e6860, 2024.

Anexos



Figura 1: comportamento dos fluxos de energia em (W m^{-2}) por média horária, para saldo de radiação (R_n), fluxos de calor sensível (H), latente (LE) e no solo (G), de autoria própria.



Tabela 1: Demonstração de valores médios para o período total, chuvoso e seco, dos componentes do balanço de energia e suas partições

CÓDIGO: ET1359

AUTOR: JOAO MICELI COSTA RIBEIRO

ORIENTADOR: MATHEUS GAMINO GOMES

TÍTULO: Estudo de nanoestruturas de VO₂ como material suscetível a dinâmica de spin através da transição metal-isolante.

Resumo

A descoberta de novos fenômenos sobre spin têm impulsionado a área da spintrônica, principalmente os de transporte dependente de spin que ocorrem em nanoestruturas magnéticas. Alguns dos principais são a magnetorresistência Hall de spin (SMR), o efeito Seebeck de spin, o efeito spin pumping. Para o trabalho, o foco está no SMR, que envolve a interconversão de corrente de spin e corrente de carga na interface entre um material ferromagnético e um metal normal. Assim procurou-se investigar essa dinâmica através de uma transição metal-semicondutor (MIT) em nanoestruturas de dióxido de vanádio (VO₂). O VO₂ é um óxido que apresenta a MIT em temperatura próxima da ambiente (~68°C), o que é vantajoso para futuras aplicações. Além disso, a transição também altera suas propriedades ópticas e é acompanhada de transições cristalográficas. Para realizar as medidas, foram confeccionadas através da técnica de Magnetron Sputtering bicamadas do tipo Permalloy(Py = Ni₈₁Fe₁₉)/VO₂, onde o Py é um material comumente utilizado em pesquisas em magnetismo por seu baixo custo e claros resultados. Para avaliar a amostra, medidas de difração de raio-X (DRX) foram realizadas. Posteriormente, foram feitos dois tipos de tratamentos térmicos nas amostras, um em um forno preenchido de ar e outro à vácuo, com o objetivo de melhorar a MIT. As medidas de SMR foram realizadas através de um setup experimental homemade. Este projeto procura cumprir o objetivo 9 da ODS.

Palavras-chave: Spintrônica. Transição. Metal. Isolante. Dióxido. Vanádio

TITLE: Study about nanostructures of VO₂ as a susceptible material for spin dynamic through metal-insulator transition.

Abstract

The discovery of new spin phenomena has driven the field of spintronics, particularly spin-dependent transport occurring in magnetic nanostructures. Some of the main ones

are spin magnetoresistance (SMR), the spin Seebeck effect, and the spin pumping effect. For this work, the focus is on SMR, which involves the interconversion of spin current and charge current at the interface between a ferromagnetic material and a normal metal. Thus, we sought to investigate this dynamic through a metal-semiconductor transition (MIT) in vanadium dioxide (VO₂) nanostructures. VO₂ is an oxide that exhibits MIT at near room temperature (~68°C), which is advantageous for future applications. In addition, the transition also alters its optical properties and is accompanied by crystallographic transitions. To perform the measurements, Permalloy (Py = Ni₈₁Fe₁₉)/VO₂ bilayers were fabricated using the Magnetron Sputtering technique, where Py is a material commonly used in magnetism research due to its low cost and clear results. To evaluate the sample, X-ray diffraction (XRD) measurements were performed. Subsequently, two types of heat treatments were performed on the samples, one in an air-filled oven and the other in a vacuum, with the aim of improving MIT. SMR measurements were performed using a homemade experimental setup. This project seeks to fulfill ODS 9.

Keywords: Spintronics. Transition. Metal. Insulator. Dioxide. Vanadium

Introdução

Com o aumento das demandas tecnológicas, a spintrônica tem sido uma área de muito interesse pela comunidade científica atual. Essa área tem sido impulsionada pelas descobertas de fenômenos de transporte dependentes de spin em nanoestruturas, abrindo uma vasta gama de possibilidades de aplicações. No caso desse, as correntes de spin carregam, pelos elétrons, a informação (bits, 0 ou 1) e isso motiva o conhecimento e capacidade de controlarmos estas correntes. Alguns desses fenômenos são a magnetorresistência Hall de spin (SMR), o efeito Seebeck de spin (SSE), o efeito spin pumping (SPE), sendo o SMR o objetivo desta pesquisa.

Este trabalho tem como objetivo estudar a dinâmica de spin através de uma transição metal-semicondutor (ou transição metal-isolante, sigla MIT) de nanoestruturas de dióxido de vanádio (VO₂) para dispositivos spintrônicos. O VO₂ é um material interessante por essa MIT à temperatura próxima da ambiente (~68°C), deixando o estado à temperatura ambiente de semicondutor elétrico, que não tem finalidade para uso neste estado, e se torna um metal, passando a ser um condutor elétrico.

Um material é considerado condutor, semicondutor ou isolante elétrico, em geral, pela configuração de sua camada de valência (orbital, ou camada eletrônica, mais externa do átomo). No modelo mais comum, a forma de organização dos elétrons permite que, para os condutores, as bandas permitidas do material fiquem sobrepostas ou muito próximas, exigindo pouca ou nenhuma energia para mover elétrons entre as bandas. Para os semicondutores, elas têm um pequeno gap entre duas camadas permitidas, exigindo muita energia para mover elétrons entre elas. E, para os isolantes, este gap seja largo, exigindo muita energia para haver movimento dos elétrons pelas bandas permitidas.

No entanto, para este trabalho, o VO₂ não se encaixa nesse modelo de condução elétrica. Ainda há discussões da comunidade científica sobre qual modelo este material se enquadra, podendo ser de Mott-Hubbard ou de spin Peierls. No primeiro modelo, a configuração do material permite que apenas um elétron ocupe cada sítio do orbital de valência, assim, fazendo com que a banda permitida fique completa, tornando o material um semiconductor/isolante. No segundo modelo, a interação entre bandas de spin promovem uma dimerização (deformação estática da rede) isolante, causando nova periodicidade e formação de um gap na estrutura de bandas, dificultando a passagem de elétrons.

Para transitarmos o VO₂ desse estado semiconductor/isolante natural dele, promove-se um aquecimento da amostra, levando à MIT. Esta transição permite o estudo da dinâmica de spin nas nanoestruturas, mas ainda são um grande desafio do ponto de vista físico, mas sem ignorar o potencial de aplicações para memórias magnéticas e capacidade de leitura magnética.

O filme fino produzido é depositado sobre o substrato de silício (Si), e é composto por uma camada buffer (camada que induz um crescimento do filme sobre o substrato com uma orientação cristalina específica) e posteriormente depositado o filme fino de VO₂. Por fim, é depositada uma camada de Permalloy (Py).

Metodologia

Para realizar este trabalho, foi preciso, primeiramente, haver a produção das amostras utilizadas. Os filmes finos utilizados foram feitos pela técnica de Magnetron Sputtering Reativo, que consiste no “bombardeamento” de plasma (partículas ionizadas de alta energia), formado a partir de um gás inerte que, neste caso, foi do gás de argônio (Ar) pelo seu baixo custo, em alvos do material desejado, ou seja, o vanádio (V). Assim, ocorre o desbastamento (ejeção dos átomos do material) deste alvo mediante a indução de um campo magnético na câmara. Como o objetivo é trabalhar com nanoestruturas de VO₂, um óxido, então a câmara do equipamento precisava ter entre 2,5% e 5% de seu volume preenchido de gás oxigênio (O₂). Dessa forma, mediante o desbastamento, os átomos de V são estimulados pela alta energia do plasma e se soltam do alvo com alta velocidade, chocando-se com o O₂, formando o VO₂. Mas também é necessário que este VO₂ formado tenha onde ser depositado (formar as nanoestruturas), assim, foram utilizados substratos de Si e safira. Para este trabalho, as nanoestruturas de VO₂ possuem 120 nm de espessura. Mais adiante também houveram deposições de “ilhas” de Py com 20 nm de espessura sobre algumas das amostras.

Após a produção das amostras, é necessário fazer medidas de caracterização, para que haja a confirmação de que, sobre o substrato, foi formado o filme fino do material desejado. Portanto, o primeiro passo foi levar a amostra para o difratômetro de raio-X (DRX), que, através da emissão de raios-X sobre a amostra, há a interação atômica entre os raios e os átomos do filme fino e, posteriormente, a radiação gerada chega ao detector, gerando gráficos com picos. Desta forma, devido cada material possuir um conjunto específico de picos a depender de sua composição e orientação cristalina, é

possível sabermos qual o material depositado (conforme visível na figura 3). Eventualmente, é possível também confirmar a orientação do substrato utilizado.

Após a caracterização e confirmação que as amostras são de Si/VO₂ e Safira/VO₂, as amostras com substrato de Si foram levadas para passar por tratamento térmico. Foram realizados dois tratamentos térmicos, em forno à vácuo e em atmosfera, ambos à 500°C durante 1h. Este procedimento é fundamental para que o filme possa passar pela MIT. Após esse processo, algumas das amostras foram novamente levadas ao Magnetron Sputtering para a deposição de Py anteriormente relatada.

O Py é difícil de observar via medidas de DRX, portanto, uma saída viável foi levá-lo ao Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), visto que ele é o único material das amostras que possui resposta magnética. Então, é possível ver a partir das figuras 5 à 8 que houve deposição do Py.

Para melhor compreensão de como os filmes estão com relação às bobinas da máquina, seguem esquemas ilustrativos nas figuras 9 e 10.

Onde o filme é representado pelo paralelepípedo preto, H é o campo magnético e as setas indicam o sentido do campo magnético. Os gráficos de VSM mostram que, mesmo com sinal ruidoso, as amostras apresentam as ilhas de Py, assim como desejado. O Py é identificável pela curva de histerese apresentada nos gráficos, ou seja, pelo espaçamento no eixo x entre os pontos que estão no centro do gráfico (entre -100 e 100 Oe).

Após a confirmação das nanoestruturas, o foco foi na realização de medidas de Resistência vs Temperatura. Para isso, foi necessário a construção de um aparato instrumental. Inicialmente, foi construída uma base de latão, para servir de apoio para a amostra e fazer a condução térmica. Posteriormente, na base de latão, é introduzido o aquecedor e o termopar. Na região de cima da base são feitos os contatos elétricos entre a amostra e os fios que se conectam ao data acquisition. A figura 11 mostra a base.

Na figura 11, a base é a região amarelada/bronze, no centro dela fica a amostra, com cola prata (regiões esbranquiçadas) sobre para que seja possível haver a conexão elétrica com os fios (vermelho e preto na região superior da figura). Na região interna, está o termopar (fio amarelado com região mais próxima da ponta sendo preta), para poder obter os dados da temperatura no interior da base. Abaixo do termopar há um aquecedor (modelo utilizado para impressoras 3D, fio preto com vermelho na região inferior da figura), para aquecer a base e, consequentemente, a amostra, possibilitando a MIT.

Na figura 12 há o resto dos equipamentos utilizados para obter as medidas de Resistência vs Temperatura, como o data acquisition, onde o termopar e os fios conectados à base estão conectados para obter os dados, respectivamente, da temperatura e da resistência. Também está a fonte, onde o aquecedor é conectado, permitindo alteração de corrente elétrica e tensão, propiciando um aquecimento controlado.

Procurando melhorar novamente a forma de obtenção dos dados, há a atualização de equipamentos que utilizam-se para as medidas. Agora, ao invés de fazer uso de um multímetro digital de bancada e um portátil, seja por meio manual ou por um programa,

tem-se um data acquisition. Mantendo-se o mesmo termopar, aquecedor, fonte, base e contatos elétricos.

Resultados e Discussões

Para alcançar o objetivo das medidas de SMR, é necessário primeiro verificar a curva de histerese característica da MIT no VO₂ (figura 1). Para isso, foi utilizado o equipamento homemade abordado na discussão da seção “método”. Visto que essa transição faz com que o material saia de seu estado à temperatura ambiente de semicondutor elétrico e adquire características de um metal, o equipamento foi montado para obter medidas de Resistência vs Temperatura.

De acordo com a literatura, o VO₂ deve passar pela MIT por volta de 68°C, havendo uma queda abrupta da resistência elétrica da amostra, de 2 à 5 ordens de grandeza. No entanto, mesmo com a melhoria do aparato instrumental e utilização de amostras novas com relação ao trabalho do ano anterior (novas amostras de Si/VO₂ e amostras de Safira/VO₂), não foi possível observar a transição de acordo com o esperado, conforme figura 13.

Sem obter a curva de histerese desejada com a amostra de Si/VO₂/Py, a medida foi refeita com amostras de Safira/VO₂. No entanto, conforme figura 14, novamente não foi possível obter a transição na temperatura relatada na literatura.

A partir dos gráficos das figuras 13 e 14, é possível ser levantado alguns questionamentos. Primeiro, será que houve um shift (deslocamento) da temperatura de transição? Visto que em ambos os gráficos a queda brusca de resistência elétrica ocorre acima de 90°C. O que nos leva ao segundo questionamento, de onde provém esse possível shift? Seria um erro na aquisição dos dados de resistência? Ou talvez nos de temperatura? Ou a falta de tratamento térmico pode ter “dificultado” a MIT? Tais questionamentos podem, através da instrumentação, serem respondidos em futuros trabalhos envolvendo o VO₂ e sua MIT.

Posteriormente, à procura do SMR, as amostras de Si/VO₂/Py são levadas à um eletroímã comercial adaptado para esse tipo de medida. Assim, foi feita uma base removível que encaixa entre as bobinas do eletroímã. Na região acima do equipamento foi montado um aparelho a partir de Arduíno UNO, botões, fiação e tela LCD para que a base onde fica a amostra possa ser rotacionada com relação ao campo magnético gerado pelas bobinas, vide figuras 9 e 10.

No SMR, em temperatura ambiente, materiais com largos ângulos Hall de spin, quando sujeitos à campo magnético, possuem uma corrente de carga de spin induzida, assim gerando uma corrente de carga elétrica, diminuindo a resistência elétrica do material não magnético. Para verificação e calibração do equipamento, foram utilizados filmes finos padrão de Platina(Pt)/Py, apresentando curvas conforme o esperado. Essa curva

pode ser vista na figura 15 e, de acordo com a literatura, deve-se obter uma curva com formato parecido.

Posteriormente, verificando a confiabilidade da máquina mediante a calibração, pôde-se iniciar as medidas com as amostras de VO₂. Sendo assim, é possível ver as medidas de diferença de resistência em função do ângulo para temperatura ambiente (figura 16) e para 100°C (figura 18), mostrando que, sob mesmo campo magnético, houve melhora na condutibilidade elétrica, chegando à uma diferença de resistência de 3 ordens de grandeza.

Conforme os gráficos das figuras 16 e 17, é possível ver a melhora da condutibilidade elétrica no VO₂, com uma diminuição da resistência do material de até 3 vezes.

Não apenas o formato dos gráficos das figuras 16 e 17 condizem com o esperado, mas também os fenômenos físicos por trás do experimento também podem ser observados nestes gráficos. O SMR já é visto na figura 16, onde houve variação da resistência em função do ângulo da amostra com relação ao campo magnético. Já a MIT é observável devido, sob variação da temperatura da amostra, mas no mesmo campo magnético, houve um aumento considerável da variação de resistência elétrica, um aumento da condução elétrica de 0,15 vezes para 3 vezes mais, o esperado para amostras de VO₂. Assim, tornando possível que o VO₂, material não magnético e semicondutor à temperatura ambiente, se torne um material condutor elétrico. Assim, cumprindo o objetivo 9 da ODS da ONU.

Conclusão

A partir deste trabalho, mesmo que a presença da MIT não tenha sido observada de forma clara e evidente, é importante ressaltar que as medidas de SMR, apresentaram comportamento distintos nas medidas realizadas antes e depois da transição (~68°C). Esse resultado, mesmo que preliminar, mostra que o VO₂ converte corrente de carga em corrente de spin e a eficiência da conversão é claramente modificada com as diferentes fases do VO₂.

Além disso, também houve o aprendizado da parte instrumental da pesquisa. Melhora dos aparatos, plot de gráficos, discussões sobre o assunto, tudo isso agregou para uma evolução como aluno de iniciação científica neste período de 2024-2025.

Referências

[1] H. Nakayama et al., Phys. Rev. Lett. 110, 206601 (2013). [2] V. Garcia and M. Bibes, Nat. Mater. 37, 138 (2012). [3] V. Skumryev et al., Phys. Rev. Lett. 106, 057206 (2011). [4] S. O. Valenzuela and M. Tinkham, Nature 442, 176 (2006). [5] E. Saitoh, M.

Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Appl. Phys. Lett. 88, 182509 (2006). [6] J. E. Hirsh, Phys. Rev. Lett. 83, 1834 (1999). [7] A. Hoffmann, IEEE Trans. Mag. 49, No. 10, 5172 (2013). [8] Y.-T. Chen et al., Phys. Rev. B 87, 144411 (2013). [9] N. Vlietstra, J. Shan, V. Castel, B. J. van Wees, and J. Ben Youssef, Phys. Rev. B 87, 184421 (2013). [10] C. Hahn et al., Phys. Rev. B 87, 174417 (2013). [11] M. Althammer et al., Phys. Rev. B 87, 224401 (2013). [12] N. Vlietstra et al., Appl. Phys. Lett. 103, 032401 (2013). [13] M. Isasa et al., Appl. Phys. Lett. 105, 142402 (2014). [14] H. B. Vasili, M. Gamino, J. Gázquez, F. Sánchez, M. Valvidares, P. Gargiani, E. Pellegrin and J. Fontcuberta, ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 12031–12041 (2018). [15] S. Y. Huang et al., Phys. Rev. Lett. 109, 107204 (2012). [16] B. F. Miao, S. Y. Huang, D. Qu, and C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. 112, 236601 (2014). [17] T. Shang et al., Sci. Rep. 5, 17734 (2015). [18] M. Weiler et al., Phys. Rev. Lett. 111, 176601 (2013). [19] M. Schreier et al., Appl. Phys. Lett. 103, 242404 (2013). [20] N. Vlietstra et al., Phys. Rev. B 90, 174436 (2014). [21] K. Uchida et al., Nat. Mater. 9, 894 (2010). [22] A. Azevedo, L. H. Vilela-Leão, R. L. Rodríguez-Suárez, A. F. Lacerda Santos, S.M. Rezende, Phys. Rev. B 83, 144402 (2011). [23] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Appl. Phys. Lett. 88, 182509 (2006). [24] K. Ando et al., Phys. Rev. Lett. 101, 036601 (2008). [25] Y. Kajiwara et al., Nature 9, 894 (2010). [26] P. Wadley et al., Science 351, 587–590 (2016). [27] S. Baierl et al., Phys. Rev. Lett. 117, 197201 (2016). [28] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley and J. Wunderlich, Nat. Nanotechnol. 11, 231–241 (2016). [29] V. Baltz et al., Rev. Mod. Phys. 90, 015005 (2018). [30] J. Železný, P. Wadley, K. Olejník, A. Hoffmann and H. Ohno, Nat. Phys. 14, 220–228 (2018). [31] T. Jungwirth et al., Nat. Phys. 14, 200–203 (2018). [32] W. Lin, K. Chen, S. Zhang e C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. 116, 186601 (2016). [33] H. Wang, C. Du, P. C. Hammel and F. Yang, Phys. Rev. B 91, 220410 (2015). [34] C. Hahn et al., Europhys. Lett. 108, 57005 (2014). [35] S. S.-L. Zhang and S. Zhang, Phys. Rev. Lett. 109, 096603 (2012). [36] S. S.-L. Zhang and S. Zhang, Phys. Rev. B 86, 214424 (2012). [37] J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. 83, 1834 (1999). [38] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, D. D. Awschalom, Science 306, 1910 (2004). [39] O. Mosendz, J. E. Pearson, F. Y. Fradin, G. E. W. Bauer, S. D. Bader, A. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. 104, 046601 (2010). [40] S.M. Rezende, R.L. Rodríguez Suárez, A. Azevedo, Phys. Rev. B. 93, 014425 (2016). [41] S.M. Rezende, R.L. Rodríguez Suárez, A. Azevedo, Phys. Rev. B. 93, 054412 (2016). [42] M. Gamino, D.S. Maior, L.H. Vilela-Leão, R.L. Rodríguez-Suárez, F. L.A. Machado, A. Azevedo, S.M. Rezende, J. Mag. Mat. 475, 586 (2019). [43] S. M. Rezende, R. L. Rodríguez-Suárez, and A. Azevedo, J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 174004 (2018). [44] P. R. T. Ribeiro, F. L. A. Machado, M. Gamino, A. Azevedo, and S. M. Rezende, Phys. Rev. B 99, 094432 (2019). [45] T. Kikkawa, K.-i. Uchida, S. Daimon, Z. Qiu, Y. Shiomi, and E. Saitoh, Phys. Rev. B 92, 064413 (2015).

Anexos



Figura 1 - Gráfico da MIT para filmes de VO₂.



Figura 2 – Filmes finos de Si/VO₂.



Figura 3 – Gráfico DRX do filme fino de Si/VO₂.



Figura 4 – Filmes finos de Si/VO₂/Py, onde a amostra 1 teve tratamento térmico em forno sem vácuo, 2 teve tratamento térmico em forno à vácuo, 3 e 4 não têm tratamento térmico.



Figura 5 – Gráfico VSM do filme fino de Si/VO₂/Py à 0° do eixo.



Figura 6 – Gráfico VSM do filme fino de Si/VO₂/Py à 90° do eixo.



Figura 7 – Gráfico VSM do filme fino de Si/VO₂/Py tratada termicamente à 0° do eixo.



Figura 8 – Gráfico VSM do filme fino de Si/VO₂/Py tratada termicamente a 90° do eixo.



Figura 9 – Esquema ilustrativo do comprimento do filme perpendicular com relação às bobinas.



Figura 10 – Esquema ilustrativo do comprimento do filme paralelo com relação às bobinas.



Figura 11 – Base de latão com amostra sobre, além de termopar e aquecedor colocados na região interna.



Figura 12 – Equipamentos utilizados para obter dados da medida termoelétrica, à esquerda um multímetro digital portátil, no centro um aquecedor analógico, e, na direita superior, um multímetro digital de bancada.



Figura 13 - Gráfico Resistência vs Temperatura de uma amostra Si/VO2/Py sem tratamento térmico.



Figura 14 - Gráfico Resistência vs Temperatura de uma amostra Safira/VO2 sem tratamento térmico.



Figura 15 - Gráfico de SMR para amostra de Pt/Py em campo magnético constante de 3kOe.



Figura 16 - Gráfico de SMR para amostra de VO2/Py em campo magnético constante de 3kOe a temperatura constante de 25°C.



Figura 17 - Gráfico de SMR para amostra de VO₂/Py em campo magnético constante de 3kOe a temperatura constante de 100°C.

CÓDIGO: ET1366

AUTOR: IVO GABRIEL DE GOIS

COAUTOR: EDGARD FLAUZINO

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: Cálculo teórico de pKa de ácidos polipróticos

Resumo

O cálculo teórico de pKa de ácidos, através de métodos computacionais, é de grande relevância nas áreas da química, pois auxilia a previsão de novos compostos e no estudo do comportamento dessas substâncias em solução. No entanto, essa abordagem enfrenta limitações técnicas e teóricas, especialmente à 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) e o ácido amino tri-metileno fosfônico (ATMP). Neste trabalho, utilizamos métodos 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 do modelo de solvatação híbrido - combinação de solvatação implícita (SMD) e explícita - calculamos as propriedades termoquímicas das espécies dos equilíbrios de desprotonação. Foi observado que a solvatação exerce influência direta na geometria molecular, e que a perda sequencial de prótons eleva a carga. Esse aumento de carga se faz necessário o aumento do número de moléculas de água explícitas no sistema que afeta diretamente o pKa.

Palavras-chave: pKa, química computacional, xTB, CREST, DFT, ácidos polipróticos

TITLE: Theoretical calculation of pKa of polyprotic acids

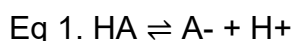
Abstract

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) and aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP). In this work, we employed semiempirical methods such as xTB (Extended Tight-Binding) and its extension, CREST (Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool), 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, polyprotic acids, solva

Introdução

Seguindo a definição de ácido-base de Bronsted-Lowry, que caracteriza ácido como um doador de prótons e a base como um receptor de prótons, a dissociação de ácido é caracterizada por um equilíbrio do tipo:



A constante de acidez (K_a), descrita pela Equação 2, mede a força de um ácido em solução e indica o grau de dissociação do ácido. Quanto maior for o K_a , maior sua acidez e, portanto, maior sua tendência a liberar íons H^+ .

$$\text{Eq 2. } K_a = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{HA}]$$

O pKa é o logaritmo negativo do K_a :

$$\text{Eq 3. } \text{pKa} = -\log(K_a)$$

O pKa serve como parâmetro que indica 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 expresso em termos da energia livre de Gibbs.

Os valores da energia livre de Gibbs referente a dissociação do ácido é obtida através de um ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1. Esse ciclo representa

a variação da energia livre de Gibbs da mudança de fase e da dissociação do ácido.

A partir do ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1, obtemos a expressão do pKa em termos da energia livre de Gibbs:

$$\text{Eq 4. } \text{pKa} = \Delta G(\text{aq}) / RT \ln 10$$

Com o uso dessa equação podemos estimar o valor de pKa através de métodos de química quântica computacional. O cálculo teórico dessa constante é limitado, principalmente, pela determinação do $\Delta G(\text{solv})(\text{H}^+)$. Parte da literatura utiliza esse valor como constante, que é determinado experimentalmente.

O desafio do cálculo teórico de pKa é acentuado quando tratamos de ácidos polipróticos, por conter vários hidrogenios e pela determinação do $\Delta G(\text{solv})(\text{H}^+)$, como é o caso do ácido fosfórico (H_3PO_4) e do ácido amino tri-metileno fosfônico (ATMP)

O ATMP é usado em poços de petróleo para tratar de incrustações, que se formam pela precipitação de sais, assim causando problemas para os tubos gerando atrasos, entupimentos e gerando altos custos para correção. O ATMP age como um anti incrustante, impedindo a formação desses sais. Portanto, seu estudo é de suma importância econômica, e seu comportamento, depende de seu estado de protonação, essencial para sua aplicação.

Metodologia

Abordagem acima foi implementada para o cálculo de variação de energia livre de Gibbs (ΔG) da reação abaixo:



Consideramos esse caminho reacional para determinados o pKa, de ácidos e suas formas desprotonadas. O n presente na reação é a variação de número de moléculas e água, que fizemos de 6, 8, 10 e 12 moléculas. O x representa a variação de perdas de prótons, no H_3PO_4 , foi de 1 a 3 e as do ATMP, variam de 1 a 6 prótons.

A variação da energia livre de Gibbs associada ao equilíbrio descrito na Equação 5, é dada por:

$$\text{Eq. 6 } \Delta G_R = (\Delta G_{\text{A}^-} + \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}) - (\Delta G_{\text{HA}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}})$$

Associamos então essa variação ao $\Delta G(aq)$, presente na Equação 4, obtida a partir do ciclo termodinâmico. Os valores de formação das espécies foram obtidos através de cálculos DFT.

2.1 Métodos xTB, CREST.

O desenvolvimento de métodos computacionais eficientes tem sido crucial para 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 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 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: 6, 8, 10 e 12 moléculas de H_2O), seguido de análise conformacional para garantir arranjos solvente-soluto energeticamente favoráveis.

Além disso, modelos de solvatação implícita foram integrados para descrever efeitos de solvente de longo alcance. O modelo ALPB (Analytical Linearized Poisson-Boltzmann) foi utilizado em combinação com abordagens explícitas, fornecendo uma descrição eficiente de efeitos de screening eletrostático e 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 ATMP e H_3PO_4 .

2.2 DFT

Os cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram conduzidos utilizando o software Gaussian 16, reconhecido por sua precisão em estudos de química computacional, particularmente em otimizações geométricas, cálculos de energia eletrônica e investigações de estados de transição em reações químicas.

Para este trabalho, o funcional ω B97X-D foi selecionado devido ao seu equilíbrio entre custo computacional e precisão, sendo especialmente adequado para otimizações geométricas e descrição de energias moleculares. Complementarmente, as bases def2-SVP e def2-TZVP foram empregadas de forma estratégica: a base def2-SVP foi utilizada para otimizações geométricas e cálculos de frequência, assegurando a caracterização de mínimos energéticos e a estabilidade vibracional das estruturas, enquanto a base def2-TZVP foi aplicada em cálculos de single point para refinar as energias eletrônicas com maior acurácia.

Em todos os cálculos de DFT, o modelo de solvatação implícita SMD (Solvation Model based on Density) foi incorporado para descrever os efeitos do solvente aquoso, garantindo que as interações entre soluto e solvente fossem adequadamente consideradas. Esta abordagem integrada—utilizando o funcional ω B97X-D, as bases def2-SVP//def2-TZVP e o modelo SMD—proporciona um balanceamento entre eficiência computacional e precisão, sendo particularmente relevante para o estudo de ácidos polipróticos como o ATMP e H_3PO_4 em meio aquoso, onde efeitos de solvatação e conformação molecular são críticos para a determinação de propriedades termoquímicas e valores de pKa.

Resultados e Discussões

O ácido fosfórico (H_3PO_4) 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 ($0\text{H}_2\text{O}$) apresenta uma grande divergência dos valores experimentais. Essa divergência persiste conforme retiramos os hidrogênios, demonstrando que apenas a utilização do modelo de solvatação implícita não é o suficiente para descrever a estrutura do ácido em sua forma desprotonada.

A inclusão de moléculas de água explícitas no sistema melhora os resultados computacionais. Contudo, ainda apresenta divergência conforme o ácido perde hidrogênios e assim se faz necessário a adição de mais moléculas de água para que haja uma estabilização da carga do ânion.

Observa-se pelo Gráfico 1 que com o aumento do número de moléculas explícitas de água no sistema, ou seja, o aumento da esfera de solvatação, há uma convergência dos valores de pKa calculados aos valores experimentais.

Contudo, vale ressaltar que com o aumento do número de moléculas de água não necessariamente leva a um melhor resultado (próximo ao obtido experimentalmente). Isso pode ser observado ao compararmos o pKa experimental com o pKa resultante da adição de 12 moléculas de água.

3.1 pKa da espécie ATMP.

Pela espécie ATMP apresentar alta complexidade estrutural e um maior número de hidrogênio ácidos, pode-se esperar um número maior de desprotonação, e a cada perda desses hidrogênios eleva a repulsão eletrostática e assim, aumentando o uso de solvatação explícita para que haja uma compensação de carga.

A Figura 2 apresenta os melhores resultados obtidos a fim de comparação. Observa-se que a, como esperado, distribuição das moléculas de água varia de acordo com o estado de protonação da molécula. Essa distribuição é influenciada pela carga da espécie que aumenta pela perda de hidrogênios. Esse aumento da carga eleva a repulsão eletrostática e se faz necessário o aumento de números de solventes explícitos para uma estrutura melhor descrita.

Outro ponto a ser notado é a sensibilidade da geometria molecular perante o modelo de solvatação. No modelo implícito podemos observar que a estrutura se comprime devido às interações do tipo ligação de hidrogênio intramoleculares. Enquanto no modelo de solvatação explícito, combinado com o SMD, há uma expansão da estrutura gerada pela interação com as moléculas de água que proporciona um relaxamento e diminuição da repulsão eletrostática dos oxigênios carregados.

Observando na Figura 3 que a solvatação explícita também pode gerar uma amostragem inadequada das ânions, que resulta em um ΔGR discrepante, com o pKa apresentando valores negativos, sem sentido químico.

Analisando os resultados, evidencia que pela perda de todos os seus prótons externos, resulta em uma espécie aniônica com a carga mais negativa, e assim as interações intermoleculares com as moléculas de água se tornam mais intensas. Essa interação depende do número de solventes explícitos, e podemos observar isso através da diminuição gradativa do pKa resultante, à medida que aumentamos esse número de solventes.

No entanto, com a definição de um número limite de 12 moléculas de água, impediu-se explorar mais resultados promissores. Essa limitação estabelecida, levantou uma questão: Existe um número de solventes adequado?

Os melhores resultados dentro dessa definição - ainda que estando positivos e quimicamente aceitáveis - não estavam apresentando uma convergência com os

resultados experimentais. Esse comportamento pode estar associado à estabilização máxima da espécie aniônica, no qual exige um número maior de solventes ao limite que foi definido, principalmente para as espécies totalmente desprotonadas no ATMP, que apresentam um diversos centros de cargas (grupos fosfatos carregados).

A medida que o número de solvente aumenta, os valores de pKa de aproximam mais do valor experimental, o Gráfico 2, exibe muito detalhadamente essa ideia, porém o número máximo definido, faz com que não atinja o valor de convergência necessário para a aproximação, esse detalhe fica mais evidente nas espécies com menos prótons.

Conclusão

O cálculo dos valores de pKa para o Ácido Amino-Trimetileno Fosfônico (ATMP) e para o Ácido Fosfórico (H_3PO_4), em seus diferentes estados de protonação, foi realizado utilizando um modelo de solvatação implícita em água. 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 de propriedades ácido-base. Este estudo valida o uso de métodos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como ferramenta confiável para investigar o comportamento de espécies em solução e elucidar os fatores envolvidos no cálculo teórico de pKa.

Os resultados obtidos mostraram consistência com dados experimentais à medida que a esfera de solvatação foi expandida, reforçando a importância de uma descrição adequada do ambiente solvente. No entanto, valores de pKa negativos observados em alguns casos foram associados a uma amostragem insuficiente de conformações moleculares e arranjos de solvatação, destacando a necessidade de uma exploração mais abrangente do espaço conformacional e da coordenação solvente-sóluto.

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 permitiram uma descrição mais precisa e quimicamente significativa dos valores de pKa, contribuindo para o desenvolvimento de protocolos computacionais robustos para o estudo de ácidos polipróticos em solução.

Referências

SILVA, J. M. PREDIÇÃO TEÓRICA DOS VALORES DE PKA PARA DERIVADOS DE ANILINAS E AMINAS APLICANDO MODELOS CONTÍNUOS DE SOLVATAÇÃO. Ifgoiano.edu.br, 2018.

Hudáky, P. & Perczel, A. Conformation Dependence of pKa : Ab Initio and DFT Investigation of Histidine. *J. Phys. Chem. A* 108, 6195–6205 (2004).

Baba, T., Matsui, T., Kamiya, K., Nakano, M. & Shigeta, Y. A density functional study on the pKa of small polyprotic molecules. *Int. J. Quantum Chem.* 114, 1128–1134 (2014).

Bannwarth, C. et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 11, (2021).

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). *J. Chem. Theory Comput.* 13, 1989–2009 (2017).

Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6615–6620 (2008).

Grimme, S. Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations. (2019) doi:10.1021/acs.jctc.9b00143.

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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3297–3305 (2005).

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. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, 15 (3), 1652–1671 DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176

Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 7169-7192. DOI: 10.1039/C9CP06869D Publication Date (Web): February 12, 2020

Gaussian 09, Revision A.02, 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. 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. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith,

R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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, 2016.

Anexos



Figura 1: ciclo termodinamico



Figura 2: ATMP e H3PO4 molecule



TABELA 1 - RESULTADOS PKA H3PO4



Grafico 1: acido fosfórico



TABELA 2 - RESULTADOS PKA ATMP



Figura 2: melhores resultados vs modelo SMD



Figura 3: Piores resultados vs modelo SMD



Gráfico 2: resultados do pKa do ATMP

CÓDIGO: ET1384

AUTOR: RAFAEL ARAÚJO DE ANDRADE

COAUTOR: NELSON ION DE OLIVEIRA

COAUTOR: MATHEWS PHILLIPP SANTOS DE LIMA

ORIENTADOR: AUGUSTO JOSE VENANCIO NETO

TÍTULO: Slicing fim-a-fim em telco-clouds 5G multidomínio: Estudo e Prova de Conceito

Resumo

A quinta geração de internet (5G) se destaca de suas antecessoras pela implementação de Network Slicing (NS), que permite criar fatias de rede personalizadas à necessidade de uso de cada usuário. Seguindo essa abstração, foi criado o Cloud-Network Slicing (CNS) que conta com a utilização de recursos e armazenamento da nuvem, assim criando redes virtuais peer-to-peer (P2P). Nessa premissa, realizamos estudos de caso para prosseguir com o desenvolvimento do OMSS, um software voltado para tornar o gerenciamento e manutenção desse fatiamento mais intuitivo para o usuário final, que pode contar com um backend em formato de marketplace para alocar recursos e um frontend totalmente intuitivo e amigável ao usuário para conseguir uma otimização na utilização de seus recursos.

Palavras-chave: Network Slicing, 5G, Nuvem, Redes Virtuais.

TITLE: End-to-End Slicing in Multi-Domain 5G Telco Clouds: Study and Proof of Concept

Abstract

The fifth generation of the internet (5G) stands out from its predecessors through the implementation of Network Slicing (NS), which enables the creation of customized network slices tailored to each user's specific needs. Building upon this abstraction, Cloud-NetworkSlicing (CNS) was introduced, leveraging cloud resources and storage to establish peer-to-peer (P2P) virtual networks. Within this premise, we conducted case

studies to advance the development of OMSS, a software designed to make the management and maintenance of such slicing more intuitive for the end user. The solution includes a marketplace-style backend for resource allocation and a fully intuitive, user-friendly frontend aimed at optimizing resource utilization.

Keywords: Network Slicing, 5G, Cloud, Virtual Networks.

Introdução

As redes móveis 5G transformaram a maneira como serviços digitais são criados, entregues e utilizados, oferecendo altas taxas de dados e baixos atrasos. Estas se estruturam em uma infraestrutura telco-cloud, que combina tecnologias de telecomunicações com computação em nuvem para fornecer serviços de rede flexíveis, escaláveis e eficientes [1]. Uma telco-cloud pode ser composta por diferentes domínios que trabalham juntos: o núcleo (Core Network), que gerencia o tráfego de dados e autenticação de usuários; o transporte (Transport Network), que conecta diferentes partes da rede; e a Rede de Acesso por Rádio (RAN), que liga dispositivos como celulares às torres. O núcleo pode ainda promover um contínuo que inclui a Nuvem Central para processamento em grande escala, a Borda para respostas rápidas próximas ao usuário, e a Borda Extrema, que opera em dispositivos na RAN.

Uma telco-cloud pode ser "fatiada" em instâncias virtuais (network slicing) [2], gerenciáveis e personalizáveis. Por exemplo, Operadores Virtuais de Rede Móvel (MVNOs) [3], que oferecem planos de celular sem possuir torres próprias, precisam de redes com atrasos mínimos e segurança, enquanto OTTs (Over the Top, como streaming multimídia) [4] exigem alta taxa de dados para qualidade consistente. Essa flexibilidade garante que cada aplicação tenha desempenho confiável e seguro, atendendo às demandas de usuários e empresas ao longo de todo o ciclo de uso.

Para que o fatiamento funcione, são usados sistemas especializados: o Operations Support System (OSS), que gerencia a criação, ativação e monitoramento dessas redes virtuais; e o Business Support System (BSS), que lida com faturamento, contratos de serviço e interações com clientes [5]. O OSS cuida de tarefas técnicas, como configurar redes em diferentes domínios, com apoio de ferramentas como sistemas de gerenciamento de telecomunicações e controladores de rede. Já o BSS garante que serviços sejam cobrados corretamente e personalizados, especialmente em ambientes onde muitos usuários compartilham a mesma infraestrutura em nuvem.

As soluções atuais de OSS e BSS, sejam abertas ou comerciais, muitas vezes são limitadas, focando em áreas específicas sem integrar completamente os sistemas ou automatizar processos de forma eficiente. Essas limitações dificultam a criação de serviços personalizados para empresas e consumidores. Para superar isso, foi proposto o conceito de Cloud-Network Slicing (CNS) [6], que combina recursos de rede e nuvem para criar instâncias compreendendo desde o núcleo até a RAN. Entretanto, gerenciar instâncias CNS em larga escala é desafiador, e exige tecnologias avançadas e conhecimento especializado.

As OSS e BSS disponíveis não acompanham a complexidade de personalizar serviços, automatizar tarefas ou lidar com a variedade tecnológica ao nível das telco-clouds necessárias ao CNS. Para enfrentar esses desafios, está sendo desenvolvido no Leading Advanced Technologies Center of Excellence (LANCE) da UFRN um sistema inovador para gerenciamento e orquestração de instâncias CNS de forma integrada e automatizada, denominado OMSS (Operations and Maintenance Support System). Em sua primeira fase de desenvolvimento, o OMSS aprovisiona funcionalidades para orquestração (comissionamento, ativação e descomissionamento) intuitiva e automatizada de instâncias CNS fim-a-fim sobre todos os domínios de uma telco-cloud.

O OMSS está sendo prototipado em uma bancada de testes (testbed) com instalação telco-cloud multiplataforma, federada com recursos que estão hospedados no LANCE e na Virginia Tech (LANCE-VT), e tem abrangência transcontinental. Neste trabalho, apresentamos os fundamentos do OMSS, acompanhado de resultados iniciais de prova de conceito de seu protótipo no testbed LANCE-VT sobre sua capacidade de orquestrar instâncias CNS fim-a-fim para entrega de serviços Business-to-Business (B2B) e Business-to-Client (B2C), respectivamente representados por casos de uso MVNO e OTT.

Metodologia

As atividades da pesquisa foram realizadas no LANCE, que ofereceu condições ideais de trabalho. O método de pesquisa utilizado foi de primeiramente realizar um estudo sobre a ferramenta OMSS, buscando compreender suas funcionalidades. Em seguida, foi estudado o funcionamento do protótipo implementado no testbed LANCE-VT, e planejado os métodos para a prova de conceito e avaliação experimental do OMSS.

Os procedimentos tradicionais de implantação e gerenciamento do ciclo de vida de instâncias de slices fim-a-fim envolvem inúmeras operações manuais, que exigem pessoal com profundo conhecimento técnico. Esse processo frequentemente exige a intervenção de diversas ferramentas complexas, resultando em um conjunto de tarefas tediosas e demoradas, que podem levar dias ou até meses. O OMSS foi projetado para enfrentar estes desafios, na perspectiva de otimizar, agilizar e democratizar os processos para orquestração de funcionalidades, recursos e serviços no ciclo de vida de instâncias CNS fim-a-fim sobre infraestrutura telco-cloud multidomínio e multiplataforma. A figura 1 apresenta a arquitetura modular do OMSS, envolvendo seus componentes funcionais e interfaces internas/externas.

O frontend implementa as capacidades intuitivas do OMSS através de uma GUI (Graphical User Interface) implementada com o framework Angular. A complexidade multiplataforma, multidomínio e multiserviço do ecossistema telco-cloud é estruturado como um marketplace, onde usuários autenticados tem a visão completa da

infraestrutura telco-cloud, e os serviços que o provedor/operador disponibiliza para implantação em CNSs. As seguintes funcionalidades do frontend estão disponíveis:

- Escolha das partes de nuvem (cloud) e rede (networks) constituintes da instância CNS (CNS-part) nos diferentes domínios da telco-cloud:
 - Cloud-Slice-Part, servidores em premissa central, borda ou extrema borda;
 - Network-Slice-Part, interfaces de rede e enlaces de comunicação nos domínios da rede de núcleo (servidores), transporte (switches e roteadores) e rádio (estações base 5G e equipamentos de usuário);
- Escolha de funções de rede e as respectivas Cloud-Slice-Parts a serem instaladas;
- Escolha do(s) serviço(s) de aplicação a ser(em) entregue(s) pelo CNS aos usuários finais;
- Configurações operacionais, envolvendo identificação da instância CNS, customização de recursos, a granularidade de CNS-part;
- Por fim, acionar o OMSS para orquestração da instância CNS.

Uma importante funcionalidade do frontend é a transcrição de todos os recursos escolhidos pelo cliente para composição do CNS, de forma padronizada e compreensível ao OMSS, para que o CNS seja devidamente orquestrado. Seguindo as diretrizes do 3GPP para network slicing, a topologia do CNS é estruturada em um template, o qual detalha todos os recursos de cloud, rede e de serviços selecionados pelo cliente. Adotamos o formato de template TOSCA (Topology and Orchestration Specification for Cloud Applications), amplamente utilizado na literatura para slicing.

No backend do OMSS, componentes fundamentais tem o papel de orquestrar as CNS-parts constituintes da instância CNS solicitada pelo cliente. Dois frameworks populares da linguagem Python foram utilizados. Com Flask, é realizado todo o CRUD dos recursos disponíveis no marketplace do OMSS para orquestração de instâncias CNS na telco-cloud. O Ansible tem o papel de efetivar, de forma automatizada e gerenciável, o deployment dos recursos de cada CNS-part, abstraindo a complexidade dos processos inerentes às configurações de funcionamento dos hosts.

O OMSS foi prototipado no testbed federado LANCE-VT, com topologia apresentada na Figura 2. O LANCE-VT dispõe de uma infraestrutura telco-cloud 5G real, com capacidades multidomínio e multiplataforma envolvendo ativos nas premissas do LANCE e da Virginia Tech. Os múltiplos domínios são: (i) Núcleo, dispondo de 5 servidores na Core Cloud (4 no LANCE e 1 na Virginia tech), 5 na Edge Cloud (LANCE), e 5 na Extreme Edge Cloud (LANCE), totalizando 2368 GB de memória RAM, 440 núcleos de CPU's e 61,84 TB de armazenamento; (ii) Transporte, contando com 5 Data Center Switches EDGE-CORE Wedge100BF-32QS modelo DCS801,

interconectados por enlaces ópticos; (iii) RAN, proporcionando acesso 5G por 5 unidades de rádio definido por software Ettus USRPs, modelo B210.

A avaliação inicial do OMSS foi conduzida com Nível de Maturidade Tecnológica 4 (TRL4), mediante prova de conceito com aplicação do protótipo de software implementado no ambiente similar ao real promovido pelo testbed federado LANCE-VT. O caso de uso realista adotado na avaliação considera a orquestração de duas instâncias CNS com provisionamento de serviço MVNOs (B2B) e OTT (B2C) aos clientes móveis. No contexto MVNO, as instâncias CNS#1 e CNS#2 implementam serviço OTT por streaming de vídeo com qualidade 4k, onde clientes móveis tem conectividade 5G SA pela suite OAI (CNS#1) e srsRAN (CNS#2). Foram rodados dois experimentos com duração de 15 minutos, sendo o Experimento #1 compreendendo a orquestração do CNS #1 e o Experimento #2 o CNS #2. A seguinte dinâmica de eventos foi adotada para ambos os experimentos:

1. Deployment do OMSS;
2. Comissionamento da instância CNS conforme a seguinte topologia: CNS-part #1 em servidor na Virginia Tech, abrigando o serviço OTT; CNS-part #2 em um nó na Core Cloud do LANCE, hospedando as funções do Núcleo 5G (5GC) em containers Docker; CNS-Part #3 em um nó na Extreme Edge Cloud do LANCE, com o papel de estação base 5G (gNB) a partir das funções CU (Central Unit) e DU (Distributed Unit) em modo agregado e bare metal (sem camadas de virtualização ou outros softwares intermediários);
3. Cada usuário solicita conexão ao serviço OTT, dando início aos fluxos de dados multimídia (in-slice);
4. Início de fluxos de dados na rede sem a interação direta dos usuários móveis (off-slice);
5. Cada usuário móvel solicita desconexão do serviço OTT;
6. Descomissionamento da instância CNS.

Resultados e Discussões

A Figura 3, 4 e 5 sintetizam os resultados experimentais, com respeito ao tráfego de rede in-slice e off-slice, consumo de memória e de CPU ao longo do tempo de execução. A análise dos resultados sugere as seguintes percepções:

1. OMSS: A análise sobre o OMSS foi realizada pela observação do tempo necessário para seu deployment na infraestrutura, como também da versatilidade de suas capacidades de orquestração de slices fim-a-fim. O tempo total para

completo deployment do OMSS em um servidor no domínio da Core Cloud do testbed foi de 30 segundos.

A versatilidade do OMSS foi aferida pela sua capacidade de orquestrar instâncias CNS com topologia constituída de CNS-Parts em diferentes domínios da telco-cloud de abrangência transcontinental (ou seja, LANCE no Brasil, e Virginia Tech nos Estados Unidos). Ademais, cada CNS tem sua composição de serviço MVNO baseado em pacotes de software com distribuição 5G diferentes, nomeadamente OAI (CNS #1) e srsRAN (CNS #2). Além de capacidades, dependências, estabilidade e desempenho, o pacote OAI implementa núcleo OpenAirInterface 5G Core Network (OAI-5GCN), e o srsRAN o Open5GS. Os dados experimentais evidenciam a versatilidade do OMSS pela orquestração de todo o ciclo de vida das instâncias CNS #1 e CNS #2, promovendo entrega de serviços durante todo o tempo de execução.

2. Usabilidade do frontend intuitivo do OMSS: A usabilidade foi aferida pelo custo de composição de uma instância CNS. Assim, foi medido o tempo total do usuário do OMSS para compor a topologia do CNS diretamente no frontend. Esse tempo deve ser visto na perspectiva da orquestração manual de slices, onde estudos indicam que pode durar dias, semanas ou até anos [10.1109/NetSoft48620.2020.9165342], mesmo com pessoal altamente capacitado e experiente. Os experimentos apresentam que o usuário levou em torno de 28 segundos para compor as topologias dos slices CNS #1 e CNS #2 na GUI. Este tempo representa um diferencial significativo que o frontend intuitivo do OMSS oferece ao usuário para orquestrar instâncias CNS (complexas, multiplataforma, multidomínio e multiserviço) fim-a-fim em uma infraestrutura telco-cloud.
3. Custo de orquestração de CNS: O custo de orquestração de uma instância é representado pelo tempo total do OMSS para orquestrar o ciclo de vida de uma instância CNS fim-a-fim (comissionamento, ativação e descomissionamento). É importante destacar que os servidores do testbed foram configurados para um estado inicial da telco-cloud, onde inexistia qualquer instância CNS previamente orquestrada. Para facilitar, todas as dependências de software necessárias estavam pré-instaladas (por experimentos realizados anteriormente).

Este custo é imprevisível por depender de fatores adversos ao OMSS, tais como quantidade de pacotes, tamanho de arquivos, condição de rede do repositório, tempo de download, etc. Os resultados experimentais indicam que o OMSS levou 29 segundos para orquestrar o CNS #1, e 40 segundos para o CNS #2. Já no descomissionamento, o OMSS levou 17 segundos e 59 segundos para remover todos os recursos relacionados a CNS #1 e CNS #2. Estes tempos não se relacionam com o OMSS, mas com as particularidades tecnológicas e de implementação dos pacotes de software OAI e srsRAN.

4. Isolamento: O isolamento de slice é uma propriedade fundamental, que se refere à capacidade de orquestrar instâncias independentes e separadas. Cada instância deve operar com recursos específicos, de modo que nenhuma afete o desempenho das outras. Em alguns casos, um dispositivo móvel numa instância pode não ser autorizado a ter acesso às outras instâncias. Nesta pesquisa, as

capacidades de isolamento das instâncias CNS criadas pelo OMSS foram observadas nas esferas computacional e de rede.

Para tal, foi verificado o comportamento ao longo do tempo de experimentação do consumo dos recursos alocados, na granularidade das CNS-Parts constituintes de cada instância CNS. Na esfera do isolamento computacional, o consumo de CPU e memória foram as métricas observadas, já a capacidade de isolamento de rede foi aferida pelo comportamento do consumo de largura de banda pelos fluxos in-slice. A Figura 3 apresenta os resultados na esfera do isolamento de rede, confirmando que os fluxos in-slice (linha azul, coletada no RAN CNS-Part) não tiveram sua vazão afetada pelo tráfego concorrente off-slice, apresentando comportamento consistente durante todo o tempo experimental condizente com a vazão gerada pelo serviço OTT (linha laranja, coletada no OTT CNBS-Part).

Nas Figuras 4 e 5, o desempenho computacional das CNS-Parts orquestradas tanto no CNS #1 quanto no CNS#2 não foram afetadas em momento algum do tempo experimental, permanecendo consistentes do início ao fim do ciclo de vida. Isso se deu uma vez que as CNS-Parts foram orquestradas com núcleos de CPU e tamanho de memória RAM suficientes para cumprir a demanda de execução dos serviços. Cabe destacar que não é papel do OMSS definir quantidades de recursos, mas sim o usuário durante a composição da topologia do CNS.

Em suma, os resultados experimentais da prova de conceito do OMSS confirmam sua capacidade de orquestrar, de forma intuitiva, flexível e rápida, instâncias CNS fim-a-fim em uma infraestrutura telco-cloud multiplataforma, multidomínio e multiserviço.

Conclusão

O OMSS foi projetado a partir da identificação de desafios e lacunas no gerenciamento de redes 5G, especialmente com ênfase à orquestração e manutenção de Cloud-Network Slices em um contínuo core-to-edge-to-XEC-to-RAN. O alto nível de complexidade para gerência dinâmica de múltiplos slices e limitações existentes nos sistemas OMS oferecidos atualmente pelo mercado foram os propulsores desse trabalho, pois evidenciam a necessidade de uma abordagem diferente, que possa otimizar a utilização desses recursos, garantindo suporte para a evolução das redes móveis e seus modelos de negócio.

Nesse sentido, com a finalidade de resolver as lacunas que foram identificadas, foi planejado o desenvolvimento do software OMS OMSS que combina flexibilidade, robustez e acessibilidade para o gerenciamento dinâmico e com uma arquitetura totalmente funcional integrando tecnologias de ponta, como Zero-Touch Networking. Nossa API tem como intuito atender as necessidades de diversos tipos de setores, tendo

como foco os setores que necessitam de uma taxa de latência quase que nula, permitindo o comissionamento de fatias de rede de forma dinâmica e intuitiva para que os usuários consigam alocar recursos lógicos para essas atividades críticas.

Para avaliar o funcionamento e viabilidade do software, foi realizada uma bancada de testes que foram conduzidos dentro do LANCE, laboratório de pesquisa associado ao IMD/UFRN, onde foi possível simular as condições de uma rede 5G e analisar a integridade e funcionamento dos módulos da arquitetura. Embora sejam testes que focaram na validação preliminar das funcionalidades, espera-se que com os resultados obtidos, seja possível a criação de serviços voltados para o gerenciamento inteligente desses recursos.

Como continuação da pesquisa desse trabalho, será estudada a aplicação de algoritmos preditivos baseados em técnicas de machine learning, para que além de lidar com operações críticas no momento em que acontecem, ele também possa realizar a predição de eventos antes mesmo de ocorrerem para que se consiga se utilizar de um gerenciamento elástico desses recursos, tendo como principal finalidade a otimização deles de forma personalizada e identificando qual o provisionamento de recurso ideal para qualquer aplicação, seja ela B2B ou B2C.

Referências

- [1] C. Santos, et Al. "Predictive OMS Switchover towards Proactive Disaster Recovery in 5G Networks". 43º Simpósio Brasileiro de Redes de Computadores e Sistemas Distribuídos (SBRC), 2025, Natal/RN. Doi <https://doi.org/10.5753/sbrc.2025.6402>.
- [2] X. Lin, "An overview of 5g advanced evolution in 3gpp release 18". IEEE Communications Standards Magazine, vol. 6, no. 3, pp. 77–83, 2022.
- [3] Y. Li et al., "Understanding the Ecosystem and Addressing the Fundamental Concerns of Commercial MVNO". IEEE/ACM Transactions on Networking, vol. 28, no. 3, pp. 1364-1377, 2020, doi: 10.1109/TNET.2020.2981514.
- [4] V. Elagin, et Al. "Modeling OTT services in multiservice networks in order to synchronize and prioritize traffic". Systems of Signal Synchronization, Generating and Processing in Telecommunications (SYNCHROINFO), Minsk, Belarus, 2018, pp. 1-5, doi: 10.1109/SYNCHROINFO.2018.8456968.
- [5] W. Chang, F. Lin, "Coordinated management of 5g core slices by mano and oss/bss". Journal of Computer and Communications, vol. 9, no. 6, pp. 52–72, 2021.

[6] S. Clayman et al., "The NECOS Approach to End-to-End Cloud-Network Slicing as a Service." IEEE Communications Magazine, vol. 59, no. 3, pp. 91-97, 2021, doi: 10.1109/MCOM.001.2000702.

Anexos



Figura 1: Visão topológica do testbed federado LANCE-VT



Figura 2: Arquitetura modular do OMSS



Figura 3. Vazão do plano de dados in-slice e off-slice ao longo do tempo experimental



Figura 4. Custo de processamento das instâncias CNS ao longo do tempo experimental



Figura 5. Custo de memória das instâncias CNS ao longo do tempo experimental

CÓDIGO: ET1403

AUTOR: ANA EDUARDA CAVALCANTI BERTOLDO

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Valorização eletroquímica híbrida da vinhaça para produção de hidrogênio verde e VAP utilizando ânodo de $\text{Ti/SbO}_2\text{--IrO}_2\text{--SnO}_2$ em produtos de valor agregado.

Resumo

Neste trabalho, empregamos vinhaça sintética como fonte de matéria orgânica em um processo de eletrólise híbrida, no qual ocorre a cogeração de hidrogênio verde e ácidos carboxílicos de valor agregado. O estudo concentra-se na avaliação do comportamento da glicose e na identificação dos principais produtos formados durante a eletroconversão. A partir das condições mais promissoras, a metodologia será aplicada a efluentes reais da indústria sucroalcooleira, possibilitando, de forma integrada, o tratamento da vinhaça, a produção sustentável de hidrogênio verde e a obtenção de compostos de interesse industrial.

Palavras-chave: Eletrólise híbrida, Vinhaça, Hidrogênio verde, Produtos de valor.

TITLE: Hybrid electrochemical valorization of vinasse for green hydrogen and VAP production using a $\text{Ti/SbO}_2\text{--IrO}_2\text{--SnO}_2$ anode in value-added products.

Abstract

In this work, synthetic vinasse was employed as an organic matter source in a hybrid electrolysis process, in which the cogeneration of green hydrogen and value-added carboxylic acids takes place. The study focuses on evaluating the behavior of glucose and identifying the main products formed during electroconversion. Based on the most promising conditions, the methodology will be applied to real effluents from the sugar-ethanol industry, enabling an integrated approach for vinasse treatment, sustainable green hydrogen production, and the generation of value-added compounds of industrial interest.

Keywords: Hybrid electrolysis, Vinasse, Green hydrogen, Value-added products.

Introdução

O Brasil lidera a produção mundial de cana-de-açúcar, com estimativa de 663,4 milhões de toneladas para a safra 2025/26 (Companhia Nacional de Abastecimento [Conab], 2025). A expansão da cana-de-açúcar no Brasil para atender à crescente demanda por etanol tem gerado impactos ambientais heterogêneos, variando conforme as condições bioclimáticas locais. Estudos recentes demonstram que essa expansão tem exacerbado a erosão do solo, modificado a disponibilidade hídrica e afetado negativamente a biodiversidade em determinadas regiões, especialmente quando realizada sobre vegetação nativa (VANDERBURG, M. et al. Spatial Variation in Environmental Impacts of Sugarcane Expansion in Brazil. Land, Basel, v. 9, n. 10, p. 397, 2020. DOI: 10.3390/land9100397.) (FIGURA 1)

Durante o processamento da cana-de-açúcar para produção de álcool, diversos resíduos são gerados, incluindo melaço, bagaço, torta de filtro e, principalmente, a vinhaça. Este último é considerado um dos subprodutos mais relevantes devido à sua alta carga poluidora e, por muitos anos, foi descartado de forma indiscriminada em corpos hídricos e solos, causando impactos ambientais significativos (Freire & Cortez, 2000). (FIGURA 2)

A eletroxidação de resíduos orgânicos, utilizando ânodos dimensionais estáveis (DSA – $\text{Ti/SbO}_2\text{--IrO}_2\text{--SnO}_2$), surge como uma estratégia promissora para transformar a vinhaça em produtos de valor agregado e gerar hidrogênio verde. O DSA apresenta alta eficiência e seletividade na eletroconversão, permitindo processos com baixa ou nula emissão de CO_2 , caracterizando uma tecnologia limpa e sustentável. Além disso, a eletroxidação seletiva possibilita a produção controlada de ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o ácido levulínico, a partir de substratos como a dextrose, principal componente orgânico da vinhaça.

A utilização de vinhaça sintética neste estudo possibilita o controle de variáveis, padronização e análise direcionada dos componentes principais, permitindo investigar a degradação da dextrose em diferentes concentrações e compreender a eficiência do processo. O esquema pode ser simplificado como: (FIGURA 3)

Nesta reação, a dextrose é convertida em ácido levulínico e água, em um processo limpo que gera produtos com valor agregado e contribui para a economia circular.

Além do potencial tecnológico, este estudo está alinhado com diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS): promove energia acessível e limpa (ODS 7) com a produção de hidrogênio verde, contribui para indústria, inovação e infraestrutura (ODS 9) com a aplicação de tecnologia emergente de eletroconversão, favorece consumo e produção responsáveis (ODS 12) ao transformar resíduos em produtos úteis, apoia ações contra a mudança global do clima (ODS 13) devido à baixa emissão de gases poluentes, e fortalece parcerias e meios de implementação (ODS 17) ao integrar conhecimento científico e práticas sustentáveis.

Dessa forma, a eletroxidação com DSA representa uma solução inovadora, limpa e sustentável, capaz de tratar efluentes da indústria sucroalcooleira, gerar energia renovável e produtos químicos de interesse industrial, promovendo simultaneamente benefícios ambientais, econômicos e sociais. (FIGURA 4)

Metodologia

A metodologia experimental foi rigorosamente detalhada e fundamentada em princípios de eletroquímica e engenharia de processos, com foco em pesquisas recentes, conforme detalhado a seguir.

1. Montagem do Reator Híbrido e Definição das Variáveis

As células eram compostas por dois eletrodos (eletrodo comercial DSA®, adquirido da De Nora elettrodi SpA, Milão, Itália), sendo o ânodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ e o cátodo de aço inoxidável Ni-Fe (SS), ambos com área geométrica de 15 cm²), protegidos dentro de uma caixa acrílica (10,0 × 7,5 × 1,7 cm), com furos previamente perfurados para entrada e saída da solução, bem como para conexões elétricas. A eletrólise do efluente sintético contendo concentrações diferentes de glicose (15, 30 e 60g/L) foi realizada utilizando Na₂SO₄ como eletrólito suporte a 298 K, aplicando densidades de corrente de 15, 30 e 45 mA cm⁻². A solução foi recirculada no compartimento reacional das células por meio de uma bomba peristáltica com fluxo constante. Todos os experimentos foram conduzidos em condições atmosféricas e sob regime galvanostático. No caso da célula dividida, utilizou-se uma membrana catiônica para separar os compartimentos catódico e anódico da célula. O compartimento catódico produzia H₂, enquanto o compartimento anódico promovia a eletrólise do efluente. O compartimento anódico foi preenchido com o efluente sintético da vinhaça, enquanto o compartimento catódico foi preenchido com a solução do eletrólito suporte na mesma concentração utilizada no compartimento anódico. O H₂ verde produzido foi coletado em um béquero invertido pelo método de deslocamento de água, conectado diretamente ao compartimento catódico que continha o eletrólito utilizado no experimento na mesma concentração do compartimento anódico.

Cada experimento teve uma duração de 120 minutos, com coletas de amostras em intervalos de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 75, 90 e 120 minutos, totalizando 9 pontos de coleta. O pH da solução foi monitorado e mantido na faixa de 5 a 6, um valor considerado ideal para a estabilidade do eletrodo e a otimização da produção de hidrogênio em sistemas eletroquímicos (Oliveira, 2023). (FIGURA 5) (FIGURA 6)

2. Formulação da Vinhaça Sintética

A vinhaça utilizada nos experimentos foi formulada em laboratório para simular a composição da vinhaça real, permitindo um controle preciso sobre as variáveis da matéria-prima. A formulação foi baseada em pesquisas recentes sobre a composição de efluentes de destilarias (Santos, 2024). A glicose foi o principal componente da carga orgânica, adicionada nas concentrações de 15, 30 e 60 g L⁻¹. A solução foi enriquecida com os seguintes sais, que atuam como nutrientes para processos biológicos e como

eletrólitos, aumentando a condutividade da solução, um fator crítico em reações eletroquímicas (Modesto, 2020):

Fosfato de potássio (K_3PO_4): $0,279 \text{ g L}^{-1}$

Nitrato de sódio ($NaNO_3$): $0,616 \text{ g L}^{-1}$

Sulfato de sódio (Na_2SO_4): $2,593 \text{ g L}^{-1}$

Sulfato de cálcio ($CaSO_4$): $0,651 \text{ g L}^{-1}$

3. Análises e Quantificações: Para avaliar a eficiência do processo, foram realizadas as seguintes análises e quantificações, utilizando equipamentos e técnicas analíticas de alta precisão:

Eletroxidação da Vinhaça/Produção de Hidrogênio: O reator foi operado sob as condições controladas. A produção de hidrogênio gasoso foi monitorada em tempo real para avaliar a conversão da carga orgânica em gás combustível. O hidrogênio verde gerado no compartimento catódico foi direcionado para um sistema de coleta baseado no método de deslocamento de água, no qual um béquer invertido foi empregado como reservatório. Esse recipiente permaneceu conectado diretamente ao compartimento catódico, que continha a solução eletrolítica na mesma concentração utilizada no compartimento anódico, assegurando a consistência experimental durante o processo de coleta.

Demanda Química de Oxigênio (DQO) e análise de carbono orgânico total (COT): O teor de matéria orgânica foi monitorado por meio da análise de DQO e COT. Para a análise de DQO, 2 mL da amostra foram adicionados em frascos com reagentes pré-dosados (frascos HANNA®). Em seguida, as amostras foram digeridas em um reator térmico a 150°C por 2 h. Após a digestão, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro (Hanna HI 83099) a 25°C . O COT foi determinado usando o analisador de COT (Analytikjena) com base no método EPA 9060a (U.S. EPA OFFICE OF SOLID WASTE METHODS, 2004).

Quantificação de Persulfatos: A concentração do íon persulfato foi determinada por oxidação química in situ (ISCO) na presença de bicarbonato de potássio e iodeto de potássio, a absorbância foi medida em $\lambda = 352 \text{ nm}$ (LIANG et al., 2008). As análises espectrofotométricas foram realizadas no espectrofotômetro Analytic Jena SPECORD 210 Plus UV-Vis.

Quantificação da Produção de Hidrogênio: A quantidade de hidrogênio produzida foi quantificada para calcular a eficiência de Faraday do sistema, um parâmetro chave que relaciona a quantidade de hidrogênio produzida com a carga elétrica total aplicada (Gattrell, 2020).

A eficiência faradaica (EF) é a razão entre a quantidade de produto obtido experimentalmente e a quantidade teórica que deveria ser gerada a partir da quantidade

de carga elétrica aplicada, segundo a lei de Faraday da eletrólise.

η_F = eficiência faradaica (%)

η_{exp} = quantidade de substância (mol) obtida experimentalmente

η_{teo} = quantidade de substância (mol) teórica esperada pela lei de Faraday

V_{exp} = volume experimental de H_2 obtido (L ou m^3)

V_{th} = volume teórico de H_2 calculado pela equação da eletrólise

No caso da produção de H_2 a formulação usada foi: (FÓRMULA 1 E FÓRMULA 2)

Quantificação de Ácidos Carboxílicos: Os ácidos carboxílicos foram analisados com uma coluna Rezex Roa Organic Acid H^+ ($250 \times 4,6$ mm; Phenomenex) a $30^\circ C$, com H_2SO_4 0,05 N como fase móvel em modo isocrático ($250 \mu L \text{ min}^{-1}$), detecção a 210 nm e volume de injeção de 10 μL .

Resultados e Discussões

1. Efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio.

O aumento da densidade de corrente elevou significativamente a produção de hidrogênio, com os melhores volumes obtidos a 45 mA cm^{-2} . Isso indica que a intensidade da corrente impacta diretamente a eficiência do processo eletroquímico. Da mesma forma, concentrações mais altas de glicose na vinhaça sintética favoreceram a produção, com destaque para 60 g L^{-1} , evidenciando que a disponibilidade de matéria orgânica influencia positivamente o rendimento do sistema.

Os resultados obtidos validam as expectativas do estudo, confirmando que o processo seguiu a Lei de Faraday. A quantidade de hidrogênio produzida em cada experimento correspondeu consistentemente ao volume teórico esperado, demonstrando a alta eficiência de conversão da corrente elétrica em produto gasoso. Este comportamento reforça o potencial da tecnologia híbrida empregada, mostrando que é possível obter uma produção eficiente de hidrogênio verde, mesmo com materiais mais acessíveis. (FIGURA 7, 8 E 9).

2. Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio.

Volume de hidrogênio produzido ao longo da eletrólise em três diferentes concentrações de glicose: 15, 30 e 60 g L^{-1} , aplicando densidades de corrente de (A) 15 mA cm^{-2} , (B) 30 mA cm^{-2} e (C) 45 mA cm^{-2} . O eletrodo de trabalho foi um DSA e o contraeletrodo, uma malha de Ni-Fe.

A eletroxidação a baixas densidades de corrente é limitada pela cinética de transferência de carga. Enquanto que a altas densidades de corrente, é limitada pela transferência de massa. (FIGURA 10, 11 E 12).

3. Efeito da corrente no composto orgânico com simultânea diminuição do pH.

O monitoramento do pH em função do tempo experimental revelou uma queda gradual da acidez da solução ao longo da eletrólise. Essa variação é um indicador direto do avanço da degradação da vinhaça.

A diminuição do pH é atribuída a dois mecanismos principais:

Geração de Prótons (H⁺): A oxidação da água na superfície do ânodo libera prótons, contribuindo para a acidez do meio.

Formação de Ácidos Carboxílicos: A matéria orgânica da vinhaça é oxidada e convertida em compostos mais simples, como diversos ácidos carboxílicos. Esses subprodutos acidificam a solução, e a sua concentração aumenta à medida que a eletrólise avança.

A análise dos dados confirma essa teoria, demonstrando uma correlação clara entre a carga orgânica inicial e a acidez final da solução: amostras com menor teor de matéria orgânica apresentaram valores de pH mais elevados no final do experimento, pois houve menor produção de ácidos, indicando que a degradação da vinhaça está diretamente ligada à acidificação do meio. (FIGURA 13).

4. Efeito da DQO no tempo com o eletrodo de DSA.

A análise da DQO (Demanda Química de Oxigênio) indica que a degradação da matéria orgânica não resultou em uma redução significativa da carga total. Essa observação é consistente com a natureza do eletrodo DSE, que tem a característica de ser seletivo para eletroconversão, e não para mineralização.

Essa seletividade permite a conversão de compostos em produtos de valor agregado, como os ácidos carboxílicos, com baixa ou nula emissão de CO₂. Portanto, a DQO final da solução permanece alta em relação à inicial, pois os ácidos carboxílicos produzidos ainda contribuem substancialmente para a DQO, mesmo com a transformação da matéria orgânica original. (FIGURA 14)

5. Amostras do HPLC – DAD / Absorbância com o tempo e a produção do pico de ácido levulínico.

A Figura 15 apresenta a evolução da concentração de ácido levulínico ao longo do tempo, utilizando o eletrodo de DSA sob densidade de corrente de 45 mA cm⁻² em meio com concentração de 30 g L⁻¹. Observa-se que a formação do composto inicia já nos primeiros 30 minutos, alcançando aproximadamente 110 mg L⁻¹. No entanto, entre 30 e 75 minutos ocorre uma flutuação nos valores de concentração, sugerindo possíveis reações competitivas ou consumo parcial do ácido formado em etapas subsequentes do processo oxidativo. A partir de 90 minutos, verifica-se uma tendência clara de aumento,

chegando a 140 mg L^{-1} em 120 minutos, o que indica que tempos de eletrólise mais longos favorecem a acumulação do produto desejado. Esse comportamento revela a importância do controle das condições operacionais, pois o equilíbrio entre formação e consumo do ácido levulínico pode impactar significativamente o rendimento global da reação. (FIGURA 15).

6. Produção de hidrogênio em comparação com WS (Watersplitting e a dextrose (15, 30 e 60g/L).

A inclusão da glicose (vinhaça sintética) no sistema altera o comportamento da reação. À medida que a concentração de glicose aumenta, o sistema passa a gerar menos hidrogênio do que o volume teórico esperado do water splitting. Esse desvio é mais pronunciado nas concentrações mais elevadas (30 g/L e 60 g/L).

Este fenômeno pode ser atribuído a dois fatores principais:

Viscosidade da Solução: O aumento da concentração de glicose eleva a viscosidade do meio reacional. Uma maior viscosidade dificulta o transporte de massa (ou seja, a difusão dos íons e moléculas) do meio para a superfície do eletrodo. Essa limitação de transporte impede que as reações de produção de hidrogênio e de degradação da glicose ocorram de forma ideal, resultando em menor volume de gás produzido.

Competição de Reações: A eletroxidação da glicose, que é a base do processo, compete com a reação de evolução de hidrogênio na superfície do cátodo. Embora a glicose seja o foco da degradação, sua presença pode limitar a disponibilidade de elétrons para a reação de produção de hidrogênio, ou a própria reação de oxidação da glicose pode ser preferida em detrimento da evolução de hidrogênio em determinadas condições.

Em resumo, o "water splitting" serve como um valioso parâmetro de comparação, evidenciando que, embora a glicose seja a fonte de hidrogênio, seu excesso pode introduzir limitações físicas e cinéticas, reduzindo o rendimento final do processo.

Esses resultados indicam que, enquanto a geração de hidrogênio apresenta comportamento previsível e diretamente proporcional à corrente aplicada, a formação de produtos de maior valor agregado, como o ácido levulínico, está sujeita a condições mais específicas e ao balanço entre reações competitivas. Assim, a otimização do processo deve considerar não apenas a intensidade de corrente e a concentração de eletrólito, mas também o tempo de reação necessário para favorecer a seletividade do composto desejado sem comprometer a eficiência energética global. (FIGURA 16, 17 E 18).

Perspectivas futuras:

Como perspectivas futuras, este trabalho busca avançar em diferentes frentes. Em primeiro lugar, pretende-se aprimorar as técnicas e condições experimentais empregadas, a fim de aumentar a reprodutibilidade, eficiência e controle dos parâmetros do processo eletroquímico. Esse aperfeiçoamento permitirá compreender de maneira mais aprofundada a influência das variáveis operacionais na formação e no rendimento dos produtos de interesse.

Outro ponto relevante é a aplicação da metodologia em efluentes industriais reais, com destaque para aqueles provenientes do setor sucroalcooleiro, como a vinhaça. A validação em matrizes complexas permitirá avaliar o desempenho do processo em condições mais próximas das encontradas em escala industrial, fornecendo maior segurança quanto à sua viabilidade prática. Além disso, essa abordagem reforça o caráter ambientalmente relevante da proposta, visto que possibilita transformar um resíduo de difícil manejo em um produto de valor agregado. O ácido levulínico obtido a partir desse processo apresenta grande potencial de aplicação em diversas áreas industriais, como na produção de solventes, aditivos, polímeros e precursores químicos, destacando a importância de sua inserção em cadeias produtivas sustentáveis.

Adicionalmente, propõe-se a realização de estudos comparativos utilizando diferentes materiais anódicos, com ênfase no diamante dopado com boro (BDD). A comparação entre os eletrodos DSA e BDD permitirá avaliar diferenças quanto à atividade eletrocatalítica, ao grau de mineralização alcançado, à formação de subprodutos e à estabilidade em longos períodos de operação. Essa análise contribuirá não apenas para a escolha de materiais mais adequados a diferentes tipos de efluentes, mas também para a construção de conhecimento fundamental sobre os mecanismos de oxidação avançada mediados por diferentes superfícies anódicas.

De forma geral, esses avanços visam consolidar a aplicabilidade do processo estudado em contextos ambientais e industriais, fortalecendo a integração entre a valorização de resíduos e o desenvolvimento de rotas tecnológicas sustentáveis.

Conclusão

Este artigo apresenta as conclusões de um estudo focado na produção de hidrogênio verde a partir de vinhaça sintética, utilizando uma tecnologia híbrida com eletrodos DSA e malha de Ni-Fe. Os resultados demonstram o potencial da tecnologia empregada, destacando a influência de parâmetros como a densidade de corrente e a concentração de matéria orgânica no processo eletroquímico.

A densidade de corrente mostrou ser um fator crucial para a produção de hidrogênio. O aumento da densidade de corrente resultou em uma elevação significativa na produção de hidrogênio, com os melhores volumes sendo alcançados a 45 mA/cm². Este resultado indica que a intensidade da corrente elétrica está diretamente ligada à eficiência do processo eletroquímico, impulsionando a reação de produção de hidrogênio.

De forma semelhante, a concentração de glicose na vinhaça sintética também influenciou positivamente o rendimento do sistema. A maior produção de hidrogênio foi observada em amostras com 60 g/L de glicose, evidenciando que a disponibilidade de matéria orgânica é um fator chave. Quanto mais matéria orgânica disponível para oxidação, maior o potencial de produção de hidrogênio.

O estudo também observou uma queda gradual do pH ao longo do tempo de eletrólise, especialmente em amostras com maior carga orgânica. Esta diminuição do pH sugere uma produção mais intensa de ácidos carboxílicos, subprodutos valiosos que indicam o avanço do processo de oxidação da matéria orgânica.

Além disso, o comportamento do sistema revelou limitações cinéticas em baixas densidades de corrente e limitações por transferência de massa em altas densidades. Essas limitações destacam a importância da otimização desses parâmetros para alcançar uma maior eficiência energética e um melhor desempenho geral do processo.

Os resultados obtidos validam o potencial da tecnologia híbrida empregada no estudo. A combinação de eletrodos DSA e malha de Ni-Fe, que são materiais mais acessíveis, demonstrou ser eficaz para a produção de hidrogênio verde. O sucesso deste sistema prova que é possível obter produção eficiente de hidrogênio, juntamente com a geração de subprodutos valiosos, utilizando materiais de menor custo. Isso abre caminho para a viabilidade econômica e a adoção mais ampla dessa tecnologia.

Referências

VANDERBURG, M. et al. Spatial Variation in Environmental Impacts of Sugarcane Expansion in Brazil. *Land, Basel*, v. 9, n. 10, p. 397, 2020. DOI: 10.3390/land9100397.

APHA, AWWA & WEF. (2020). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 24^a ed. Washington, D.C., EUA.

LIANG et al., 2008: LIANG, C.; et al. (2008). (Para formatar a referência completa, seria necessário o título do artigo, a revista, o volume, a edição e as páginas).

NOGUEIRA, OLIVEIRA, PATERLINI, 2005: NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, J.; PATERLINI, L. (2005). (Para formatar a referência completa, seria necessário o título do artigo, a revista, o volume, a edição e as páginas).

U.S. Environmental Protection Agency. (2004). Method 9060A: Total Organic Carbon. In *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste.

Bokare, V. A. & Choi, W. (2021). Advances in persulfate activation and application for organic chemical degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 235(1-3), 1-13.

Campos, L. C. & Gomes, M. V.. (2022). *Eletroquímica Aplicada ao Tratamento de Efluentes*. Editora UFPR.

Gattrell, M., et al.. (2020). Electrochemical oxidation of hydrocarbons for hydrogen production: a recent review. *Journal of Power Sources*, 450(1), 16-24.

Modesto, C. A.. (2020). Eletroquímica de Efluentes. Editora UFPR.

Oliveira, L. P., et al.. (2023). Influence of pH on hydrogen production by electrochemical processes. International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 6001-6010.

Santos, V. R. & Reis, G. F.. (2024). Characterization of vinasse from different distilleries in Brazil. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 41(1), 101-115.

- Simões, R. & Lopes, M.. (2021). DSA electrodes: a recent review. Journal of Applied Electrochemistry, 51(2), 159-178.

- Wang, Z., et al.. (2022). Determination of carboxylic acids in aqueous solution by high-performance liquid chromatography: an updated review. Journal of Chromatographic Science, 60(9), 834-840.

Anexos



Figura 1 - Série histórica de cana-de-açúcar. Fonte: IBGE



Figura 2- Esquema de resíduos. Fonte: (Canasol)



Figura 3 – Esquema reacional. Fonte: Autora.



Figura 4 – Esquema da eletrooxidação partindo da tecnologia implementada no sistema.
Fonte: Autora



Figura 5 - Esquema representativo do sistema de eletrooxidação de vinhaça e cogeração de hidrogênio Fonte: Autores.



Figura 6 - Reator híbrido em escala bancada de fluxo contínuo com os compartimentos dividido por uma membrana PEM usado nos experimentos do projeto. Fonte: Autora.



Tabela 1 - Cálculo para a formulação da vinhaça sintética de acordo com as referências das características físico-químicas da cana-de-açúcar in natura. Fonte: Autores



Tabela 2 - Características físico-químicas da cana-de-açúcar in natura. Fonte: (Vilara, Carvalho e Pupo - 2018)



Fórmula geral da eficiência faradaica



Fórmula da eficiência faradaica para o hidrogênio.



Figura 7 – Gráfico do efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio para uma concentração de 15g/L e variação da corrente. Fonte: Autora.



Figura 8 – Gráfico do efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio para uma concentração de 30g/L e variação da corrente. Fonte: Autora.



Figura 9 – Gráfico do efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio para uma concentração de 60g/L e variação da corrente. Fonte: Autora.



Figura 10 - Gráfico do Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio para uma corrente de $i = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. Fonte: Autora.



Figura 11 - Gráfico do Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio para uma corrente de $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Fonte: Autora.



Figura 12 - Gráfico do Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio para uma corrente de $i = 45 \text{ mA cm}^{-2}$. Fonte: Autora.



Figura 13 – Gráfico do efeito da corrente no composto orgânico com simultânea diminuição do pH. Fonte: Autora.



Figura 14 - Gráfico do efeito da DQO no tempo com o eletrodo de DSA com variação da corrente. Fonte: Autora.



Figura 15 - Gráfico da produção do ácido levulínico com o eletrodo de DSA com uma corrente de 45 mA cm^{-2} em uma concentração de 30g/L. Fonte: Autora.



Figura 16 - Gráfico da Produção de hidrogênio em comparação com water splitting e a dextrose na concentração de 15g/L. Fonte: Autora.



Figura 17 - Gráfico da Produção de hidrogênio em comparação com water splitting e a dextrose na concentração de 30g/L. Fonte: Autora.



Figura 18 - Gráfico da Produção de hidrogênio em comparação com water splitting e a dextrose na concentração de 60g/L. Fonte: Autora.

CÓDIGO: ET1415

AUTOR: KELSON DE OLIVEIRA FERNANDES

ORIENTADOR: ADERSON FARIAS DO NASCIMENTO

TÍTULO: Uso de fases sísmicas de profundidade para determinação de mecanismo focal de eventos sísmicos

Resumo

O trabalho está consistindo em observar e analisar eventos de uma rede sismográfica. Verificando e marcando as chegadas das ondas P e S, usando as diferentes frequências para poder ter uma melhor visualização, tendo essa resposta poderemos dizer a profundidade que foi o evento e a geologia do local estudado. Uma forma de observar esses dados é utilizando o programa "Seisan", que através de um sismograma permite a manipulação e confiabilidade das respostas.

Palavras-chave: eventos sísmicos. ondas p. ondas s. frequência

TITLE: Use of depth seismic phases to determine the focal mechanism of seismic events

Abstract

The work consists of observing and analyzing events from a seismographic network. By verifying and recording the arrival of P and S waves, using different frequencies for better visualization, we can determine the depth of the event and the geology of the studied site. One way to observe this data is using the "Seisan" program, which, through a seismogram, allows for the manipulation and reliability of the responses.

Keywords: seismic events. p waves. s waves. frequency

Introdução

Fases sísmicas de profundidade tais como pP e sP são de importância fundamental em observações telesísmicas por que elas podem estimar a profundidade dos eventos sísmicos, parâmetro fundamental para nosso conhecimento dos processos tectônicos. As

fases de profundidade, são reflexões próximas à superfície da onda P que possuem aproximadamente o mesmo percursos da onda P direta através da Terra até o sensor. Portanto, o intervalo de tempo entre a chegada da P e as fases de profundidade podem ser utilizadas para estimar a profundidade da fonte. Adicionalmente, as fases de profundidade podem ser utilizadas para computar o mecanismo focal, uma vez que suas amplitudes trazem informação do padrão de radiação em direções diferentes da P. O trabalho consistente também em determinar a geologia do local observado, e descobrir se o evento foi raso ou não. Para determinar deve-se usar programas como o "seisan" e com isso manipular a frequência analisada para determinar a distante que ocorreu o evento. E também com ajudas de sismógrafos com os seus sensores e amplitude.

Metodologia

Está consistindo em analisar os eventos de uma rede-sismográfica, determinando as chegadas das ondas P e S. Calculando o intervalo das chegadas para ter uma maior confiabilidade do evento. Dessa forma poderá trazer como resultado o tipo de geologia do local e a profundidade. Para verificar cada evento reunirmos toda semana para discutir se é ou não um evento sísmico, pois os ruídos podem atrapalhar a identificar as chegadas das ondas. O orientador passa ideias e visões que são essências pode se fazer uma modelagem do evento. Através de um sismograma nos traz a capacidade de manipular as frequências, com todos os dados propostos poderemos ai sim determinar o mecanismo focal de todos os eventos.

Resultados e Discussões

Por enquanto os dados estão sendo analisados, os dados estão separados em meses, e cada mês contém seus eventos a serem estudados. No final disso poderemos fazer o mecanismo focal de todos os eventos e criar uma diagrama numa tabela e divulgar onde tem a maior ocorrência de eventos e que tipo de evento.

Conclusão

A trivial visualização das chegadas das ondas está sendo efetiva por conta dos trabalhos semanais com o orientador. Os resultados dos eventos estão sendo utilizados para futuramente obter o mecanismo focal. A confiabilidade das chegadas das ondas é dado por conta do "Seisan".

Referências

Craig, T. J. (2019). Accurate Depth Determination for Moderate-Magnitude Earthquakes Using Global Teleseismic Data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(2), 1759-1780. Murphy, J. R., & Barker, B. W. (2006). Improved focal-depth determination through automated identification of the seismic depth phases pP and sP. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 96(4A), 1213-1229.

Okamoto, T., & Miyatake, T. (1989). Effects of near source seafloor topography on long-period teleseismic P waveforms. *Geophysical Research Letters*, 16(11), 1309-1312.

Okamoto, T. (1993). Effects of sedimentary structure and bathymetry near the source on teleseismic P waveforms from shallow subduction zone earthquakes. *Geophysical Journal International*, 112(3), 471-480.

Pearce, R. G. (1977). Fault plane solutions using relative amplitudes of P and pP. *Geophysical Journal International*, 50(2), 381-394.

Pearce, R. G. (1980). Fault plane solutions using relative amplitudes of P and surface reflections: further studies. *Geophysical Journal International*, 60(3), 459-487.

Pearce, R. G. (1981). Complex P waveforms from a Gulf of Aden earthquake. *Geophysical Journal International*, 64(1), 187-200.

Perrot, J., Deschamps, A., Farra, V., & Virieux, J. (1994). Azimuthal distortion of the seismic focal sphere: application to earthquakes in subduction. *Physics of the earth and planetary interiors*, 84(1-4), 247-270.

Virieux, J., Deschamps, A., Perrot, J., Campos, J. (1994). Source mechanisms and near-source wave propagation from broadband seismograms, *Annali di Geofisica*, XXXVII(6), 1565–1590.

CÓDIGO: ET1416

AUTOR: GUSTAVO OLIVEIRA DE PAULA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Avaliação do Potencial das Cinzas da Semente de *Adenanthera pavonina* como Catalisador Verde na Produção de Biodiesel

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 biocatalisador na produção de biodiesel, sendo uma alternativa mais sustentável de catálise heterogênea 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 75,9%, comprovando a aplicabilidade do material em um sistema catalítico.

Palavras-chave: Tento Vermelho. biomassa. biocatálise. biocombustível.

TITLE: Evaluation of the Potential of *Adenanthera Pavonina* Seed Ashes as a Green Catalyst in Biodiesel Production

Abstract

Given the demand for new sources of renewable energy, the use of a novel catalyst derived from a plant source in the production of biofuels is a promising strategy to reduce CO₂ emissions and global warming. This study aims to evaluate the potential of the ash from the seeds of the tree *Adenanthera pavonina* (Tento Vermelho) as a new biocatalyst in biodiesel production, representing a more sustainable alternative for heterogeneous catalysis compared to current methods. The seed samples were collected at various locations of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) and characterized in order to assess their physicochemical properties for potential use as catalysts in biofuel production from commercial soybean oil. The results were

favorable, with an average mass yield of 75.9%, confirming the applicability of the material in a catalytic system.

Keywords: Tinto 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

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, 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 *Adenanthra 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 a semente da *Adenanthra 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, a temperaturas entre 800 °C e 1000 °C, durante 1 a 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 *Adenanthra pavonina* (a) Cinzas da Semente da *Adenanthra pavonina* (b)

Fonte: Autor, 2025

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 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). 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 ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 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 Produção do Biodiesel

2.3.1 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 °C, 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.

2.3.2 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.

2.3.3 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

Os resultados desta pesquisa contemplam inicialmente análises relacionadas a amostra in natura (TVN) como uma análise inicial de potencial do sólido. A realização de caracterizações dos materiais e produtos finais serão realizados no decorrer da pesquisa.

3.1 Caracterização do Catalisador
3.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)
A análise de difração de raios X (DRX) (Figura 3) revelou que o material in natura apresenta predominantemente características amorfas, evidenciando a ausência de uma estrutura cristalina bem definida.

Figura 4 - Difratoograma de Raio X da amostra TVN (in natura)

Fonte: Autor, 2025

Contudo, observa-se a presença de picos em torno de $2\theta \approx 15^\circ$ 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).

3.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)
Os elementos inorgânicos encontrados nos catalisadores sintetizados, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras in natura e intermediária Componente TVN TVI

Fonte: Autor, 2025

A análise de fluorescência de raios X (FRX) revelou que tanto o material in natura (TVN) quanto o material incinerado (TVI) apresentam como constituintes majoritários os óxidos de potássio (K_2O) e cálcio (CaO), elementos amplamente reconhecidos por sua relevância catalítica em processos de transesterificação. Após a incineração, verificou-se um aumento expressivo no teor de K_2O (de 35,32% para 62,92%) e uma redução no teor de CaO (de 58,92% para 36,01%), além da diminuição significativa de óxidos minoritários, como Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , ZnO e CuO . Essa modificação composicional sugere a eliminação de espécies voláteis e o consequente enriquecimento em centros básicos, condição que favorece a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. O elevado teor de K_2O no TVI contribui para a geração de fortes sítios básicos, que podem formar metóxidos em meio alcoólico, aumentando a velocidade de reação. Contudo, deve-se considerar a possibilidade de lixiviação de potássio, o que pode comprometer a reusabilidade do catalisador e demandar etapas adicionais de purificação do biodiesel. Já o CaO , embora presente em menor quantidade após a incineração, permanece em proporção relevante e contribui com basicidade mais estável e menos susceptível à lixiviação, favorecendo a heterogeneidade do sistema e a reutilização do material catalítico (Istadi et al., 2016); (Mirshafiee; Rezaei, 2025).

A presença reduzida de P_2O_5 e SO_3 no TVI também se mostra benéfica, visto que essas espécies podem neutralizar sítios ativos e envenenar a superfície catalítica. Os óxidos de metais de transição (Fe_2O_3 , ZnO e CuO), presentes em baixas concentrações, podem exercer papel secundário na ativação carbonílica, embora também atuem como pró-oxidantes, sendo necessária a etapa de lavagem e secagem para garantir a estabilidade do produto final (Mirshafiee; Rezaei, 2025). Assim, o enriquecimento em K_2O associado à manutenção de teores relevantes de CaO evidencia que o material incinerado apresenta características adequadas para atuar como catalisador heterogêneo básico, com potencial para alcançar elevadas conversões na produção de biodiesel, desde que sejam adotadas medidas de controle para minimizar lixiviação e atender às normas de qualidade do combustível (Buasri et al., 2013).

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 4) evidencia uma série de bandas características. Observa-se uma banda larga em torno de $3\,400\text{ cm}^{-1}$, 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).

Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN

Fonte: Autor, 2025

Na região de $2\,920-2\,850\text{ cm}^{-1}$, verificam-se bandas referentes ao estiramento $C-H$ de cadeias alifáticas, indicando a presença de componentes orgânicos residuais. Já a absorção intensa em $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 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 $1\,600-1\,500\text{ cm}^{-1}$, é possível identificar absorções associadas a ligações duplas $C=C$, relacionadas a insaturações presentes na matriz orgânica do resíduo. Na faixa de $1\,200-1\,100\text{ cm}^{-1}$, destacam-se bandas de estiramento $C-O$, típicas de álcoois ou ésteres, reforçando a natureza heterogênea do catalisador. Por fim, absorções em torno de $900-700\text{ cm}^{-1}$ 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).

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 Tinto Vermelho em seu estado natural (TVN) e após o processo de calcinação (TV1),

como mostrado na Figura 5. A micrografia da amostra in natura revela uma estrutura celular complexa, de natureza amorfa e irregular, composta por células arredondadas e interconectadas. Essa morfologia é típica de materiais biológicos de origem vegetal, nos quais a presença de componentes lignocelulósicos confere heterogeneidade estrutural e elevada porosidade superficial (Kanwal et al., 2025).

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras TVN e TVC

Fonte: Autor, 2025

Após a calcinação, observa-se uma transformação morfológica marcante. A estrutura passa a apresentar um arranjo mais uniforme e cristalino, com formações angulares e facetadas, características frequentemente associadas à decomposição térmica da matriz orgânica e subsequente reorganização em óxidos metálicos. Esse comportamento já foi reportado em diferentes estudos de resíduos lignocelulósicos submetidos à calcinação, em que a remoção dos constituintes orgânicos promove a formação de fases minerais mais ordenadas e estáveis (Alebrahim; Bejan, 2001). Essa mudança estrutural impacta diretamente as propriedades físico-químicas do material. A eliminação da matéria orgânica não apenas aumenta a estabilidade térmica e a resistência mecânica, mas também expõe de maneira mais evidente os óxidos metálicos presentes na cinza, o que potencializa a formação de sítios ativos catalíticos. Esse efeito é particularmente relevante para aplicações em processos de conversão energética e catálise heterogênea, como já discutido em estudos recentes sobre o aproveitamento de biomassas calcinadas como catalisadores sustentáveis para a produção de biodiesel (Kanwal et al., 2025; (Alebrahim; Bejan, 2001). As imagens presentes na Figura 6 representam o mapeamento EDS da amostra in natura, confirmando que em sua área superficial, a presença de metais como cálcio e potássio é reduzida. Considerando que, de acordo com Hutchings (2021), as reações de catálise ocorrem na superfície do catalisador, o excesso de carbono e oxigênio presente na matéria orgânica do material, impedem a ação catalítica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na amostra.

Figura 7 - Mapeamento EDS da amostra TVN

Fonte: Autor, 2025

A amostra TVC demonstra uma composição estrutural mais favorável para a reação, considerando que houve degradação térmica de toda, ou quase toda, matéria orgânica presente, os grupos metálicos atuam diretamente na superfície do sólido, auxiliando na formação de sítios ativos sem interferência de outros compostos não inorgânicos. A Figura 7 apresenta diretamente a informação que elementos como potássio e principalmente cálcio estão presentes na superfície do catalisador, enquanto o mapeamento EDS ressalta que o carbono foi quase que completamente degradado após o tratamento térmico. A presença rica de oxigênio expõe que ocorreu formação de óxidos metálicos na superfície, comprovando a efetividade da calcinação.

Figura 8 - Mapeamento EDS da amostra TVC

Fonte: Autor, 2025

Em geral, as imagens (Figura 6 e Figura 7) dos mapeamentos obtidas pela análise de EDS confirmam a presença e a dispersão dos componentes atômicos destas amostras nas superfícies dos materiais. De forma semelhante aos resultados da análise de FRX, os dados indicam que a composição é predominantemente constituída por átomos de potássio e cálcio.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)
A análise Termogravimétrica, mostrada na Figura 8, 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, 2025

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 8, 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 (K₂O). 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 Obtenção do Biodiesel
3.2.1 Testes Preliminares

A Figura 9 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 - Teste de síntese de biodiesel utilizando como catalisador a amostra TVC

Fonte: Autor, 2025

O rendimento mássico obtido nos testes foi de 75,9% 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-substrato, 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).

3.2.2 Densidade e Viscosidade
Com o objetivo de comprovar a formação de biodiesel, foram realizadas análises de viscosidade cinemática e de massa específica do produto obtido. Os resultados indicam que houve de fato a conversão, uma vez que, ao comparar com o óleo vegetal derivado da soja comercial, observa-se uma diferença significativa nas propriedades. O óleo de soja apresenta massa específica a 40 °C de 906,1 Kg/m³ e viscosidade cinemática (40 °C) de 31,188 mm²/s, enquanto o biodiesel apresentou massa específica de 884,6 kg/m³ e viscosidade cinemática de 7,0515 mm²/s, ambos a 40 °C. Essa alteração nas propriedades físicas confirma a modificação da composição do material, evidenciando a formação do produto desejado (Camargo; Manea; Oliveira, 2024); (ANP, 2023). Em relação às normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), os resultados obtidos permitem algumas considerações. Para a massa específica, a ANP estabelece como aceitável o intervalo de 850 a 900 kg/m³ a 20 °C. Utilizando o método de conversão recomendado de acordo com o método da American Society for Testing and Materials (ASTM) D4052 (Abdurrojaq et al., 2021), a massa específica do biodiesel obtido foi de 876 kg/m³, enquadrando-se dentro dos limites especificados (ANP, 2023). Já a viscosidade cinemática a 40 °C, segundo a resolução atual da ANP, deve estar na faixa de 3 a 5 mm²/s; no entanto, o combustível de origem vegetal apresentou um valor de 7,0515 mm²/s, superior ao esperado. Esse desvio pode estar relacionado a uma lavagem incompleta do produto, que resulta em resíduos de glicerina, responsáveis pelo aumento da viscosidade (Cernoch; Hájek; Skopal, 2010). Assim, novas análises e eventuais ajustes no processo de purificação são necessários para atender plenamente aos requisitos da ANP.

Conclusão

A cinza verde derivada da semente do Tento Vermelho se mostrou promissor no processo de catálise do biodiesel ao utilizar o óleo de soja como fonte triglicerídica. Em alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ODS, agenda 2030) e as propostas de desenvolvimento sustentável no mercado de combustíveis, a realização deste trabalho serviu para propor uma nova alternativa ao mercado de biocombustíveis, abrangendo uma nova visão sobre o consumo de combustíveis, além de otimizar os processos de produção, impondo novos materiais ambientalmente amigáveis na síntese de biocombustível. Esse material foi caracterizado por diversas técnicas químicas, assim como FRX, DRX e EDS, revelando sua composição química, onde se mostra rica em metais alcalinos e alcalinos terrosos como potássio e cálcio. A análise MEV indicou que as amostras tiveram mudanças físicas durante a calcinação, onde a amostra calcinada demonstra uma cristalinidade diferente da amostra in natura, onde a mesma possui uma topologia amorfa característica de materiais lignocelulósicos. A composição química das superfícies dos materiais, como evidenciado pelos dados de EDS, desempenha um papel fundamental na catálise de ésteres alquílicos. O composto TVC, com maior presença de cálcio e potássio, provavelmente apresenta uma maior capacidade catalítica devido a interações químicas favoráveis. O estudo preliminar comprova a efetividade do sólido em certas condições, onde o rendimento médio de 75,9% da massa do óleo, indica uma boa eficiência na formação de biodiesel a partir da matéria prima oleaginosa. Os métodos de confirmação iniciais serviram para sustentar a continuação deste estudo, onde inicialmente foi avaliado a coprodução de glicerina após a reação de transesterificação, onde sua presença sustenta a hipótese. Outros meios utilizados foram a densidade a 20 °C e a viscosidade a 40°C, onde os resultados apresentaram uma conversão do óleo de soja para éster metílico, porém, alguns resultados devem ser discutidos para estarem dentro da especificação da ANP, como no caso, a viscosidade elevada e a necessidade de novos processos de lavagem do produto. Para uma confirmação mais confiável, faz-se necessário análises como de FTIR do produto produzido, a fim de mostrar os grupos funcionais dos ésteres formados. Outras análises como ponto de fulgor, teor de umidade, ponto de fluidez, entre outras, de acordo com a resolução da ANP, avaliando se o combustível formado estará dentro das normas estabelecidas, avaliando sua utilização no mercado industrial, e em futuras pesquisas.

Referências

As demais referências podem ser encontradas no link:

<https://docs.google.com/document/d/1dIdUPV9uFWuRlJ7s9vzYvRaig045gQqaA2-kUvIFxgg/edit?usp=sharing>

Ou solicitadas pelo email: gustavo.oliveira.389@ufrn.edu.br caso se faça necessário.

- 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.
- 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 geopolymers 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>.

- 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 Economía 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>.
- 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>.
- Lima, R. R. S. de. Produção de biodiesel de óleo de soja utilizando catalisador heterogêneo da cinza da casca da tangerina ‘Ponkan’ (*Citrus reticulata* Blanco). 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
- Macheli, L.; Malefane, M. E.; Jewell, L. L. Waste-derived calcium oxide catalysts in biodiesel production: Exploring various waste sources, deactivation challenges, and improvement strategies. *Bioresource Technology Reports*, v. 29, p. 102021, 2025. DOI: 10.1016/j.biteb.2025.102021.

Mandotra, S. K.; Kumar, P.; Suseela, M. R.; Nayaka, S.; Ramteke, P. W. Evaluation of fatty acid profile and biodiesel properties of microalga *Scenedesmus abundans* under the influence of phosphorus, pH and light intensities. *Bioresource Technology*, v. 201, p. 222–229, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.11.042.

Marques, M. F.; Moraes, P. S.; Pinto, L. A. A. Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura: avaliação das condições de produção via reação de transesterificação. In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017, São Carlos, SP. Anais São Carlos: UFSCar, 2017. p. 1-8. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2017-386.

Anexos



ODS



Figura 1 - Produção de Biodiesel em 2025 por Região



Figura 2 - Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel



Figura 3 - Semente da *Adenanthera pavonina* (a) Cinzas da Semente da *Adenanthera pavonina* (b)



Figura 4 - Difratoograma de Raio X da amostra TVN (in natura)



Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras in natura e intermediária



Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN



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 - Teste de síntese de biodiesel utilizando como catalisador a amostra TVC

CÓDIGO: ET1425

AUTOR: KAIO CERQUEIRA CUNHA

COAUTOR: THIAGO IZIDORO SILVA SANTOS

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: NITROSOREACT: Explorando via Modelagem Molecular Quântica a Influência do Monômero e do Dímero na Reatividade dos Nitrosoarenos

Resumo

Este trabalho investigou, por meio de modelagem molecular quântica, a reatividade de nitrosoarenos em reação com um derivado de L-prolina, com o objetivo de compreender fatores que influenciam sua regiosseletividade. Utilizaram-se cálculos de otimização conformacional com o método semi-empírico GFN-xTB e, posteriormente, cálculos de DFT (M06-2X/6-311G(d,p)) com modelos de solvatação em DMSO, visando a caracterização de estados de transição. Os resultados mostraram que, para a forma monomérica do nitrosobenzeno, o ataque C–N apresenta barreira energética menor ($\Delta G^\ddagger = +17,7$ kcal/mol) em comparação ao ataque C–O ($\Delta G^\ddagger = +19,0$ kcal/mol), indicando preferência cinética pela formação C–N. Para as formas diméricas, observou-se predominância de ataques C–O, com barreiras significativamente maiores, sobretudo na configuração trans ($\Delta G^\ddagger$ até +61,9 kcal/mol), atribuídas a efeitos estéricos e torcionais. Conclui-se que a reatividade dos nitrosoarenos é fortemente dependente da sua forma estrutural, sendo as espécies monoméricas energeticamente mais favoráveis para ataques C–N, enquanto os dímeros apresentam preferência relativa por ataques C–O, embora menos acessíveis termodinamicamente. Esses resultados fornecem subsídios para o planejamento racional de síntese de derivados bioativos, contribuindo para avanços em aplicações industriais e farmacêuticas.

Palavras-chave: L-prolina, nitrosobenzeno, regiosseletividade, estados de transição

TITLE: NITROSOREACT: Exploring through Quantum Molecular Modeling the Influence of the Monomer and the Dimer on the Reactivity of Nitrosoarenes

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 ($\Delta G^\ddagger = +17.7$ kcal/mol) compared to the C–O attack ($\Delta G^\ddagger = +19.0$ 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 ($\Delta G^\ddagger$ 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: L-proline, nitrosobenzene, regioselectivity, transition states

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 1930. A compreensão desse equilíbrio é fundamental para aplicações sintéticas, uma vez que as formas monomérica e dimérica apresentam reatividades diferentes (Figura 1).

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 regioselectividade 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 regioseletividade 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).

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 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):

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).

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 16³ 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:

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 e 9).

Os cálculos apontaram um caminho reacional menos energético para o ataque C-N (Figura 8), com um $\Delta G^\ddagger = +17,7$ Kcal/mol em comparação ao ataque C-O (Figura 9) que apresentou $\Delta G^\ddagger = +19,03$. 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.

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 caminhos reacionais.

Os cálculos para a configuração cis apontaram que o ataque C-O, ocorre com um $\Delta G^\ddagger = +27,8$ kcal/mol (Figura 11). Na configuração dimérica trans observamos caminhos reacionais apenas para ataques C-O.

No estado de transição para a configuração trans, obtivemos respectivamente os $\Delta G^\ddagger = +35,3$ kcal/mol (Figura 12), $\Delta G^\ddagger = +61,8$ kcal/mol (Figura 13), $\Delta G^\ddagger = 61,9$ kcal/mol (Figura 14), relativamente elevado em relação ao dimero cis. Concluiu-se que o fator determinante para tal variação se dá pela energia estérica envolvida na reação, uma vez que os anéis benzênicos estão próximos da prolina.

O dímero (Figura 12) apresenta um torção angular de $121,3^\circ$ e $117,7^\circ$ no oxigênios ligados aos nitrogênios, apesar dessa característica aumentar a energia no sistema, concluiu-se que a ocorrência dessa torção se dá pela preferencia do dimero trans assumir uma geometria semelhante ao dimero cis, onde a transferência do próton ocorre para o oxigenio do grupo funcional nitroso, reduzindo a energia do sistema em relação aos outros estados de transição (Figura 13 e 14) em que a transferência do próton se dá para o nitrogênio.

Conclusão

Os dados e análises apresentados permitem afirmar que o teor energético é menor nas reações com os monómeros para os ataques C-N, simultaneamente, onde o ataque C-O favorecido para as reações com os dímeros, apesar do $\Delta G^\ddagger$ maior devido aos fatores estéricos e torcionais envolvidos.

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: Nitrosareno. 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 monômero



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

CÓDIGO: ET1426

AUTOR: JONATHAN JOHNSON FERNANDES CRUZ

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Estudo térmico do extrato seco extraído de folha de alecrim pimenta (Lippia sidoides)

Resumo

O presente trabalho desenvolveu uma metodologia alternativa para a obtenção de corantes naturais a partir de resíduos do processamento de morango, com foco na extração e quantificação da fisetina (FIS), flavonoide bioativo de interesse farmacêutico e alimentar. A extração foi realizada por maceração, filtração e centrifugação, seguida de análise espectrofotométrica UV-Vis. A construção da curva de calibração no $\lambda_{\text{máx}} = 281$ nm apresentou alta linearidade ($R^2 = 0,9998$), permitindo a quantificação precisa de FIS. A concentração encontrada foi de 817,7 mg/kg de morango, valor superior ao reportado na literatura (160–400 mg/kg), possivelmente associado a fatores como o método de extração, condições de cultivo, estágio de maturação ou diferenças entre cultivares. Os resultados comprovam a eficiência da metodologia proposta, reforçando o aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de corantes naturais, em substituição aos sintéticos, alinhando-se à química verde e à redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: fisetina, corantes naturais, morango, espectrofotometria UV-Vis, resíduo

TITLE: Valorization of Strawberry Agro-Industrial Waste for the Production of Natural Dyes: Extraction and Analysis of Fisetin

Abstract

This study developed an alternative methodology for obtaining natural dyes from strawberry processing waste, focusing on the extraction and quantification of fisetin (FIS), a bioactive flavonoid of pharmaceutical and food interest. Extraction was carried out by maceration, filtration, and centrifugation, followed by UV-Vis spectrophotometric analysis. The calibration curve constructed at $\lambda_{\text{max}} = 281$ nm showed excellent linearity ($R^2 = 0.9998$), enabling accurate quantification of FIS. The concentration found was 817.7 mg/kg of strawberry, a value above the range reported in the literature (160–400 mg/kg), which may be related to extraction method and cultivation conditions. The results confirm the effectiveness of the proposed

methodology, reinforcing the valorization of agro-industrial residues as a source of natural dyes to replace synthetic ones, in accordance with green chemistry principles and the reduction of environmental impact.

Keywords: fisetin, natural dyes, strawberry, UV-Vis spectrophotometry, agro-indu

Introdução

Os corantes industriais são amplamente aplicados nas indústrias têxtil, alimentícia, cosmética e farmacêutica, mas a presença de aditivos tem gerado crescente preocupação em virtude de potenciais efeitos tóxicos associados ao consumo crônico ou em altas doses. Os corantes alimentícios merecem especial atenção por afetarem populações vulneráveis, como crianças (ANVISA, 2015; BRASIL, 1997). Classificados como naturais, sintéticos ou inorgânicos, os corantes sintéticos destacam-se pela estabilidade e baixo custo, mas estão relacionados a impactos ambientais e efeitos adversos à saúde (SAMPAIO, 2019). O uso de corantes sintéticos iniciou-se no século XIX com a descoberta acidental da mauveína, primeiro corante sintético derivado do alcatrão de hulha (LEWIS, 2011). Desde então, esses compostos revolucionaram a indústria, especialmente a têxtil, pela ampla gama de cores e estabilidade. No entanto, sua produção e descarte têm implicações ambientais significativas, incluindo contaminação de águas e toxicidade para organismos aquáticos (COOKSEY, 2016; BROWN, 2019). Além disso, efeitos alergênicos, mutagênicos e carcinogênicos foram associados a determinados corantes sintéticos (MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007; HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013), bem como alterações comportamentais em crianças expostas (MCCANN et al., 2007). Em contrapartida, cresce o interesse por corantes naturais, valorizados por maior segurança, propriedades funcionais e benefícios à saúde (MARTINS et al., 2016). Além de fontes vegetais, animais, minerais e microbianas, os corantes naturais podem ser extraídos de resíduos agroindustriais, fortalecendo práticas de economia circular (DIN EN ISO 18451, 2017). Muitos desses compostos apresentam bioatividade relevante, incluindo ação antioxidante, anti-inflamatória e preventiva de doenças cardiovasculares (FIEDOR, 2014). Exemplos incluem β -caroteno, antocianinas, betalaínas e carmin de cochonilha. O aproveitamento de resíduos agroindustriais alinha-se ao conceito de rotas verdes, promovendo redução de desperdícios e agregação de valor. Resíduos de frutas e vegetais, como bagaço, cascas e sementes, contêm fibras e compostos fenólicos com potencial para aplicações como corantes e aditivos (AYALA-ZAVALA et al., 2011; ESPARZA et al., 2020). O morango é particularmente relevante por sua composição rica em compostos fenólicos e atividades antioxidante e anti-inflamatória (GIAMPIERI et al., 2012; ÖZCAN; HACISEFEROĞULLARI, 2007; SOUZA et al., 2014). Estudos apontam que resíduos gerados em seu processamento, especialmente na produção de polpa congelada, apresentam elevado potencial de reaproveitamento (FREITAS et al., 2016; VILLAMIL-GALINDO et al., 2020). Diante disso, este trabalho propõe uma metodologia alternativa para a extração e quantificação da fisetina (FIS), flavonoide presente em morangos, como fonte de corantes naturais. A proposta busca substituir corantes sintéticos por alternativas mais seguras e sustentáveis, promovendo o aproveitamento de resíduos agroindustriais e alinhando-se aos princípios da Química Verde.

Metodologia

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES Todos os reagentes foram utilizados em grau analítico, sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada proveniente de sistema de osmose reversa (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Os morangos utilizados neste trabalho foram adquiridos em mercado local, garantindo-se que estavam maduros e em condições adequadas para consumo. Como solvente para o preparo das soluções foi utilizado Metanol (pureza, MARCA) e para o preparo das soluções padrão de referência Fisetina (9,99% VETEC).

2.2-EQUIPAMENTOS A pesquisa foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, modelo SHIMADZU 1800, para a medida de absorção molecular na faixa de 250 a 450 nm com fenda de 5 nm utilizando um par de cubetas de quartzo de 10 mm caminho óptico. Todas as medidas foram feitas com correção prévia da linha de base. A pesagem das amostras e do padrão foi realizada em balança analítica eletrônica TECNAL MARK210A. A centrifugação do extrato de morango para preparo da amostra foi realizada em centrífuga digital DAIKI PRF, modelo TITAN.

2.3 -PREPARO DO EXTRATO DE MORANGO Para o preparo do extrato foram pesados 1 kg de morango. A extração do corante natural FIS foi realizada com o auxílio de um almofariz e pistilo, utilizado para macerar completamente os morangos. Em seguida, o material obtido foi filtrado com o auxílio de um filtro, a fim de separar a fração líquida da fração sólida resultando em 750 mL de extrato. Por fim, 80,00 mL do extrato de morango foram transferidos para um balão volumétrico de 100,00 mL e seu volume completado com metanol (Balão 1). A Figura 1 representa o procedimento experimental realizado nesta etapa.

2.4-PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE FIS Primeiramente, foi preparada uma solução hidroalcoólica 20% (v/v) em balão volumétrico de 500,00 mL. A escolha do metanol como solvente baseou-se em estudos da literatura, que evidenciaram um comportamento fotofísico da FIS mais favorável em meios contendo metanol em comparação a outros solventes. (Guzzo, 2008). Em seguida, uma massa de 0,1018 g do padrão FIS foi pesada e solubilizada em solução hidroalcoólica 20% (v/v) em balão volumétrico de 100,00 mL. A solução padrão estoque de 1018 $\mu\text{g/mL}$ foi utilizada para preparar por diluições sucessivas, soluções na faixa de concentração de 4, 8, 16, 32, 50, 64 e 100 $\mu\text{g/mL}$ em balões volumétricos de 50,00 mL. Os volumes dessas soluções foram completados utilizando a solução hidroalcoólica 20% (v/v).

2.5 PREPARO DA AMOSTRA PARA LEITURA ESPECTROFOTOMÉTRICA A centrifugação do extrato de morango foi realizada em centrífuga digital DAIKI PRF, modelo TITAN, para separar a fração líquida da matriz sólida e obter amostras mais límpidas para análise. Em seguida, 1,00 mL do sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 10,00 mL e seu volume completado com a solução hidroalcoólica 20% (v/v) – Balão 2. Em seguida, para adequação a faixa linear de trabalho observada na curva de calibração, foi necessário realizar mais uma diluição dessa vez, retirando uma alíquota de 5,00 mL da solução do Balão 2 e transferindo para um balão volumétrico de 10,00 mL sendo mais uma vez seu volume completado com solução hidroalcoólica 20% (v/v) – Balão 3. A representação esquemática do preparo da amostra para leitura espectrofotométrica está representada na Figura

Resultados e Discussões

3.1- CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR UV-VIS PARA QUANTIFICAÇÃO DE FIS EM

EXTRATO DE MORANGO Para cada uma das soluções padrão preparadas foram obtidos os espectros de absorção no UV-Vis, na faixa de 250 a 450 nm, a fim de identificar a região de maior resposta da FIS. A Figura 3A mostra os espectros obtidos e a Figura 3B mostra a curva de calibração gerada utilizando o comprimento de onda de máxima absorção, $\lambda_{\text{máx}} = 281 \text{ nm}$. **3.2- QUANTIFICAÇÃO DE FIS NO EXTRATO DE MORANGO** A Figura 4 apresenta os espectros obtidos para um dos padrões de FIS em comparação com o espectro obtido para a amostra, comprovando que o $\lambda_{\text{máx}}$ ocorreu em ambas as soluções e com valor de absorbância dentro da faixa linear de trabalho. Em seguida, usando a equação da reta $\text{ABS} = 0,004 + 0,012 [\text{FIS}]$ com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9998$, foi possível determinar a concentração de FIS na amostra extrato de morango. A absorbância medida no Balão 3 foi de 0,533 o que corresponde a uma $[\text{FIS}] = 43,6 \mu\text{g/mL}$. Em seguida, foram feitos os cálculos de diluição para encontrar a concentração de FIS por kg de morango. Cálculo da concentração de FIS no Balão 2; $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ $43,61 \cdot 10 = C_2 \cdot 5$ $C_2 = 87,22 \mu\text{g/mL}$ Cálculo da concentração no Balão 1; $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ $87,22 \cdot 10 = C_2 \cdot 1$ $C_2 = 872,27 \mu\text{g/mL}$ Cálculo da concentração de FIS no extrato de morango $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ $872,27 \cdot 100 = C_2 \cdot 80$ $C_2 = 1090,3 \mu\text{g/mL}$ Cálculo da massa de FIS presente no extrato $1090,3 \mu\text{g} \rightarrow 1\text{mL} \rightarrow 750 \text{ mL}$ $[\text{FIS}] = 817,75 \text{ mg/kg}$ de morango Na literatura, a concentração de FIS em morangos varia entre 160 e 400 mg/kg (Wang et al., 2017; Aherne & O'Brien, 2002). O valor encontrado neste estudo (817,7 mg/kg) está acima dessa faixa, resultado que pode estar relacionado a fatores como condições de cultivo, estágio de maturação, variações entre cultivares e ao método de extração empregado.

Conclusão

A metodologia proposta demonstrou-se eficiente para a extração e quantificação da fisetina presente em resíduos de morango. O processo, baseado em maceração, filtração e centrifugação, forneceu extrato límpido adequado para análise espectrofotométrica por UV-Vis, apresentando máxima absorção em 281 nm. A curva de calibração construída mostrou elevada linearidade ($R^2 = 0,9998$), permitindo quantificação confiável. A concentração obtida, de 817,7 mg/kg, superou a faixa descrita na literatura (160–400 mg/kg), resultado possivelmente associado a variáveis de cultivo, estágio de maturação, diferenças entre cultivares e ao método de extração utilizado. Esses achados confirmam o morango como fonte promissora de corantes naturais e reforçam a importância do aproveitamento de resíduos agroindustriais como alternativa sustentável para reduzir impactos ambientais e substituir corantes sintéticos, frequentemente associados a toxicidade e baixa biodegradabilidade. Como perspectivas, recomenda-se a otimização da extração com técnicas avançadas, como ultrassom, micro-ondas ou extração pressurizada, visando maior eficiência e menor consumo de solventes, em consonância com os princípios da Química Verde. A validação completa do método, contemplando limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão, bem como sua comparação com técnicas cromatográficas e espectroscópicas (HPLC, FTIR, fluorescência), permitirá ampliar a confiabilidade dos resultados. Além disso, destaca-se o potencial de desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados (com grafeno, nanotubos de carbono e outros nanomateriais), capazes de detectar FIS em baixas concentrações em alimentos, suplementos e amostras clínicas. Essa abordagem permitiria análises rápidas,

em tempo real e ambientalmente mais limpas, unindo inovação científica, sustentabilidade e aplicabilidade prática.

Referências

- AHERNE, S. A.; O'BRIEN, N. M. Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism. *Nutrition*, v. 18, n. 1, p. 75–81, 2002. DOI: 10.1016/S0899-9007(01)00695-5. ANVISA. Resolução RDC nº 239, de 26 de julho de 2018. Dispõe sobre aditivos alimentares autorizados para uso em corantes. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, 2015. AYALA-ZAVALA, J. F. et al. Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. *Food Research International*, v. 44, n. 7, p. 1866–1874, 2011. DOI: 10.1016/j.foodres.2011.02.021. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o regulamento técnico: aditivos alimentares – definições, classificação e emprego. Brasília: Ministério da Saúde, 1997. BROWN, R. Corantes na indústria de alimentos e bebidas: uma revisão abrangente. *Journal of Food Science and Technology*, v. 12, n. 3, p. 255–268, 2019. DOI: 10.1007/s13197-018-3562-3. COOKSEY, C. J. Synthetic dyes in food: what's in a color? *Environmental Health Perspectives*, v. 124, n. 10, p. A158–A163, 2016. DOI: 10.1289/ehp.124-A158. DIN EN ISO 18451-1. Pigments, dyestuffs and extenders — Terminology — Part 1: General terms. International Organization for Standardization, Geneva, 2017. ESPARZA, I. et al. Fruit and vegetable waste management: conventional and emerging approaches. *Journal of Environmental Management*, v. 265, 110510, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110510. FIEDOR, J.; BURDA, K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. *Nutrients*, v. 6, n. 2, p. 466–488, 2014. DOI: 10.3390/nu6020466. FREITAS, E. C.; SILVA, A. C. M.; SILVA, M. V. Análises de minerais zinco e manganês presentes na farinha de morango. *Revista Brasileira de Obesidade, Nutrição e Emagrecimento*, v. 10, n. 60, p. 303–310, 2016. GIAMPIERI, F. et al. The strawberry: composition, nutritional quality, and impact on human health. *Nutrition*, v. 28, n. 1, p. 9–19, 2012. DOI: 10.1016/j.nut.2011.08.009. GUZZO, M. R. Estudo do comportamento fotofísico de flavonoides: fisetina e quercetina. 2008. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. HAMERSKI, F.; REZENDE, L. C.; SILVA, G. A. Corantes artificiais em alimentos: impactos sobre a saúde e legislação. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 34, n. 4, p. 597–604, 2013. LEWIS, P. G. *Forensic Materials Engineering: Case Studies*. Boca Raton: CRC Press, 2011. DOI: 10.1201/b11371. MARTINS, N. et al. Natural food colorants and preservatives: a review. *Food Chemistry*, v. 196, p. 1256–1272, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.09.067. MCCANN, D. et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*, v. 370, n. 9598, p. 1560–1567, 2007. DOI: 10.1016/S0140-6736(07)61306-3. MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. Propriedades mutagênicas e carcinogênicas de corantes alimentares artificiais. *Revista de Nutrição*, v. 20, n. 5, p. 491–496, 2007. DOI: 10.1590/S1415-52732007000500009. SAMPAIO, R. S. Corantes sintéticos: riscos e desafios ambientais. *Revista Virtual de Química*, v. 11, n. 6, p. 1783–1796, 2019. DOI: 10.21577/1984-6835.20190106. SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of strawberry fruits cultivated in Brazil. *Food Chemistry*, v. 146, p. 775–781, 2014. DOI:

10.1016/j.foodchem.2013.10.047. VILLAMIL-GALINDO, E. M. et al. Valorization of strawberry agro-industrial by-products as a source of phenolic compounds with antioxidant activity. *Journal of Food Science and Technology*, v. 57, p. 237–246, 2020. DOI: 10.1007/s13197-019-04085-6. WANG, S. Y. et al. Flavonoid content and antioxidant capacity in strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 3, p. 1112–1122, 2007. DOI: 10.1021/jf0629135. ÖZCAN, M. M.; HACISEFEROĞULLARI, H. Strawberries: chemical composition and functional properties. *Food Chemistry*, v. 100, n. 4, p. 1220–1226, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.10.068.

Anexos



FIGURAS



FIGURAS

CÓDIGO: ET1465

AUTOR: HELIO HENRIQUE CAMARA GUIMARAES

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Produção de Biocombustível Marítimo através da Pirólise de Óleo Residual de Algodão: Viabilidade e Potencial Sustentável

Resumo

Este trabalho investigou a conversão termocatalítica do óleo residual de algodão em biocombustível marítimo, também chamado de bunker, utilizando misturas físicas dos catalisadores zeólita H-Beta (BEA) e sílica porosa Al-MCM-41 em diferentes proporções. A síntese do Al-MCM-41 por cristalização hidrotérmica e o pré-tratamento da zeólita H-Beta foram realizados para garantir a estrutura e acidez necessárias. As análises por difração de raios X (DRX) confirmaram a estrutura hexagonal ordenada do Al-MCM-41 e a alta cristalinidade da zeólita H-Beta (65%). A análise termogravimétrica mostrou que as misturas catalíticas promoveram maior estabilidade térmica ao óleo de algodão, deslocando a decomposição para temperaturas mais baixas, especialmente com maior proporção de H-Beta. O estudo cinético evidenciou uma redução na energia de ativação nas misturas catalisadoras, resultado da sinergia entre a acidez intrínseca da zeólita e a porosidade mesoporosa do Al-MCM-41, favorecendo a eficiência do craqueamento. Esses resultados indicam que a combinação dos catalisadores representa uma alternativa promissora para a produção sustentável de biocombustíveis no setor marítimo, contribuindo para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa.

Palavras-chave: Conversão termocatalítica; Biocombustível; Zeólita H-Beta; Al-MCM-41

TITLE: Marine Biofuel Production through Cotton Waste Oil Pyrolysis: Feasibility and Sustainable Potential

Abstract

This study investigated the thermocatalytic conversion of cottonseed residual oil into bunker-type biofuel using physical mixtures of H-Beta zeolite (BEA) and porous silica Al-MCM-41 catalysts in various proportions. The Al-MCM-41 synthesis by hydrothermal crystallization and pretreatment of H-Beta zeolite ensured the desired structure and acidity. X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed the ordered hexagonal structure of Al-MCM-41 and high crystallinity of H-Beta zeolite (65%). Thermogravimetric analysis demonstrated that catalyst mixtures enhanced the thermal stability of cottonseed oil, shifting decomposition to lower temperatures, especially with higher H-Beta content. Kinetic studies showed reduced activation energy in catalyst mixtures due to synergy between the intrinsic acidity of the zeolite and the mesoporous structure of Al-MCM-41, enhancing cracking efficiency. These findings suggest that combining these catalysts is a promising sustainable approach for biofuel production in the maritime sector, contributing to greenhouse gas emission mitigation.

Keywords: Thermocatalytic conversion; Biofuel; H-Beta zeolite; Al-MCM-41

Introdução

A problemática do aquecimento global se faz presente mundialmente devido à emissão massiva dos gases de efeito estufa na atmosfera, e o aumento constante da temperatura se tornou preocupação mundial nos últimos anos. O setor energético é um dos principais responsáveis por suas emissões, emitindo cerca de 435 milhões de toneladas de CO₂ só no Brasil, em 2021 (INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE, 2022).

Tendo em vista o cenário atual, a descarbonização do setor energético através da substituição parcial ou total de combustíveis fósseis por biocombustíveis renováveis é uma alternativa cada vez mais estudada mundialmente visando a aplicação em diversos meios de transporte como aéreo, terrestre e marítimo. O setor marítimo representa a oitava maior fonte de emissões de gases poluentes, como o CO₂ e o enxofre devido a queima do combustível bunker, um combustível viscoso, pesado obtido na fração mais pesada do petróleo (INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION, IMO, 2020). A IMO também definiu que a concentração de enxofre no bunker seja menos de 0,50. Nesse contexto, a busca por alternativas menos agressivas, visando à redução dessas emissões, tem se intensificado. Uma das alternativas favoráveis é a conversão termocatalítica de óleos vegetais ou residuais, como o óleo residual de algodão, em biocombustíveis para embarcações. O processo de conversão termocatalítica inclui diversos métodos, como a transesterificação e o craqueamento térmico, que são tradicionalmente utilizados com o objetivo de converter o óleo bruto em biocombustíveis aplicáveis ao setor de transporte (MELERO; IGLESIAS; GARCÍA, 2012).

A pirólise é uma técnica de aquecimento da biomassa na ausência de oxigênio para romper as ligações químicas de moléculas grandes e volumosas em moléculas menores na faixa de hidrocarbonetos próximos aos combustíveis fósseis. Entretanto controlar a faixa de hidrocarbonetos é uma tarefa impossível sem a escolha apropriada de catalisadores, pois a pirólise na ausência deles forma bio-óleo rico em oxigenados que

torna-se inviável para utilização como biocombustível, enquanto que utilizar catalisadores mesoporosos e zeólitas que possuem sítios ativos promovendo reações de oxigenação e seletividade para biocombustíveis KIM Y. et al 2017).

A escolha dos catalisadores é crucial para o sucesso do processo de conversão, sendo a sílica porosa Al-MCM-41 e a zeólita H-Beta (BEA) materiais conhecidos por apresentar resultados favoráveis na conversão termocatalítica de óleos em biocombustíveis (ARAUJO et al. 2011) O Al-MCM-41, material mesoporoso de estrutura hexagonal e ordenada, tem boa capacidade de atuar como suporte de metais, além de apresentar uma atividade catalítica superior ao MCM-41 comum. O Al adicionado na estrutura proporciona ao material uma acidez de bronsted, contribuindo para a atividade catalítica e promovendo uma matriz energética mais sustentável e limpa, diminuindo, assim, a dependência do setor em relação aos combustíveis fósseis (BRITO et al., 2019).

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento da mistura física dos catalisadores MCM-41, Al-MCM-41 e H-Beta em diferentes proporções, bem como a mistura física desses catalisadores para obtenção de biocombustíveis tipo bunker através da conversão termocatalítica do óleo de algodão residual.

Metodologia

A zeólita BEA utilizada foi obtida comercialmente pela Zeolyst, com razão silício/alumínio (SAR) 360 e submetida ao devido pré tratamentos para serem aplicados posteriormente. A zeólita H-Beta foi calcinada a uma temperatura de 550°C numa taxa de aquecimento de 1°C/min durante 6 horas visando a remoção da matéria orgânica dos poros do material catalítico.

SÍNTESE DO Al-MCM-41

A síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 foi conduzida pelo método de cristalização hidrotérmica, seguindo um procedimento adaptado de Araújo (2018). O gel precursor foi preparado para obter uma composição molar final de 1 CTMABr : 2 NaOH : 4 SiO₂ : x Al₂O₃ : 200 H₂O, com o coeficiente x ajustado para atingir uma razão Si/Al de 50.

Para a formação do gel, uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio (NaOH, 99%) e 18% da fonte de sílica (sílica-gel, 95%) foi mantida sob agitação constante por 2 horas à temperatura ambiente. Em paralelo, o agente direcionador de estrutura, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98%), foi completamente dissolvido em água ultrapura sob agitação por 30 minutos. Subsequentemente, a solução do direcionador foi incorporada à primeira suspensão de sílica. Na mistura resultante, foram adicionados a fonte de alumínio (Al₂O₃) e os 82% restantes da sílica-gel. O sistema foi então deixado sob agitação por mais 1 hora para garantir a completa homogeneização.

O gel homogêneo foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável com revestimento de Teflon, que foi selada e submetida ao tratamento térmico estático em estufa a 135 °C por 48 horas. O material sólido resultante, denominado "Al-MCM", foi recuperado por filtração a vácuo, lavado exaustivamente com água ultrapura para remover impurezas iônicas e seco a temperatura ambiente por 18 horas. A etapa final consistiu na calcinação do material a uma temperatura de 450°C numa taxa de aquecimento de 1°C/min durante 4 horas para a completa remoção do direcionador orgânico e obtenção da estrutura porosa final do catalisador Al-MCM-41.

ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado com base nos métodos utilizados por (ROCHA, 2022). Para a análise cinética, as amostras foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento variando de 20 a 40 °C/min

CRISTALINIDADE

A Cristalinidade relativa foi calculada a partir da equação (1)

$$Cr = \frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área total}} \times 100 \quad (1)$$

Onde a Área cristalina = Intensidade total dos picos fase cristalina e Área total = Intensidade total dos picos da fase cristalina e amorfa da amostra.

As amostras de catalisador foram analisadas por Difração de Raio-X (DRX) e cálculo da fração cristalina para a H-Beta, as amostras do óleo e das blendas de catalisador foram analisadas por TGA/DTG.

Resultados e Discussões

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura 1 se refere à análise de DRX da amostra de Al-MCM-41 sintetizado

Figura 1: Análise de DRX da amostra de Al-MCM-41

O gráfico do DRX do material sintetizado apresenta os índices de miller referentes a formação da estrutura do material catalítico, o primeiro pico na região de 2θ, mais intenso, atribuído ao índice (100), indica uma estrutura hexagonal bem ordenada, característica do Al-MCM-41, os picos secundários de menor intensidade atribuídos aos índices (110) e (200) indicam alta organização estrutural dos poros, reforçando a eficiência da síntese do catalisador (CASTRO et al., 2021). Esses picos evidenciam a periodicidade dos mesoporos e confirmam a eficiência da incorporação do alumínio na matriz de sílica sem causar danos à estrutura organizada.

Figura 2: Análise de DRX referente a H-Beta

A análise por difração de raios X (DRX) da zeólita beta (H-beta) revelou um padrão característico de alta cristalinidade, evidenciado por picos de difração bem definidos e distintos ao longo do intervalo angular 2θ de 5° a 50° , conforme demonstrado na Figura apresentada. Destaca-se o pico intenso em torno de 22° a 23° (2θ), que corresponde ao plano cristalográfico base predominante da zeólita beta, refletindo sua estrutura tridimensional altamente ordenada e estável (Cundy e Cox, 2003; Zones, 1997).

CRISTALINIDADE RELATIVA

A zeólita H-Beta é conhecida por sua estrutura cristalina tridimensional, e sua cristalinidade pode ser avaliada por técnicas como difração de raios X (DRX), onde a área dos picos característicos de planos cristalinos (por exemplo, pico em $2\theta = 22,4^\circ$) é comparada à área total do difratograma. Com isso, determina-se a fração de material cristalino em relação ao material amorfo ou não cristalino. Essa fração afeta a performance catalítica, onde maior cristalinidade geralmente indica melhor integridade estrutural e melhor desempenho catalítico, pois mantém os sítios ácidos e a porosidade da zeólita.

Cristalinidade da zeólita = 985,001493,27 100 65%

Essa cristalinidade de 65% é indicativa de um catalisador H-Beta com boa estrutura e capacidade catalítica, porém que pode beneficiar-se de aprimoramentos em estudos futuros na síntese ou tratamentos para aumentar sua cristalinidade e consequentemente sua eficiência e durabilidade em processos catalíticos

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Figura 3: Análise termogravimétrica referente ao óleo e misturas de catalisadores

A curva referente ao óleo de algodão puro (OA) (linha preta) exibe um perfil de decomposição térmica característico, apresentando uma significativa perda de massa entre aproximadamente 350°C e 500°C , relacionada à degradação dos triglicerídeos presentes no óleo. Observa-se que o resíduo final de massa para OA é inferior ao das amostras catalisadas, sugerindo maior volatilização dos componentes orgânicos além da fração de catalisador que não degrada com a temperatura.

As misturas de catalisadores (25-75, 50-50, 75-25) modificam sensivelmente o perfil térmico do óleo. Todas apresentam uma maior estabilidade térmica inicial, mantendo cerca de 100% da massa até aproximadamente 350°C , o que pode ser atribuído à proteção dos componentes do óleo pela ação dos catalisadores. Entre 350°C e 500°C , ocorre uma perda acentuada de massa, porém, é possível notar que as curvas das misturas catalisadas (principalmente 75-25 e 50-50) estão deslocadas para temperaturas menores em relação ao OA puro. Isso indica que os catalisadores promovem a degradação do óleo a temperaturas mais baixas, resultado típico de processos catalíticos eficientes que facilitam reações de craqueamento.

ESTUDO CINÉTICO

Figura x: Estudo cinético referente às amostras de catalisadores e óleo de algodão

O gráfico apresentado evidencia a influência marcante da composição dos catalisadores na energia de ativação (EA) da reação de decomposição do óleo de algodão, destacando o efeito sinérgico na associação entre os mesoporos do Al-MCM-41 e a zeólita microporosa H-Beta. A diminuição observada na EA com o aumento da fração de H-Beta na mistura (por exemplo, comparando OA com OA.BM75-25), reflete a capacidade da zeólita de melhorar a eficiência catalítica, reduzindo a barreira energética exigida para o avanço da reação.

Essa diminuição da energia de ativação pode ser atribuída principalmente à acidez intrínseca da zeólita H-Beta, que, por apresentar sítios ácidos mais fortes e altamente estáveis, potencializa a ativação dos grupos funcionais presentes nos triglicerídeos do óleo de algodão. Diferentemente do Al-MCM-41, cuja alta área superficial e porosidade mesoporosa facilitam a difusão e acesso dos reagentes volumosos, a H-Beta atua promovendo maior ativação química dos substratos, acelerando a etapa limitante da reação.

A combinação dos dois materiais em proporções ajustadas permite a obtenção de uma estrutura bifuncional com sinergia entre os sítios ativos ácidos fortes (da H-Beta) e a acessibilidade conferida pela mesoporosidade (do Al-MCM-41). Assim, a diminuição da energia de ativação em misturas com maior proporção de H-Beta indica uma melhora na condição energética da reação. Isso está diretamente relacionado com a estrutura porosa do material, os canais mesoporosos da Al-MCM-41 permite o craqueamento da biomassa dentro nos poros, o material craqueado interage com os sítios ativos da zeólita H-beta que possui canais microporosos inacessíveis por moléculas volumosas.

Além disso, a elevação gradual da energia de ativação com o aumento da conversão nas diferentes amostras sugere um mecanismo cinético complexo, no qual os substratos mais reativos são consumidos inicialmente, e o avanço para a conversão mais alta requer superar barreiras energéticas crescentes, possivelmente devido à reações intermediárias ou alterações nas superfícies catalíticas causadas por coqueamento ou desativação dos sítios ativos. Esse fenômeno é esperado em reações complexas de craqueamento catalítico, onde a distribuição dos produtos e reações secundárias afetam a cinética.

O estudo reforça que a incorporação da zeólita H-Beta na mistura catalítica contribui efetivamente para a redução da energia de ativação do processo, favorecendo a velocidade da reação e, conseqüentemente, a eficiência do craqueamento do óleo de algodão. Esta redução é fundamental para o desenvolvimento de processos catalíticos mais sustentáveis e econômicos para a produção de biocombustíveis a partir de biomassa.

Conclusão

Nesse trabalho realizou a pirólise termocatalítica com óleo residual de algodão com catalisador microporoso, HBeta e mesoporoso Al-MCM-41 e a mistura física dos dois catalisadores, os resultados indicaram que a estrutura hexagonal ordenada do Al-MCM-41 foi mantida após a incorporação do alumínio, evidenciada pelos picos característicos no DRX. A zeólita H-Beta apresentou alta cristalinidade conforme o padrão esperado, com picos bem definidos nas regiões características. A análise termogravimétrica demonstrou que as misturas catalisadoras proporcionaram uma maior estabilidade térmica inicial ao óleo, retardando a decomposição até cerca de 350°C. Além disso, a degradação ocorreu em temperaturas menores nas misturas com maior proporção de H-Beta, indicando um efeito catalítico na redução da temperatura de decomposição do óleo causada pelos sítios ácidos da zeólita. O estudo cinético reforçou a sinergia entre os catalisadores, evidenciando uma redução significativa na energia de ativação, o que favorece a eficiência do processo de craqueamento do óleo de algodão, promovendo a aplicação no setor de biocombustíveis, assim contribuindo para a mitigação da emissão de gases de efeito estufa.

Referências

ARAÚJO, Aruzza; QUEIROZ, Gabriella; MAIA, Danielle; GONDIM, Amanda; SOUZA, Luiz; FERNANDES, Valter; ARAÚJO, Antonio. Fast Pyrolysis of Sunflower Oil in the Presence of Microporous and Mesoporous Materials for Production of Bio-Oil. *Catalysts*, [S.L.], v. 8, n. 7, p. 261, 28 jun. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal8070261>.

ARAÚJO, Aruzza Mabel de Moraes. Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bio-óleo. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

Brito, A.; Silva, J. C.; Soares, R. R.; Reis, M. C. *Journal of Catalysis*. 2019, 278(2), 12-24.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews*, v. 103, n. 3, p. 663-702, 2003.

CASTRO, Karoline de Sousa et al. Catalytic pyrolysis (Ni/Al-MCM-41) of palm (*Elaeis guineensis*) oil to obtain renewable hydrocarbons. *RSC Advances*, v. 11, n. 1, p. 555-564, 2021.

2021.

Instituto de Energia e Meio Ambiente. (2022)

International Maritime Organization. (2020). Sulphur 2020 - cutting sulphur oxide emissions. Disponível em:

<https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020>.

8. Melero, J. A.; Iglesias, J.; García, A. Energy & Environmental Science. 2012, 5(6), 7393-7420.

9. ROCHA, Sérgio Antônio de Paiva. Conversão Térmica e Termocatalítica de Microalgas Utilizando Materiais Mesoporosos para Obtenção de Bioprodutos. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

10. Young-Min Kim, Jungho Jae, Beom-Sik Kim, Yeojin Hong, Sang-Chul Jung, Young-Kwon, Park, Catalytic co-pyrolysis of torrefied yellow poplar and high-density polyethylene using microporous HZSM-5 and mesoporous Al-MCM-41 catalysts, Energy Conversion and Management, Volume 149, 2017, Pages 966-973, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.033>.

Anexos



Figura 1: Análise de DRX da amostra de Al-MCM-41



Figura 2: Análise de DRX referente a H-Beta



Figura 3: Análise termogravimétrica referente ao óleo e misturas de catalisadores

CÓDIGO: ET1478

AUTOR: MARCELO BENEVIDES DE SOUZA

ORIENTADOR: RODRIGO FERNANDES LIRA DE HOLANDA

TÍTULO: testes observacionais da relação de dualidade

Resumo

A validade da relação distância-dualidade de Etherington, um pilar fundamental na cosmologia que conecta a distância de luminosidade (DL) e a distância de diâmetro angular (DA) através da expressão $(DL/DA)(1+z)^{-2}=1$, foi investigada. Esta relação é independente das equações de campo de Einstein e da composição do Universo, exigindo apenas um espaço-tempo Riemanniano e a conservação de fótons. Embora amplamente aceita, a possibilidade de sua violação pode indicar novos fenômenos físicos ou problemas sistemáticos nas medições. O estudo se baseou nas análises do artigo de R. F. L. Holanda et al. (2010).

Palavras-chave: Lei de Etherington; Relação Distância-Dualidade; Cosmologia;

TITLE: observational tests of the duality relation

Abstract

The validity of Etherington's distance-duality, a fundamental pillar of cosmology that connects the Distance Luminosity (DL) and the Angular Diameter Distance (DA) through the expression $(DL/DA)(1+z)^{-2}=1$, was investigated. This relation is independent from Einstein's field equations and the universe's composition, demanding only a Riemannian space-time and photon conservation. Although widely accepted, the possibility of its violation may indicate new physical phenomena or systematic measurement problems. This study based itself off of an article by R. F. L. Holanda et al. (2010).

Keywords: Etherington's Law; Distance-Duality Relation; Cosmology;

Introdução

A chamada lei de reciprocidade de Etherington, formulada em 1933, é de importância fundamental na cosmologia. Sua forma mais usada na astrofísica é a relação distância–dualidade, que une dois modos de medir distâncias astronômicas: a distância de luminosidade e a de diâmetro angular. A equação que resume essa união é:

$$(DL/DA)(1+z)^{-2}=1.$$

A igualdade não depende das equações de campo de Einstein nem da constituição do Universo. Basta que o espaço–tempo seja Riemanniano e que os fótons se conservem na trajetória. A relação DD é esperada em modelos homogêneos e isotrópicos e em universos com estrutura complexa.

A importância dessa relação é muito importante. Ela surge em estudos de lentes gravitacionais, em análises de grupos de galáxias e nas observações da radiação cósmica de fundo. Até a equação que descreve o resfriamento da radiação cósmica com a expansão do Universo é fruto da lei de Etherington.

Apesar da aceitação universal, a relação pode ser testada. Se medirmos, para as fontes, a distância de luminosidade e a distância de diâmetro angular podem checar se a relação se mantém. O teste é difícil, mas técnicas como a junção do efeito Sunyaev–Zeldovich com raios X em grupos, tornam a chance cada vez maior.

O teste é uma verificação para a confiabilidade da cosmologia observacional. Se a relação distância–dualidade não se confirmar, isso pode levar a dois caminhos. A chance de que existam fenômenos físicos não vistos, como a quebra da conservação de fótons ou mudanças na geometria do espaço–tempo. E pode mostrar erros sistemáticos, como calibrações ruins ou modelos ruins usados na descrição dos grupos de galáxias.

Metodologia

Durante a Iniciação Científica, o trabalho se concentra na análise teórica e no estudo de artigos. Neste contexto, avaliamos o artigo de R. F. L. Holanda et al., publicado em 2010.

O artigo investiga a validade da relação distância–dualidade, utilizando duas amostras independentes de distâncias angulares de aglomerados de galáxias. Essas distâncias foram obtidas combinando o efeito Sunyaev–Zeldovich (SZE) com medições de brilho superficial em raios X. A primeira amostra, de De Filippis et al. (2005), abrange 25 aglomerados, modelados como elípticos para melhor representar a morfologia observada. A segunda, de Bonamente et al. (2006), inclui 38 aglomerados modelados como esféricos em equilíbrio hidrostático. Para comparação, foram selecionadas subamostras de supernovas tipo Ia da compilação Constitution, com redshifts coincidentes aos dos aglomerados, garantindo $\Delta z < 0,005$.

O modelo proposto no artigo de R. F. L. Holanda et al. (2010) para testar a distância–dualidade é expresso pela seguinte equação:

$$(DL/DA)(1+z)^{-2} = n(z).$$

Essa equação é parametrizada por duas expressões distintas:

$$n(z) = 1 + n_0 z \text{ (linear) e } n(z) = (1 + n_0 z)/(1+z) \text{ (não-linear).}$$

Onde n_0 é um parâmetro constante que quantifica uma possível divergência da validade estrita da relação de reciprocidade ($n_0 = 0$).

Resultados e Discussões

No artigo, consideraram não apenas as incertezas decorrentes de flutuações aleatórias das observações, chamados de erros estatísticos, mas também incluíram os possíveis desvios causados por limitações nos instrumentos, métodos ou modelos empregados, conhecidos

como erros sistemáticos. Em seguida, essas duas fontes de incerteza foram combinadas adequadamente, resultando em uma estimativa final mais realista e confiável do erro total associado às medições.

No caso dos aglomerados, as principais fontes de incerteza incluem o formato irregular das estruturas, a calibração dos instrumentos de raios X e SZE, as anisotropias do fundo cósmico e a presença de halos de rádio. Para as supernovas, as incertezas são menores e estão ligadas à fotometria e às correções aplicadas às curvas de luz.

Os resultados indicaram que, para os aglomerados modelados como elípticos (De Filippis), a relação é marginalmente válida dentro de 2σ . Já para os aglomerados esféricos (Bonamente), mesmo em 3σ , a relação é violada. Como mostra na Figura 1.

Esses resultados sugerem que a escolha da geometria dos aglomerados desempenha um papel crucial. Os modelos elípticos são mais consistentes com a validade da relação, enquanto os modelos esféricos tendem a gerar violações.

Conclusão

Nesta Iniciação Científica, analisamos o artigo de R. F. L. Holanda et al. (2010), que propõe um teste independente de modelos cosmológicos para verificar a relação distância–dualidade. A metodologia consistiu em comparar distâncias de diâmetro angular obtidas de aglomerados de galáxias (via SZE e raios X) com distâncias de luminosidade de supernovas tipo Ia cuidadosamente pareadas em redshift.

O estudo apresentado demonstra a relevância de se construir modelos geométrico precisos para os aglomerados em avaliações cosmológicas. Aponta também que simplificar a forma para esférica pode gerar imprecisões consideráveis. Deste modo, a pesquisa deixa claro que a relação distância–dualidade, um alicerce da cosmologia observacional, mantém sua validade ao se adotar uma descrição mais fiel dos aglomerados, porém aparenta ser quebrada ao se optar por uma geometria mais simples.

Referências

R. F. L. Holanda et al 2010 ApJL 722 L233

Anexos



Figura 1: (a) Funções de distribuição de probabilidade para a amostra de De Filippis et al. para ambas as parametrizações. (b) Funções de distribuição de probabilidade para a amostra de Bonamente et al. Note que o modelo elíptico é compatível.

CÓDIGO: ET1482

AUTOR: EMILY CHAYANE COSTA DOS SANTOS

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Pirólise catalítica de rejeitos pós-industriais de filmes plásticos multicamada com materiais de baixo custo visando a produção de combustível alternativo

Resumo

A crescente geração de resíduos plásticos multicamadas, como filmes de polietileno (PE) com barreira de Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH), representa desafio à reciclagem devido à baixa compatibilidade entre suas camadas. Este estudo avaliou a pirólise convencional e catalítica para conversão de PE/EVOH em combustível sustentável, usando resíduo de gesso calcinado (RG-CAL) como catalisador de baixo custo. O gesso, antes e após o tratamento térmico, foi caracterizado por TG/DTG, FTIR, DRX, MEV, BET e FRX, mostrando que o RG-CAL apresenta alto teor de CaO e óxidos metálicos secundários, com alterações estruturais que aumentam sua atividade catalítica. Na pirólise não catalítica, observaram-se 18% de compostos oxigenados e predominância de frações pesadas (diesel/bunker >85%). Com RG-CAL, a fração oxigenada caiu 72% (mínimos <5%), e formaram-se ~40% de hidrocarbonetos cíclicos. A seletividade mudou, com ~65% de hidrocarbonetos na faixa do querosene (C9–C17) e aumento na faixa da gasolina (C5–C12). Esses achados confirmam o potencial de resíduos da construção civil como catalisadores econômicos para valorização energética de plásticos complexos, promovendo economia circular e contribuindo para os ODS 7, 9 e 12.

Palavras-chave: pirólise catalítica; PE/EVOH; resíduo de gesso; economia circular.

TITLE: Catalytic Pyrolysis of Post-Industrial Multilayer Plastic Film Waste Using Low-Cost Materials for Alternative Fuel Production

Abstract

The increasing generation of multilayer plastic waste, such as polyethylene (PE) films with ethylene-vinyl alcohol (EVOH) barrier layers, poses a challenge for conventional recycling due to the low compatibility between layers. This study evaluated conventional and catalytic pyrolysis for the conversion of PE/EVOH into sustainable fuel, using thermally treated gypsum waste (RG-CAL) as a low-cost catalyst. The gypsum, before and after thermal treatment, was characterized by TG/DTG, FTIR, XRD, SEM, BET, and XRF analyses, revealing that RG-CAL exhibits a high content of CaO and secondary metal oxides, along with structural modifications that enhance its catalytic activity. In non-catalytic pyrolysis, 18% oxygenated compounds and predominance of heavy fractions (diesel/bunker >85%) were observed. With RG-CAL, the oxygenated fraction decreased by 72% (minimum <5%), and ~40% cyclic hydrocarbons were formed. Selectivity also shifted, with ~65% of hydrocarbons in the kerosene range (C₉–C₁₇) and an increase in the gasoline fraction (C₅–C₁₂). These results confirm the potential of using construction waste as an economical catalyst for the energy recovery of complex plastics, supporting circular economy strategies and contributing to SDGs 7, 9, and 12.

Keywords: catalytic pyrolysis; PE/EVOH; gypsum waste; circular economy.

Introdução

A produção global de plásticos ultrapassou 460 milhões de toneladas em 2023, enquanto apenas cerca de 9% desse total foi reciclado por métodos convencionais, como a reciclagem mecânica (AHMED, 2023). Entre os materiais mais desafiadores para reciclagem estão os filmes multicamadas de polietileno com etileno-vinil-álcool (PE/EVOH), amplamente utilizados em embalagens alimentícias. Representando aproximadamente 72% das embalagens flexíveis para alimentos, esses filmes combinam propriedades de barreira e flexibilidade, mas apresentam baixa compatibilidade termodinâmica entre as camadas poliméricas, dificultando sua separação e reaproveitamento (Horodytska et al., 2020; Pappa et al., 2021; ZHANG; WU; RASHEED, 2020).

A pirólise se destaca como uma alternativa promissora para a valorização energética de plásticos complexos, permitindo a conversão de filmes PE/EVOH em óleo de pirólise, gases permanentes e produto sólido rico em carbono sob atmosfera inerte. Durante a pirólise não catalítica, as poliolefinas, como o PE, sofrem cisão aleatória das cadeias (β -scission) em temperaturas entre 400 e 550 °C, resultando na formação de radicais livres e apresentando uma energia de ativação entre 180–220 kJ/mol (Lee et al., 2021). No entanto, a presença do EVOH complica o processo, pois este se decompõe preferencialmente entre 280 e 320 °C, liberando produtos oxigenados que podem comprometer a qualidade do óleo de pirólise (ALVES et al., 2025).

A introdução de catalisadores pode mitigar essas limitações, promovendo uma pirólise mais eficiente e seletiva. Catalisadores derivados de resíduos da construção civil, como

o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), têm mostrado potencial catalítico significativo. O aquecimento do gesso pode gerar anidrita (CaSO_4), com sítios ácidos de Brønsted/Lewis que favorecem a polarização de ligações C–C e C–O, facilitando a quebra das cadeias poliméricas em temperaturas mais baixas (ANTAR; JEMAL, 2018; ZHANG et al., 2023; FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, 2020). Até o momento, não há relatos em artigos científicos sobre a aplicação direta do resíduo de gesso no upgrading de vapores de pirólise de plásticos, embora uma patente (KR20240175222A, 2024) indique o uso de gesso dessulfurado com plásticos para obtenção de óleo de alta pureza. Com base nesse potencial, o presente trabalho propõe investigar um catalisador de baixo custo derivado de resíduo da construção civil na pirólise rápida de filmes multicamadas PE/EVOH, utilizando um pirolisador analítico para avaliar a formação de hidrocarbonetos de alto potencial energético.

Essa abordagem busca agregar valor a resíduos plásticos complexos, promovendo processos industriais eficientes, sustentáveis e de baixo custo. O estudo está alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: ODS 7 – Energia acessível e limpa, ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura e ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis, além de estar em consonância com o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010), reforçando a relevância da pesquisa no contexto nacional de valorização de resíduos e economia circular.

Metodologia

O resíduo de gesso (RG) proveniente do setor da construção civil foi submetido a tratamento térmico em mufla a 850 °C, sob atmosfera de ar estagnado durante 3 h, com o objetivo de eliminar impurezas, reduzir a presença de água cristalina e conferir maior estabilidade térmica, sendo denominado RG-CAL. Para a caracterização físico-química e estrutural, foram aplicadas as mesmas metodologias tanto ao RG quanto ao RG-CAL, permitindo uma análise comparativa das transformações decorrentes do tratamento térmico.

A composição química das amostras sólidas foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando um espectrômetro EDX-7200 (Shimadzu, Tóquio, Japão), visando identificar os óxidos constituintes de ambas as amostras, como CaO, SiO_2 e outros óxidos metálicos presentes, os quais podem influenciar a atividade catalítica do material.

A área superficial específica foi medida pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilizando um analisador de adsorção de N_2 ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, Estados Unidos). Antes da análise, as amostras foram degasificadas a 200 °C por 12 h sob vácuo, e a adsorção de N_2 foi realizada a -196 °C. A análise foi conduzida na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30, permitindo também a determinação do volume de poros (BJH) e do diâmetro médio de poros. Esses parâmetros possibilitam compreender a capacidade do material em fornecer sítios ativos acessíveis em processos catalíticos.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em espectrômetro IRPrestige-21 FTIR-8400S (Shimadzu), com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas por prensagem em pastilhas de KBr, permitindo a identificação de grupos funcionais e a avaliação de possíveis interações químicas presentes nos materiais.

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em um difratômetro Shimadzu, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$), com varredura contínua de 5° a 80° (2θ). As fases cristalinas foram identificadas por comparação com o banco de dados ICSD, permitindo verificar alterações estruturais decorrentes da calcinação. A morfologia das amostras foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento TESCAN, com metalização prévia em ouro ($\sim 10\text{ nm}$), analisando textura superficial e distribuição de poros em diferentes ampliações.

As análises termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) foram realizadas em analisador térmico STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Estados Unidos), sob atmosfera de N_2 com vazão de 50 mL/min . Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos de 30°C a 800°C , à taxa de 10°C/min . As curvas TG/DTG permitiram avaliar a estabilidade térmica, comportamento de decomposição e eventuais mudanças estruturais do material antes e após o tratamento térmico.

Na pirólise catalítica, amostras de 2 mg de PE/EVOH foram submetidas a pirólise flash em pirolisador 5200 HPR (CDS Analytical) acoplado a cromatógrafo a gás GC-MS (CP 3900 VARIAN) com detecção por espectrometria de massa (Saturn 2100T VARIAN). As amostras foram colocadas em tubo de quartzo com lã de vidro nas extremidades, aquecido a 650°C , taxa de aquecimento de 10°C/ms e tempo de residência dos vapores de 20 s , permitindo a degradação do material laminado e a identificação dos produtos gerados.

Os compostos voláteis formados foram transportados por N_2 ($99,999\%$), concentrados em armadilha Tenax e posteriormente analisados por GC-MS em modo split $1:50$, utilizando coluna VF-5ms ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$) com programa de aquecimento de 40°C por 2 min , seguido de rampa de 10°C/min até 280°C . No caso da pirólise catalítica, os vapores foram direcionados a um leito catalítico aquecido a 500°C contendo 10 mg de RG-CAL, promovendo reações secundárias e formação de novos produtos.

Os compostos retidos na armadilha Tenax foram desorvidos e analisados por GC-MS com ionização por elétrons (EI, 70 eV) e varredura de massa de m/z $50\text{--}500$. A identificação dos produtos ocorreu por comparação com a biblioteca NIST, permitindo a confirmação das espécies presentes e a avaliação do efeito catalítico do RG-CAL na conversão dos resíduos plásticos em frações combustíveis mais leves e seletivas.

Resultados e Discussões

3. Resultados e discussão

3.1 Resultado de caracterização filme laminado com camada de EVOH

A análise termogravimétrica (TG/DTG) do filme multicamada PE/EVOH evidencia três eventos principais de perda de massa. O primeiro, entre aproximadamente 300–400 °C, está associado à degradação da camada de EVOH, resultando na liberação de compostos oxigenados pela quebra de ligações C–O em sua estrutura (HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2020). O segundo e mais intenso evento, entre 400–500 °C, corresponde à decomposição predominante das cadeias de polietileno, com taxa máxima de perda de massa próxima a 480 °C (LEE; PARK; KIM, 2021). Esse comportamento é consistente com o estudo de ALVES et al. (2025), que relataram a sobreposição da degradação do EVOH e do PE em filmes multicamadas durante a pirólise.

O baixo teor de carbono fixo (praticamente nulo), após 500 °C, evidencia que não há formação significativa de carvão (char), em concordância com resultados prévios que reportam rendimentos residuais inferiores a 0,1 % para poliolefinas (STANISAVLJEVIĆ et al., 2024). Assim, ao término da pirólise, o resíduo sólido não apresenta potencial energético, uma vez que é formado predominantemente por óxidos e sais minerais, sem conteúdo de carbono (STANISAVLJEVIĆ et al., 2024).

Figura 1. Curvas de perda de massa (TG) e derivada de primeira ordem de perda de massa (DTG) em função da temperatura para filme laminado de polietileno. Fonte (ALVES et al., 2025)

A alta fração de material volátil (>97%) favorece a geração de vapores condensáveis, precursores do óleo de pirólise, além de hidrocarbonetos leves não condensáveis (ALVES et al., 2025). O poder calorífico superior (PCS) de 42,5 MJ kg⁻¹ aproxima-se dos combustíveis fósseis convencionais, como gasolina (43,5 MJ kg⁻¹) e diesel (42,3 MJ kg⁻¹), superando ainda valores de biocombustíveis como etanol (26,4 MJ kg⁻¹) e gás natural (36,8 MJ kg⁻¹) (LEE; PARK; KIM, 2021). A análise elementar confirmou a predominância de carbono (85–87%) e hidrogênio (14–15%), com teores residuais de nitrogênio (<0,1%) e enxofre (<0,01%), o que reduz a emissão de poluentes gasosos como NO e NO₂ e SO₂, reforçando o potencial do material como matéria-prima para a produção de combustíveis limpos (ALVES et al., 2025).

Portanto, o filme multicamada PE/EVOH apresenta perfil de degradação térmica típico de poliolefinas, com elevada produção de frações voláteis e mínima geração de resíduo sólido inorgânico, o que confirma sua viabilidade como matéria-prima para rotas termoquímicas de produção de combustíveis líquidos (ALVES et al., 2025; STANISAVLJEVIĆ et al., 2024).

3.2 Resultado da caracterização do catalisador

Discussão TG/DTG – Resíduo de Gesso (RG)

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) do resíduo de gesso (RG) evidenciaram um perfil característico de sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO₄·2H₂O), conforme ilustrado na Figura 2. Observa-se uma perda de massa acentuada no intervalo

de aproximadamente 100 °C a 180 °C, a qual é atribuída à desidratação gradual das moléculas de água de cristalização presentes na estrutura da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este processo ocorre em etapas consecutivas, resultando inicialmente na formação de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e, posteriormente, em anidrita (CaSO_4), conforme descrito por Wu et al. (2020). A temperatura máxima de decomposição, identificada pela DTG em 140 °C, confirma que a principal transformação de fase do material está diretamente associada à perda de água estrutural. Após esta etapa, a curva TG exhibe um patamar de estabilidade térmica até 900 °C, indicando que não ocorrem outras decomposições significativas no intervalo analisado. Esse comportamento é consistente com a elevada estabilidade térmica da anidrita, que se mantém até temperaturas superiores a 1000 °C, antes de iniciar sua decomposição em óxido de cálcio (CaO) e trióxido de enxofre (SO_3), como reportado por Antar e Jemal (2018).

Entre 600 °C e 800 °C observa-se uma pequena perda de massa, atribuída à decomposição de impurezas, como calcário residual, já que o sulfato de cálcio puro se decompõe apenas acima de 1000 °C (KREJSOVÁ et al., 2024). A baixa magnitude dessa perda confirma a estabilidade da matriz principal de sulfato de cálcio nessa faixa. Os resultados estão em concordância com a literatura, que descreve o gesso passando por desidratação em múltiplos estágios até formar anidrita estável acima de 300 °C (WU et al., 2020). Assim, as curvas TG/DTG validam o comportamento esperado para o sulfato de cálcio di-hidratado, caracterizado por intensa desidratação em baixas temperaturas seguida de estabilidade térmica, tornando-o adequado como catalisador em pirólise abaixo de 900 °C.

Figura 2. Curvas de perda de massa (TG) e derivada de primeira ordem de perda de massa (DTG) em função da temperatura para a amostra RG

Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química obtida por fluorescência de raios X (FRX) indica que tanto a amostra RG quanto a RG-cal apresentam elevado teor de óxido de cálcio (CaO), com 83,83% e 85,47%, respectivamente (Tabela 1). Esse alto teor de CaO confere ao material um forte caráter básico, o que favorece reações de craqueamento térmico e despolimerização de cadeias poliméricas durante a pirólise (ZHANG et al., 2023).

O teor de trióxido de enxofre (SO_3) – 11,897% em RG e 8,971% em RG-cal – está intrinsecamente associado à presença de sulfatos oriundos da composição original do gesso (CaSO_4) (ANTAR; JEMAL, 2018). A redução significativa do SO_3 após a calcinação é um indicativo claro da decomposição térmica parcial desses sulfatos, um processo que pode alterar a textura e a atividade da superfície catalítica (WU et al., 2020).

A presença de outros óxidos, como pentóxido de difósforo (P_2O_5) e óxido de ferro III (Fe_2O_3), sugere a existência de fases ativas secundárias. A diminuição do P_2O_5 de 1,80% para 0,58% após a calcinação aponta para sua volatilização ou transformação térmica. A presença de óxido de estrôncio (SrO) e óxido de zinco (ZnO) em ambas as amostras também contribui para a composição química do catalisador.

Notavelmente, a amostra calcinada (RG-cal) apresentou óxidos adicionais ausentes na amostra in natura, como óxido de potássio (K_2O) (3,15%), óxido de cobre II (CuO) (0,03%) e dióxido de zircônio (ZrO_2) (0,019%). A presença de K_2O pode aumentar a basicidade do material, enquanto o ZrO_2 é reconhecido por conferir alta estabilidade térmica e resistência à sinterização (ZHANG et al., 2023). A formação desses óxidos durante a calcinação é consistente com a transformação de impurezas presentes no resíduo de gesso bruto e pode potencializar sua atuação como catalisador na conversão de plásticos (ZHANG et al., 2023).

Em síntese, a análise por FRX confirma que o RG-CAL apresenta elevado teor de cálcio, expresso como CaO equivalente. Contudo, o DRX indica que esse cálcio está majoritariamente estruturado como anidrita ($CaSO_4$). Essa composição confere ao material caráter básico e estabilidade térmica, criando um perfil catalítico promissor—caracterizado por elevada basicidade e estabilidade térmica. Embora não tenha ocorrido uma diferença significativa na composição global após a calcinação, destaca-se a redução expressiva do teor de SO_3 , resultado da decomposição parcial dos sulfatos. Essa modificação é particularmente relevante para aplicação como catalisador, uma vez que a diminuição de espécies sulfatadas pode favorecer a exposição de sítios básicos ativos, potencializando a atuação do material em processos de pirólise (ZHANG et al., 2023; WU et al., 2020).

Tabela 1. Dados de FRX dos resíduos de gesso (RG e RG-CAL)

Nota: A fração “Outros” na amostra RG-cal corresponde à soma de K_2O (3,146%), CuO (0,031%) e ZrO_2 (0,019%).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia de MEV do RG (Figura 3) revelou partículas irregulares, compactas e fortemente aglomeradas, o que dificulta a difusão e reduz a acessibilidade de reagentes aos possíveis sítios ativos. Essa morfologia desordenada é típica de materiais com baixo grau de cristalinidade, nos quais a organização interna da estrutura é limitada.

Em contraste, a micrografia do RG-CAL (Figura 4) evidenciou partículas prismáticas bem definidas, com superfícies planas, contornos regulares e formato geométrico característico, indicando textura mais cristalina após o tratamento térmico. A identificação da cristalinidade pelo MEV se dá justamente pela presença de superfícies lisas, bordas bem delineadas e microfissuras regulares, que refletem uma rede cristalina organizada.

Essas alterações morfológicas confirmam que a tratamento térmico do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ promoveu a transformação em fases mais estáveis, como a γ -anidrita, durante o tratamento térmico (PRASAD et al., 2005; WU et al., 2020; ZHANG et al., 2024). Essa reorganização estrutural, associada à formação da anidrita ($CaSO_4$), pode favorecer a posterior liberação de CaO ativo em condições de reação, responsável pelos sítios catalíticos básicos essenciais para reações de craqueamento e desoxigenação durante a pirólise, explicando o desempenho superior do RG-CAL.

Figura 3. Micrografia da amostra RG Figura 4. Micrografia da amostra RG-CAL

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi empregada para investigar as mudanças nos grupos funcionais do resíduo de gesso (RG) antes e após a calcinação. O espectro do RG (Figura 5) apresentou bandas em 3535 cm^{-1} e 3398 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos do grupo hidroxila (-OH) da água de hidratação estrutural da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A banda em 1600 cm^{-1} está associada à deformação da água de hidratação, enquanto a banda intensa em 1120 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração assimétrica (ν_3) do ânion sulfato (SO_4^{2-}), confirmando a matriz sulfatada (PERIASAMY et al., 2010).

.

Figura 5. Espectro de infravermelho da amostra RG.

Após a calcinação, o espectro do RG-CAL (Figura 6) mostrou o desaparecimento quase completo das bandas relacionadas à água, indicando a transformação eficiente para anidrita (CaSO_4). As bandas do sulfato tornaram-se mais definidas, com dupletos em 1125 e 1101 cm^{-1} , sugerindo uma reorganização estrutural e maior estabilidade térmica. Bandas adicionais em aproximadamente 948 e 813 cm^{-1} , observadas no RG-CAL, podem estar associadas a impurezas silicosas ou a modos vibracionais de sulfatos em um ambiente cristalino diferente.

Figura 6. Espectro de infravermelho da amostra RG-CAL

A análise por FRX demonstrou que o catalisador resultante (RG-cal) é predominantemente composto por óxido de cálcio (CaO) (85,45%), o que confere à sua superfície um caráter de basicidade acentuada e constitui a principal fonte de sítios ativos básicos (ZHANG et al., 2023). Estes sítios são responsáveis por promover reações de craqueamento térmico por despolimerização e cisão de ligações C-C.

Paralelamente, a presença de trióxido de enxofre (SO_3) (8,97%) indica a existência de sulfatos residuais. Materiais sulfatados podem gerar sítios ácidos de Lewis em menor densidade, os quais podem auxiliar em reações secundárias de isomerização e ciclização (WU et al., 2020). Adicionalmente, óxidos metálicos residuais, como Fe_2O_3 e ZnO , detectados por FRX, também podem contribuir para uma acidez suplementar.

Portanto, conclui-se que o catalisador RG-cal pode exibir um caráter anfotérico, com uma clara predominância de sítios básicos provenientes da fase de CaO , mas com uma contribuição minoritária de sítios ácidos de Lewis associados aos sulfatos residuais. Esta combinação pode ser sinérgica para a pirólise catalítica, onde os sítios básicos catalisam a quebra inicial das cadeias poliméricas, enquanto a acidez residual pode facilitar reações secundárias de upgrading dos vapores.

BET

A isoterma de adsorção/dessorção do RG (Figura 7) mostrou maior capacidade de adsorção ($\sim 38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), compatível com valores de área superficial da ordem de $10\text{--}15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros em torno de $0,07\text{--}0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de $15\text{--}20 \text{ nm}$, conforme reportado na literatura para gesso não calcinado (ANTAR; JEMAL, 2018; WU et al., 2020). Esses parâmetros indicam uma estrutura mais porosa e acessível antes do tratamento térmico.

Figura 7. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra RG

Por outro lado, a isoterma do RG-CAL (Figura 8) exibiu valores substancialmente menores ($\sim 12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), refletindo redução da área superficial (tipicamente $3\text{--}5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e do volume de poros ($0,02\text{--}0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), com diâmetro médio de poros levemente reduzido ($\sim 15\text{--}17 \text{ nm}$), atribuível ao colapso parcial da rede porosa e à reorganização cristalina promovida pelo tratamento térmico.

Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra RG-CAL

Apesar da diminuição da porosidade, é esperado que o RG-CAL desenvolva sítios básicos de Brønsted e Lewis, potencialmente ativos em reações de craqueamento e desoxigenação. Essa hipótese ainda precisa ser confirmada por análises específicas da acidez e basicidade do catalisador em estudos futuros. Esse efeito dual — maior área no RG, mas maior atividade no RG-CAL — confirma que o tratamento térmico é determinante para ativar a função catalítica do material (WU et al., 2020).

Análise por Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) permitiu identificar as fases cristalinas presentes no resíduo de gesso antes (RG) e após a calcinação (RG-CAL). O difratograma do RG apresentou picos intensos em $2\theta \approx 11,7^\circ$, $20,7^\circ$ e $29,1^\circ$, atribuídos à gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), confirmando a natureza hidratada do material (Figura 10). Esse resultado está de acordo com a literatura, que descreve tais reflexos como característicos do sulfato de cálcio di-hidratado (ICDD 33-0311).

Após o tratamento térmico a 850°C , observou-se a transformação estrutural do material, evidenciada pelo desaparecimento dos reflexos associados à gipsita e pelo surgimento de picos em $2\theta \approx 25,5^\circ$, $29,0^\circ$, $31,2^\circ$, $34,1^\circ$ e $36,0^\circ$, característicos da anidrita (CaSO_4 , ICDD 37-1496). O refinamento quantitativo confirmou a predominância da anidrita, correspondendo a aproximadamente 99,4% da composição cristalina, acompanhada de uma fração residual de 0,6% de rasvumita (KFe_2S_3).

Essa transição de fase é consistente com as análises de TG/DTG, que mostraram a perda de água de cristalização entre $100\text{--}200^\circ\text{C}$, e com os espectros de FTIR, nos quais houve desaparecimento das bandas associadas ao estiramento O–H. Do ponto de vista morfológico, a reorganização cristalina observada por MEV no RG-CAL, com partículas prismáticas e textura mais definida, reflete a estabilização da fase anidrita.

Assim, os resultados de DRX confirmam que a calcinação promoveu a desidratação quase completa do gesso, convertendo a gipsita em anidrita estável. Essa modificação estrutural é fundamental para a aplicação do material como catalisador, uma vez que a

anidrita confere maior estabilidade térmica e pode gerar sítios ácidos de Brønsted e Lewis na superfície, favorecendo reações de craqueamento e desoxigenação durante a pirólise catalítica de plásticos.

Figura 9. Difrátogramas de raios X do RG e RG-CAL.

4. Pirólise Catalítica

A análise dos compostos obtidos na pirólise rápida do PE/EVOH (Figura 10) evidencia diferenças marcantes entre os processos não-catalítico e catalítico. No processo térmico, observa-se o predomínio de alcenos (acima de 50%), acompanhados por menores proporções de alcinos e alcanos. Esse perfil está associado à degradação das cadeias poliméricas por cisão β , típica das poliolefinas, que favorece a formação de hidrocarbonetos insaturados (LEE et al., 2021). Contudo, também ocorre geração expressiva de compostos oxigenados (~18%), oriundos principalmente da degradação da camada de EVOH, o que compromete a estabilidade e a qualidade do óleo de pirólise.

Quando o catalisador é introduzido, observa-se uma modificação significativa na distribuição dos produtos. A quantidade de compostos oxigenados cai para valores residuais (<5%), enquanto os hidrocarbonetos alifáticos cíclicos passam a ser predominantes (~40%). Esse resultado demonstra que o catalisador favorece reações secundárias de ciclização, além de atuar na desoxigenação dos vapores, resultando em um combustível de maior qualidade (ZHANG et al., 2023; DUMINICO et al., 2022).

Figura 10. Classificação dos compostos identificados. Nos produtos voláteis condensáveis após pirólise rápido PE/EVOH.

A seletividade também se altera de forma importante (Figura 11). Na não catalítica, a produção se concentra em frações mais pesadas, como diesel (C8–C24) e bunker (C10–C26), que ultrapassam 85% do total. Já na rota catalítica, há maior conversão para hidrocarbonetos de cadeia média, especialmente na faixa de querosene (C9–C17), que atinge aproximadamente 65%. Além disso, nota-se um leve aumento na fração correspondente à gasolina (C5–C12), evidenciando que o catalisador contribui não apenas para a ciclização, mas também para o craqueamento seletivo de moléculas maiores em produtos mais leves e de maior interesse energético (SHARYPOV et al., 2021).

Figura 11. Classificação dos compostos identificados nos produtos voláteis condensáveis após pirólise rápido PE/EVOH.

Em síntese, os resultados confirmam que a pirólise catalítica utilizando resíduo de gesso como catalisador é mais eficaz na conversão do PE/EVOH em um combustível líquido de maior valor agregado. A redução drástica de oxigenados e o aumento da seletividade para querosene e diesel demonstram que o processo gera produtos mais estáveis e com propriedades próximas às dos derivados fósseis, reforçando sua relevância como alternativa para a valorização de plásticos multicamadas dentro do conceito de economia circular.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a pirólise de filmes multicamadas PE/EVOH é uma alternativa promissora para a valorização energética de plásticos de difícil reciclagem. A caracterização do material confirmou elevado teor de voláteis e bom poder calorífico, características que favorecem sua conversão térmica. O uso do resíduo de gesso calcinado como catalisador mostrou-se eficiente, promovendo modificações relevantes na distribuição dos produtos voláteis. Comparado à não catalítica, o processo catalítico reduziu significativamente a formação de compostos oxigenados provenientes da degradação do EVOH e aumentou a seletividade para frações na faixa do querosene e da gasolina. Esses resultados indicam que o catalisador não apenas favorece reações de craqueamento e ciclização, mas também contribui para a obtenção de um óleo de pirólise com maior estabilidade e valor energético.

Além disso, a caracterização do resíduo de gesso evidenciou que o tratamento térmico gera modificações estruturais e superficiais (aumento da disponibilidade de sítios ativos e reorganização cristalina), que explicam sua atividade catalítica durante a pirólise. Assim, a utilização do resíduo da construção civil como catalisador representa não apenas uma estratégia sustentável para a destinação desse material, mas também uma alternativa viável para a reciclagem energética de plásticos complexos. De maneira geral, os resultados obtidos reforçam o potencial da pirólise catalítica como rota tecnológica de valorização de filmes multicamadas, alinhada aos princípios da economia circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7, 9 e 12), contribuindo para a geração de energia a partir de resíduos e para a redução do impacto ambiental associado ao descarte de plásticos.

Referências

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2023. São Paulo: ABRELPE, 2023.

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES. Design of recyclable multilayer polymer films. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c16994>.

AHMED, Nadia. Utilizing plastic waste in the building and construction industry: A pathway towards the circular economy. Construction and Building Materials, v. 383, p. 131311, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131311>.

ALVES, T. C. et al. Sobreposição da degradação do EVOH e do PE em filmes multicamadas durante a pirólise. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025. (no prelo).

ANTAR, K.; JEMAL, M. A thermogravimetric study into the effects of additives and water vapor on the reduction of gypsum and Tunisian phosphogypsum with graphite or coke in a nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 132, n. 1, p. 113-125, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6871-6>.

COATINGS. Recyclability challenges of multilayer packaging films. *Coatings*, v. 14, n. 9, p. 1086, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings14091086>.

DUMINICO, P. et al. Catalytic pyrolysis of polyethylene waste with calcined natural dolomite: Influence of catalyst preparation and process parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 164, p. 105538, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105538>.

HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management -- A state of art review. *Waste Management*, v. 106, p. 79-92, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.038>.

KREJSOVÁ, J.; KREJSA, J.; KREJSOVÁ, S.; KREJSOVÁ, M.; KREJSOVÁ, J. New insight into the phase changes of gypsum. *Materials and Structures*, v. 57, n. 1, p. 1–15, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-024-02404-z>. Acesso em: 29 ago. 2025.

LEE, H.; PARK, S.; KIM, H. Thermal decomposition behavior and kinetics of polyethylene during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 155, p. 105023, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105023>.

MIURA, M. et al. Catalytic pyrolysis of polyolefins into hydrocarbons using spent FCC catalyst with a focus on kinetic analysis. *Fuel Processing Technology*, v. 213, p. 106667, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106667>.

PAPPA, A.; BOUKOUVALAS, C.; MAGOULAS, K. Compatibilization strategies for PE/EVOH blends: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 328, p. 129532, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129532>.

PERIASAMY, A.; RAJENDRAN, V.; KUMAR, P. S.; RAVINDRAN, V. Spectral studies of sodium sulfate, potassium sulfate, sodium bisulfate, and potassium bisulfate. *Rasayan Journal of Chemistry*, v. 2, n. 4, p. 34–39, 2010.

PRASAD, P. S. R. et al. Direct formation of the γ -CaSO₄ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. *American Mineralogist*, v. 90, p. 672-678, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am.2005.1700>.

SCIENCE ADVANCES. Recycling of multilayer plastic packaging: challenges and opportunities. *Science Advances*, v. 6, n. 43, eaba7599, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba7599>.

SHARYPOV, V. I. et al. Catalytic pyrolysis of polyolefin mixtures over CaO-based catalysts: Influence of catalyst structure on product distribution and composition.

Molecular Catalysis, v. 515, p. 111925, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111925>.

STANISAVLJEVIĆ, I. et al. Rendimentos residuais inferiores a 0,1 % para poliolefinas. Waste Management, 2024. (aceito para publicação).

VAN TILBURG, X.; PFAFF, M.; ISERMANN, F. Recycling of multi-material flexible packaging: Current trends and future perspectives. Packaging Technology and Science, v. 34, n. 11, p. 669-685, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pts.2598>.

WU, Y. et al. Thermal decomposition of gypsum and kinetic analysis with isoconversional methods. Construction and Building Materials, v. 262, p. 120037, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120037>.

ZHANG, Y. et al. Cement waste as catalytic material: Structural analysis and applications in plastic pyrolysis. Applied Catalysis B: Environmental, v. 339, p. 123091, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123091>.

Anexos



figura 1



figura 2



figura 3



figura 4



figura 5



figura 6



figura 7



figura 8



figura 9



figura 10



figura 11



tabela 1

CÓDIGO: ET1484

AUTOR: ANA BEATRIZ ALBUQUERQUE SILVA

COAUTOR: ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO

COAUTOR: PEDRO FILIPE ALVES CHAVES DE QUEIROZ

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Produção de Bioquerosene de Aviação via Processo Alcohol-to-Jet a partir de n-Butanol Utilizando H-ZSM-5 Ativado Mecanoquimicamente

Resumo

Este trabalho relata o estudo da produção de hidrocarbonetos renováveis para a produção de bioquerosene de aviação a partir do processo de conversão nas seguintes etapas: desidratação, oligomerização e hidrogenação, também conhecido por Alcohol-to-Jet (ATJ) utilizando como biomassa o álcool n-Butanol e a zeólita H-ZSM-5 com ativação mecanoquímica. A mecanoquímica tem como objetivo a criação de poros secundários por meio de forças mecânicas sem solvente ou calor. O mesmo foi caracterizado por técnicas de DRX, FTIR, MEV e TGA/DTG. Os ensaios catalíticos de desidratação, oligomerização e hidrogenação, foram realizados em um reator de forno PVT sob condições de 280 °C em pressão autógena por 4 horas e mais 1 hora com mais 20 bar de hidrogênio para realizar a hidrogenação. Para verificar a influência do catalisador no processo de conversão, foram realizados ensaios com cinco porcentagens diferentes de catalisador, sendo eles 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15%. A análise dos produtos obtidos foram realizadas em um cromatógrafo a gás com espectroscopia de massa e em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. Os ensaios mostraram que as etapas de desidratação e oligomerização dependem diretamente da concentração do catalisador no meio reacional. Ao aumentar a concentração, a desidratação e oligomerização se tornam mais eficientes com seletividade de aromáticos e alcanos com faixa carbônica ideal para bioquerosene de aviação.

Palavras-chave: n-Butanol; Ativação mecanoquímica; Bioquerosene de Aviação (SAF); ATJ;

TITLE: Production of Aviation Bio-kerosene via the Alcohol-to-Jet Process from n-Butanol Using Mechanochemically Activated H-ZSM-5

Abstract

This work reports the study of renewable hydrocarbon production for the synthesis of aviation bio-kerosene through the Alcohol-to-Jet (ATJ) conversion process (dehydration, oligomerization, and hydrogenation), using n-butanol as the biomass feedstock and mechanochemically activated H-ZSM-5 zeolite as the catalyst. The mechanochemical activation aims to create secondary pores by mechanical forces without the use of solvent or heat. The catalyst was characterized by XRD, FTIR, SEM, and TGA/DTG techniques. Catalytic tests of dehydration, oligomerization, and hydrogenation were carried out in a PVT furnace reactor under conditions of 280 °C at autogenous pressure for 4 hours, followed by an additional 1 hour under 20 bar of hydrogen to perform the hydrogenation step. To evaluate the influence of catalyst concentration on the conversion process, tests were conducted with five different catalyst loadings: 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, and 15%. The analysis of the obtained products was performed using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the dehydration and oligomerization steps are directly dependent on the catalyst concentration in the reaction medium. With increasing catalyst content, dehydration and oligomerization became more efficient, with selectivity toward aromatics and alkanes in the carbon range suitable for aviation bio-kerosene.

Keywords: n-Butanol; Mechanochemical Activation; Sustainable Aviation Fuel; ATJ.

Introdução

Em 2023, o setor de aviação foi responsável por 2,5% das emissões globais de CO₂ relacionadas à energia, alcançando quase 950 milhões de toneladas — mais de 90% dos níveis pré-pandemia (LOMBARDO, 2025). Foram então estabelecidas metas para o setor: aumento da eficiência no uso de CO₂, crescimento neutro em carbono a partir de 2020 e redução de 50% das emissões até 2050, em relação a 2005 (CAPAZ et al., 2021).

O Brasil se destaca como potência regional em biocombustíveis, exercendo liderança política e logística na América Latina (ESCALANTE et al., 2022). Essa posição é sustentada pela disponibilidade de recursos energéticos, condições climáticas favoráveis e vastas áreas agricultáveis. O país conta com diversas matérias-primas para combustíveis sustentáveis, como biomassa lignocelulósica, culturas sacarinas, amiláceas e óleos vegetais, viabilizando diferentes rotas tecnológicas, inclusive a Alcohol-to-Jet (ATJ) (SOUSA, 2023). Além da abundância de recursos, o Brasil dispõe de capacidade tecnológica e estrutura institucional sólida, posicionando-se como potencial líder global na produção de combustíveis sustentáveis para a aviação, contribuindo para a redução das emissões do setor.

O bioquerosene de aviação é formado por hidrocarbonetos entre C₈ e C₁₆, semelhantes aos do combustível fóssil. Entre as rotas de produção, a ATJ é uma das mais relevantes devido à ampla variedade de biomassas e álcoois que podem ser convertidos em

combustível, além da alta disponibilidade de álcoois que favorece a logística (CONTRERAS-ZARAZÚA et al., 2023). Esse processo utiliza álcoois como metanol, etanol, butanol e álcoois graxos de cadeia longa, produzidos a partir de amido, açúcares e biomassas lignocelulósicas (ROMERO-IZQUIERDO et al., 2021). Ele envolve três etapas principais: desidratação, oligomerização e hidrogenação, seguidas da separação dos hidrocarbonetos.

O uso de catalisadores ácidos, como a zeólita H-ZSM-5, tem mostrado eficácia na conversão de álcoois em hidrocarbonetos de cadeia longa (KADJA et al., 2020). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com microporos (<2 nm), alta área superficial, estabilidade química e térmica, seletividade molecular e acidez ajustável, características que favorecem a oligomerização de olefinas. Contudo, sua estrutura microporosa dificulta o acesso de moléculas volumosas aos sítios ativos, provocando deposição na superfície e desativação do catalisador. Para superar essa limitação, surgem as zeólitas hierárquicas, que apresentam mesoporos (2–50 nm) ou macroporos (>50 nm), permitindo maior acessibilidade e seletividade (OLIVEIRA et al., 2023).

A geração de mesoporos pode ocorrer pela via hidrotérmica, que utiliza solventes tóxicos e longos tempos de reação. Em alternativa, a mecanoquímica emprega forças mecânicas, como compressão, moagem de bolas e cisalhamento, para acumular energia e promover reações sem necessidade de solventes ou calor, reduzindo tempo de síntese e impactos ambientais (KADJA et al., 2019).

Assim, este trabalho tem como objetivo a produção de hidrocarbonetos avançados sustentáveis na faixa do bioquerosene de aviação, utilizando a rota ATJ para converter n-butanol com zeólita ZSM-5 protonada e com porosidade hierárquica obtida por moagem de bolas.

Metodologia

2. Métodos

2.1 Ativação mecanoquímica do catalisador

A síntese mecanoquímica do M-HZSM-5 ilustrada na Figura 1 foi realizada utilizando o moinho de bolas Ultra Turrax Tube Drive UTDD IKA Workstation, para realizar a homogeneização dos moldes orgânicos e o catalisador. Para a formação da zeólita hierárquica, foram utilizados o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), o brometo de tetrapropilamônio (TPABr) e o NH₄ZSM-5 razão Si/Al = 23 nas proporções de 10% de direcionador em relação ao catalisador NH₄ZSM-5. Dessa forma, foram adicionados ao copo do moinho 0,1 g de CTMABr, 0,1 g de TPABr e 1,0 g de NH₄ZSM-5 e em seguida, 15 bolas de aço inox de acordo com o teste de otimização realizado na literatura. Não é utilizado nenhum solvente durante a síntese. Após realizar a moagem, é realizada uma filtragem a vácuo e secagem em uma estufa na temperatura a 80 °C. A calcinação foi realizada em uma mufla com atmosfera de N₂ por 1 hora e em seguida por mais 4 horas utilizando ar sintético na temperatura de 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.2 Processo Alcohol-to-jet (ATJ)

Os experimentos do processo de ATJ foram realizados em um reator de alta pressão modelo A1425, fabricado pela empresa AmAr Equipment Pvt. As reações foram realizadas utilizando o álcool n-butanol em conjunto com o catalisador M-HZSM-5 como ilustrado na Figura 2. As proporções utilizadas de catalisador foram de 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15% para 70 mL de álcool, nas condições de 280 °C de temperatura sob pressão autógena por 4 horas com agitação de 400 rpm a fim de realizar a oligomerização. Após as 4 horas de reação, a temperatura foi diminuída para 150 °C e adicionou-se 20 bar de Hidrogênio (H₂) e permaneceu em agitação por mais 1 hora para realizar a hidrogenação das olefinas de cadeia longa. Após a reação, os produtos foram filtrados para poder separar a parte líquida do catalisador. O produto líquido foi submetido a uma destilação na temperatura de 80 °C visando refinar a mistura.

2.3 Caracterização dos materiais

2.3.1 Difração de Raio-X - DRX

Foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) da amostra M-HZSM-5 em um equipamento Bruker D2Phaser, equipado com detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), utilizando filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. As medidas foram feitas na faixa de 2 θ entre 3° e 50°, no LABPEMOL/UFRN – Laboratório de Peneiras Moleculares. A partir dos difratogramas, foi determinado o tamanho do cristalito, d(hkl), pela equação de Scherrer. Também foi calculada a cristalinidade relativa (RC, %) da zeólita ZSM-5 ativada mecanicamente, tendo como referência a ZSM-5 comercial. Para isso, utilizaram-se os índices de Muller [(101), (200), (501), (151) e (133)], correspondentes aos 58 picos principais, cuja soma das intensidades forneceu os índices cristalinos.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador M-HZSM-5 teve como finalidade a avaliação da morfologia do material, o tamanho das partículas e a homogeneidade. Foi analisada em um equipamento da marca Tescan Mira 4 com as especificações speed: 2, WD: 8.14 mm, energy: 5KeV, Det: SE e Scan Mode: Resolution. As amostras foram dispersas em fita de carbono para análises em alto vácuo ao MEV, e foram cobertas com filme de ouro utilizando vaporizador Denton Vacuum modelo Desk V, voltagem de 30 por 60 segundos. A amostra foi submetida a um processo de preparação antes da análise com Ouro, pois ela precisa ser condutora para evitar o acúmulo de cargas negativas.

2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na amostra M-HZSM-5 com o propósito de identificar as faixas distintivas dos grupos funcionais presentes nos materiais microporosos zeolíticos sintetizados. Também foi utilizada para analisar os produtos obtidos após o processo ATJ. As análises foram conduzidas utilizando um espectrômetro da marca Thermoscientific, modelo Nicolet Summit,

abrangendo uma faixa de frequência de 4000 a 600/400 cm^{-1} . (ATR/Transmissão), com 32/64 (ATR/Transmissão/) número de scans e uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.4 Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada - TGA/DTG

A análise termogravimétrica da amostra M-HZSM-5 tem como objetivo analisar a estabilidade térmica do catalisador e foi realizada utilizando uma termobalança com forno vertical TGA-60 da marca Shimadzu. Para realizar a análise, foi acomodado em um cadinho de alumina aproximadamente 10 mg da amostra sob as seguintes condições: faixa de temperatura de 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e vazão de gás N_2 de 100 ml/min .

2.4 Caracterização do produto obtido

2.4.1 Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de massas - CG-MS

Os produtos resultantes dos testes catalíticos de desidratação, oligomerização e hidrogenação foram submetidos à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com a finalidade de avaliar a eficiência de desidratação dos testes catalíticos, identificar e quantificar as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos, e quantificar os compostos com área maior que 1%. As amostras foram submetidas à análise por cromatografia a gás acoplada a um Espectrômetro de Massas, modelo ISQ da Thermo Scientific. O espectrômetro de massas operou no modo de ionização por elétrons (EI) a 70 eV. Os compostos foram identificados pelos espectros de massas obtidos de cada pico cromatográfico através da comparação com os existentes na biblioteca do CG-MS, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (Version 2.0). A quantificação foi obtida através da normalização das áreas dos compostos e expressos em percentual de área (%).

Resultados e Discussões

3. Resultados e Discussão

3.1 Catalisador M-HZSM-5

A Figura 3 apresenta o difratograma do catalisador comercial e do material que passou pela ativação mecanoquímica, evidenciando um padrão bem definido da estrutura MFI entre 7-9 $^{\circ}$ e 22-24,5 $^{\circ}$ em todos os difratogramas. Não ocorreu amorfização da estrutura durante a ativação, visto que os picos mantiveram as mesmas características da ZSM-5 comercial. A ativação resultou em redução da cristalinidade relativa para 76% e diminuição do tamanho do cristalino em apenas 2%. Geralmente, a queda da cristalinidade está associada ao aumento no tamanho dos mesoporos, enquanto a redução do cristalito relaciona-se a uma reestruturação após moagem (KUZNETSOV, MALYAVIN, e DEMENT'EV. 2025; LIMA et al. ,2024).

A Figura 4 apresenta a estrutura morfológica da HZSM-5 comercial e do M-HZSM-5. Podemos observar que a moagem de bolas reduziu o tamanho dos cristais aglomerados da HZSM-5 para aglomerados menores, retangulares e com espaços desordenados. Kosanović et al. (1995) observaram pelas imagens geradas pelo MEV pós moagem que houve a fragmentação e amorfização parcial das partículas, associadas à perda de definição cristalina. Entretanto, estudos mais recentes, apoiados por avanços tecnológicos, indicam que esses efeitos foram atenuados, restringindo-se principalmente a uma reestruturação superficial, ao surgimento de defeitos e à formação de aglomerados (RAINER et al., 2021). Essa formação de aglomerados menores contribui para a redução da cristalinidade e altera parâmetros texturais (LIMA et al. 2024).

A análise termogravimétrica na Figura 5 apresenta o comportamento do M-HZSM-5 antes da calcinação, com duas perdas associadas à água superficial com intensidades máximas entre 40 °C a 75 °C. Na temperatura de 120 °C, está relacionada com a água fracamente fisissorvida na superfície do catalisador (SOUSA, 2023). A maior perda de massa é apresentada na temperatura de 322 °C onde os direcionadores orgânicos estão sendo removidos simultaneamente, enquanto que em 380 °C os templates estão mais aderidos na superfície e nos poros do catalisador. Já em 464 °C, a perda de massa está relacionada à remoção de templates fortemente adsorvidos nos poros responsáveis pelo alargamento dos microporos e meso-macroporos. (YANG et al., 2019). A partir desses pontos, observam-se ruídos relacionados ao equipamento utilizado, persistindo até a temperatura de 900 °C.

As bandas de absorção no infravermelho do ZSM-5 são detectadas na amostra M-HZSM-5 e na HZSM-5 comercial em cerca de 450, 550, 800, 1160 e 1225 cm como mostrado na Figura 6. A banda próxima de 550 cm⁻¹ é atribuída a um modo sensível à estrutura, relacionado aos anéis duplos de cinco membros (D5R) acoplados ao longo dos eixos a, b e c da rede MFI totalmente periódica ou em regiões de convergência de canais (YU et al. 2020). Já a vibração tetraédrica interna de SiO₄ e AlO₄ (TO, T = Si ou Al) aparece em aproximadamente 440 cm⁻¹, apresentando no M-HZSM-5 um leve deslocamento para maior energia. Esse comportamento, associado ao aumento de intensidade dessa e de outras bandas, está ligado ao alargamento dos poros e à maior quantidade de microporos resultante da ativação mecanoquímica (FARAH et al., 2023). O estiramento simétrico da ligação externa é atribuído à banda em 780 cm⁻¹, enquanto a vibração de estiramento assimétrico da ligação interna Si–O–T corresponde à banda próxima de 1060 cm⁻¹. A presença de estruturas com quatro cadeias de anéis de cinco membros, orientados em torno de um eixo de parafuso duplo típico da ZSM-5, origina a vibração de estiramento assimétrico externo observada em 1225 cm⁻¹ (YU et al., 2020).

3.2 Análise dos produtos do processo Alcohol-to-Jet

Na espectroscopia do infravermelho mostrada na Figura 10 mostra as bandas de absorção dos produtos do processo ATJ comparando com a matéria-prima inicial, o n-butanol. Na banda de estiramento visualmente mais larga no comprimento 3315 cm⁻¹ e a banda 1070 cm⁻¹ que aparece apenas no n-butanol, estão relacionadas à ligação O–H e o estiramento C–O respectivamente, que são características presentes em álcoois (HSIAO et al., 2025). A ausência da banda de estiramento C–O em 1070 cm⁻¹ e da banda de estiramento 3315 cm⁻¹ comprovam a conversão do álcool na etapa de desidratação em hidrocarbonetos. A banda de 1378 cm⁻¹ reflete grupos metila

provenientes tanto do n-butanol quanto do aumento de terminais CH₃ após oligomerização. No comprimento 1461 cm⁻¹ há a deformação do tipo tesoura de CH₂ comum em alcanos e cadeias mais longas, indicando a presença de alcanos, alcenos e aromáticos (PALLA et al. 2023). Em 2871-2931 cm⁻¹ há o estiramento C-H na configuração sp³ no n-butanol e intensifica nos demais produtos. O ganho relativo de intensidade nessa região é compatível com o aumento de fração parafínica após oligomerização + hidrogenação. Por fim, a banda em 698 cm⁻¹, junto com marcas aromáticas (1600–1500 cm⁻¹ e 3030 cm⁻¹, quando visíveis), indica formação de aromáticos (mono-substituídos), coerente com ciclização/aromatização em meio ácido (LOPES and FASCIO, 2004).

A conversão do n-butanol foi analisada através da variação da concentração do catalisador em cada ensaio, e a partir do resultado de cromatogramas gerados para cada análise, foi realizado o cálculo de conversão e seletividade das reações. Para os ensaios A5 (5%), A75 (7,5%), A10 (10%), A125 (12,5%) e A15 (15%) a conversão do álcool butílico gerou compostos ramificados, olefinas na faixa de C8-C13, compostos oxigenados e aromáticos na faixa de C8-C15. Não foram identificados compostos abaixo de C7 e acima de C16. Em geral, as reações de desidratação, oligomerização e hidrogenação demonstraram uma conversão completa do álcool butílico. Os produtos resultantes pertencem à classe de oxigenados como ésteres, ácidos e álcoois, juntamente com olefinas ramificadas e compostos aromáticos como na Figura 7.

Na Figura 8 podemos analisar os produtos subdivididos em %Alcenos (Olefinas), %Alcanos (Parafinas), %Aromáticos e %Outros (álcoois, ésteres e ácidos) de acordo com a seletividade resultante de cada ensaio catalítico. Podemos observar que nos primeiros ensaios com menor quantidade de catalisador, há grandes quantidades de alcenos e a medida que a quantidade de catalisador aumenta, há presença de alcanos e aromáticos nos produtos. Isso se deve ao catalisador do tipo zeólita HZSM-5 que é altamente empregada em processos de conversão de oxigenados e hidrocarbonetos leves em compostos aromáticos devido à sua estrutura do tipo MFI, que promove seletividade por efeito de forma (shape-selectivity) e à presença de sítios ácidos de Brønsted (LI et al., 2021). Dessa forma, a seletividade do M-HZSM-5 depende tanto da sua acidez e confinamento estrutural quanto da natureza da matéria-prima, que pode favorecer um mecanismo de pool ou Diels-Alder para a produção de aromáticos (VICENTE et al., 2024). Nesse trabalho, como a matéria-prima é o n-butanol, ele segue a rota de desidratação para formação de olefinas e em seguida, oligomerização para a formação de aromáticos e compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) por meio do mecanismo pool de hidrocarbonetos.

A partir do ensaio A10, começa a surgir nos produtos a presença de aromáticos como podemos observar na Figura 9, onde há uma comparação de aromáticos e não aromáticos (alcanos, olefinas, álcoois, ésteres e ácidos). Isso acontece pois a presença de uma maior concentração de catalisador proporcionou um número maior de sítios ativos e uma área porosa e superficial expandida contribuindo para a não-obstrução da superfície e favorecendo as reações de isomerização e oligomerização (SOUSA, 2023). Uma característica da zeólita HZSM-5 é o efeito sinérgico que acontece nos poros juntamente com presença de sítios de Brønsted que promovem reações de craqueamento e aromatização (DÍAS et al., 2021). A formação desses compostos aromáticos resulta de uma interação dos compostos intermediários nos sítios ácidos, e envolve a adsorção e

dessorção de alcenos em diversos sítios ácidos. Diante disso, isso sugere que a aromatização não ocorre em um único sítio ácido e portanto, o aumento na quantidade de sítios ácidos fortes promoveu a atividade de aromatização de alcenos (SILVA et al. 2020).

Por fim, todos os ensaios demonstraram uma alta seletividade para a faixa de querosene para aviação (C8-C16) porém, os melhores resultados foram a partir do ensaio A10 onde apresentaram uma seletividade maior em hidrocarbonetos e alcanos. Os ensaios A5 e A75 obtiveram apenas olefinas e oxigenados como produtos e devido a insaturação e instabilidade dos alcenos, eles não são viáveis para a utilização para combustíveis de aviação (GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2024).

Conclusão

Neste estudo, realizou-se a conversão do álcool n-Butanol utilizando a rota “Alcohol-to-Jet”, com o objetivo de produzir hidrocarbonetos avançados na faixa do bioquerosene de aviação utilizando a zeólita do tipo HZSM-5 com ativação mecanoquímica. O catalisador M-HZSM-5 demonstrou ser eficaz, como evidenciado pelas suas propriedades estruturais modificadas, composição da rede cristalina, morfologia e estabilidade térmica, quando comparadas com resultados na literatura. No que diz respeito à caracterização das propriedades físico-químicas, a difração de raio x identificou que após a ativação houve uma redução da cristalinidade, evidenciando o aumento do tamanho de mesoporos, enquanto a redução do cristalito relaciona-se com a reestruturação após a moagem. Analisando o MEV e comparando o M-HZSM-5 com o zeólita comercial, podemos observar que a moagem de bolas reduziu o tamanho dos cristais aglomerados da HZSM-5 para aglomerados menores, retangulares e com espaços desordenados.

Em relação aos produtos obtidos, analisamos o comportamento da conversão do n-Butanol com base em padrões estabelecidos para desidratação, oligomerização e hidrogenação, visando em obter hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação. O parâmetro utilizado foi verificar o perfil de conversão em relação à concentração de catalisadores utilizados no meio reacional. Ficou evidente que a concentração do material catalítico desempenha um papel fundamental nas reações de desidratação, oligomerização e hidrogenação para a formação de hidrocarbonetos. Nos ensaios com a maior proporção de massa catalítica (A10, A125 e A15), observou-se uma tendência em que as reações de oligomerização e hidrogenação exibiram maior seletividade na formação de compostos aromáticos com cadeias carbônicas entre C8-C16. Por outro lado, ensaios com menor proporção de massa catalítica (A5 e A75) se mostraram seletivos apenas na obtenção de olefinas alifáticas ramificadas, com cadeia carbônica na faixa do bioquerosene de aviação.

Referências

CAPAZ, R. S. et al. Mitigating carbon emissions through sustainable aviation fuels: costs and potential. *Biofuels, bioproducts & biorefining : Biofpr*, v. 15, n. 2, p. 502–524, 2021.

CONTRERAS-ZARAZÚA, G. et al. Process intensification in bio-jet fuel production: Design and control of a catalytic reactive distillation column for oligomerization. *Genie des procedes [Chemical engineering and processing]*, v. 193, n. 109548, p. 109548, 2023.

DÍAZ, M. et al. Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene. *Applied catalysis. B, Environmental*, v. 291, n. 120076, p. 120076, 2021.

ESCALANTE, E. S. R. et al. Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 153, n. 111716, p. 111716, 2022.

FARAH, E. et al. Controlling the activity and selectivity of HZSM-5 catalysts in the conversion of biomass-derived oxygenates using hierarchical structures: The effect of crystalline size and intracrystalline pore dimensions on olefins selectivity and catalyst deactivation. *Topics in catalysis*, v. 66, n. 17–18, p. 1310–1328, 2023.

GARCÍA-HERNÁNDEZ, A. E. et al. Sustainable aviation fuel from Butanol: A Study in optimizing Economic and Environmental impact through process intensification. *Genie des procedes [Chemical engineering and processing]*, v. 200, n. 109769, p. 109769, 2024.

HSIAO, Kuang-Yuan et al. Identification of hydroxyl and polysiloxane compounds via infrared absorption spectroscopy with targeted noise analysis. *Polymers*, v. 17, n. 11, 2025.

KADJA, G. T. M. et al. Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites. *Microporous and mesoporous materials: the official journal of the International Zeolite Association*, v. 308, n. 110550, p. 110550, 2020.

KOSANOVIĆ, C. et al. Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling. *Zeolites*, v. 15, n. 1, p. 51–57, 1995.

KUZNETSOV, P.; MALYAVIN, V.; DEMENT'EV, K. Insights into ball milling for the production of highly active zeolites for catalytic cracking of VGO. *Catalysts (Basel, Switzerland)*, v. 15, n. 6, p. 596, 2025.

LI, T. et al. Aromatics production via methanol-mediated transformation routes. *ACS catalysis*, v. 11, n. 13, p. 7780–7819, 2021.

LIMA, D. S. D. et al. Impacts of ball-milling on ZSM-5 zeolite properties and its catalytic activity in the two-phase glycerol ketalization with acetone. *Catalysis today*, v. 441, n. 114842, p. 114842, 2024.

LOMBARDO, Teo. IEA. Energy Sistem. Aviation. 2025. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/transport/aviation>. Acesso em: 29 jul. 2025.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Quimica nova*, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

OLIVEIRA, Daniele S. et al. Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: Advantages and applications. *Catalysts (Basel, Switzerland)*, v. 13, n. 2, p. 316, 2023.

PALLA, Venkata Chandra Sekhar et al. One-step conversion of n-butanol to aromatics-free gasoline over the HZSM-5 catalyst: Effect of pressure, catalyst deactivation, and fuel properties as a gasoline. *ACS omega*, v. 8, n. 46, p. 43739–43750, 2023.

RAINER, D. N.; MORRIS, R. E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)*, v. 50, n. 26, p. 8995–9009, 2021.

ROMERO-IZQUIERDO, A. G. et al. Intensification of the alcohol-to-jet process to produce renewable aviation fuel. *Genie des procedes [Chemical engineering and processing]*, v. 160, n. 108270, p. 108270, 2021.

ROTH, W. J. et al. Top-down engineering of zeolite porosity. *Chemical Society reviews*, v. 54, n. 16, p. 7484–7560, 2025.

SILVA, A. F. et al. Optimization of continuous-flow heterogeneous catalytic oligomerization of 1-butene by design of experiments and response surface methodology. *Fuel (London, England)*, v. 259, n. 116256, p. 116256, 2020.

SOUSA, J. N. B. DE et al. BIOQAV MÉTODO ALCOHOL TO JET PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO. In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis de Aviação*. [s.l.]: Editora Científica Digital, 2023. p. 135–137.

SOUSA, Jessica Nicole Barros de. HIDROCARBONETOS AVANÇADOS PARA A AVIAÇÃO A PARTIR DA ROTA ALCOHOL-TO-JET COM EMPREGO DA ZEÓLITA ZSM-5. 2023. 83 f. TCC (Graduação) - Curso de Química do Petróleo, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - Rio Grande do Norte, 2023.

VICENTE, H. et al. Dual-cycle-based lumped kinetic model for methanol-to-aromatics (MTA) reaction over H-ZSM-5 zeolites of different Si/Al ratio. *Fuel (London, England)*, v. 361, n. 130704, p. 130704, 2024.

YANG, X. et al. Solvent-free preparation of hierarchical 4A zeolite monoliths: Role of experimental conditions. *Journal of crystal growth*, v. 528, n. 125286, p. 125286, 2019.

YU, H. et al. Synthesis of micro–mesoporous ZSM-5 zeolite with microcrystalline cellulose as co-template and catalytic cracking of polyolefin plastics. RSC advances, v. 10, n. 37, p. 22126–22136, 2020.

Anexos



Figura 1 - Metodologia da ativação mecanoquímica para formação do M-HZSM-5.



Figura 2 - Metodologia do processo Alcohol-to-Jet.



Figura 3 - Difratoograma do material ativado mecanoquimicamente (M-HZSM-5) e catalisador comercial (HZSM-5).



Figura 4 - MEV da HZSM-5 comercial e do M-HZSM-5.



Figura 5 - Análise termogravimétrica do comportamento do M-HZSM-5 não calcinado.



Figura 6- Espectroscopia do infravermelho comparando a HZSM-5 e o M-HZSM-5.



Figura 7 - % Seletividade em relação a quantidade de Hidrocarbonetos e Oxigenados em cada ensaio.



Figura 8- %Seletividade em relação a %Alcenos, %Alcanos, %Aromáticos e %Outros.



Figura 9- %Seletividade em relação a quantidade de Aromáticos e Não aromáticos.



Figura 10- Espectroscopia do infravermelho dos produtos após processo de Alcohol-to-Jet comprando com o n-butanol.

CÓDIGO: ET1485

AUTOR: THEOGYNA RAYURE RODRIGUES TEIXEIRA DA COSTA

COAUTOR: MARCOS ANTÔNIO DO NASCIMENTO JÚNIOR

COAUTOR: ANTÔNIO MARCELO SILVA LOPES

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Síntese e avaliação de catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ obtidos pelo método Pechini para conversão de glicerol em acroleína a partir de glicerina bidestilada e loira.

Resumo

A valorização do glicerol, subproduto majoritário da produção de biodiesel, representa uma alternativa promissora para o desenvolvimento de rotas químicas sustentáveis. Neste trabalho, investigou-se a desidratação catalítica do glicerol em acroleína utilizando catalisadores à base de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ sintetizados pelo método Pechini. O estudo comparou o uso de glicerina bidestilada e loira, destacando o impacto das impurezas presentes nesta última na estabilidade catalítica. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, BET, e avaliados em reator de leito fixo a 250 °C. Os resultados indicaram que o Nb_2O_5 puro apresentou alta atividade inicial, mas rápida desativação por formação de coque. Já os catalisadores suportados, especialmente o NS-20%, mostraram maior seletividade e estabilidade, com desempenho superior mesmo na presença de contaminantes da glicerina loira. Assim, a incorporação de Nb_2O_5 à sílica favorece a dispersão da fase ativa e a resistência à desativação, evidenciando seu potencial para aplicação industrial em processos de valorização do glicerol.

Palavras-chave: Glicerol. Acroleína. Nióbio. Sílica. Catálise Heterogênea.

TITLE: Synthesis and evaluation of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ catalysts via Pechini method for glycerol conversion to acrolein using refined and crude glycerin.

Abstract

The valorization of glycerol, the main by-product of biodiesel production, represents a promising alternative for the development of sustainable chemical routes. In this work, the catalytic dehydration of glycerol to acrolein was investigated using Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ catalysts synthesized via the Pechini method. The study compared refined

glycerin and crude glycerin, emphasizing the effect of impurities in the latter on catalytic stability. The materials were characterized by XRD, SEM, BET, and tested in a fixed-bed reactor at 250 °C. Results showed that pure Nb₂O₅ exhibited high initial activity but rapid deactivation due to coke formation. Supported catalysts, especially NS-20%, displayed superior stability and selectivity, maintaining performance even in the presence of crude glycerin contaminants. Therefore, the incorporation of Nb₂O₅ into silica enhances active phase dispersion and resistance to deactivation, highlighting its industrial potential in glycerol valorization processes.

Keywords: Glycerol. Acrolein. Niobia. Silica. Heterogeneous catalysis.

Introdução

O aumento da demanda por alternativas energéticas mais limpas e renováveis tem impulsionado a expansão da produção de biocombustíveis, como o biodiesel, setor no qual o Brasil ocupa posição de destaque mundial. Entretanto, o processo de transesterificação gera cerca de 10% em massa de glicerol como subproduto, resultando em excedente no mercado [9,14]. Grande parte é comercializada como glicerina loira (80–90% de pureza), utilizada em aplicações de baixo valor agregado, como combustão e ração animal [9,17,19,30]. Esse cenário evidencia a necessidade de valorização do coproduto.

Entre as rotas estudadas, a síntese de acroleína é promissora, pois esse intermediário é base para ácido acrílico, polímeros e insumos agrícolas [27,29]. Hoje, a acroleína é obtida do propeno, derivado do petróleo, processo dependente de recursos fósseis e associado à emissão de gases de efeito estufa [15,16,28]. Nesse contexto, a valorização do glicerol surge como alternativa renovável e alinhada aos princípios da economia circular [1,5].

A glicerina loira, proveniente diretamente da reação de transesterificação, contém impurezas como água, sais, metanol e ácidos graxos residuais. Essa composição difere substancialmente da glicerina bidestilada (pura), que pode afetar diretamente a atividade e a estabilidade dos catalisadores. Seu uso, embora mais desafiador, é mais representativo das condições industriais e fundamental para avaliar a viabilidade prática do processo. Assim, a busca por catalisadores robustos, capazes de operar de forma eficiente mesmo diante dessas impurezas, é uma etapa essencial para a consolidação dessa rota tecnológica.

A desidratação catalítica em fase gasosa é a rota mais investigada para obtenção de acroleína. A seletividade depende da natureza dos sítios ácidos: Brønsted favorecem acroleína, enquanto Lewis conduzem à formação de acetol [12,20]. O maior desafio é a desativação dos catalisadores pelo acúmulo de coque, reduzindo seletividade e vida útil [6,21]. Estratégias incluem catalisadores tolerantes ao coque e regeneração [8,11].

Dentre os catalisadores explorados, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) se destaca por apresentar alta acidez de Brønsted, tolerância à água e propriedades estruturais ajustáveis de acordo com as condições de síntese e calcinação [14,15,28]. Além disso, o Brasil detém a maior reserva mundial de nióbio, o que reforça a relevância estratégica do seu aproveitamento. Quando suportado em sílica, o Nb₂O₅ tende a apresentar maior dispersão,

estabilidade térmica e distribuição uniforme de poros, favorecendo a seletividade para acroleína [3,13,26].

Métodos de síntese como impregnação incipiente [10], calcinação de precursores e co-precipitação [13,18] já foram explorados, mas o método Pechini ainda é pouco estudado. Ele permite catalisadores homogêneos, com melhor dispersão e menor custo [20,23]. Contudo, a maioria dos estudos emprega glicerol puro [16,25], inviável em escala industrial pelo alto custo de purificação. Embora trabalhos apontem o potencial da glicerina loira, suas impurezas ainda comprometem a estabilidade catalítica [2,22,24]. Ainda assim, ela representa oportunidade de baixo custo, disponibilidade e viabilidade industrial para a produção sustentável de acroleína [8,9,30].

Este trabalho avalia catalisadores Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ sintetizados pelo método Pechini na conversão de glicerol em acroleína, comparando o desempenho da glicerina bidestilada e da loira. Espera-se contribuir para rotas mais sustentáveis e economicamente viáveis de valorização do glicerol, em consonância com os ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e 12 (Consumo e produção responsáveis).

Metodologia

2.1 Materiais e reagentes

Para a síntese dos catalisadores, foram utilizados ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), ortosilicato de tetraetila (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) e oxalato amoniacal de nióbio pentahidratado ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ANO) como precursores.

O glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) foi empregado nos primeiros ensaios catalíticos para efeito comparativo, enquanto a glicerina loira proveniente da indústria de biodiesel foi utilizada para simular condições reais de aplicação. A glicerina loira apresenta composição complexa, contendo além do glicerol, água, sais inorgânicos, metanol e ácidos graxos residuais, características que impactam diretamente a atividade e a seletividade catalítica.

2.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), escolhido por sua capacidade de promover homogeneidade na distribuição dos cátions metálicos, controle estequiométrico e obtenção de partículas finas e altamente dispersas.

O processo iniciou-se com a dissolução do ácido cítrico em água destilada, seguida pela adição do TEOS como fonte de sílica e, em seguida, do oxalato amoniacal de nióbio. A solução foi mantida sob agitação magnética a 60 °C. Posteriormente, adicionou-se etilenoglicol na proporção molar ácido cítrico:etilenoglicol (3:2), promovendo a formação de uma resina polimérica. O material foi então calcinado em duas etapas: uma pré-calcinação a 250 °C por 2 h, e uma calcinação final a 400 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Foram obtidos catalisadores de Nb_2O_5 puro e Nb_2O_5

suportados em sílica com teores de 10% e 20% em massa de fase ativa, denominados respectivamente Nb₂O₅, NS-10% e NS-20%. Essas variações permitiram comparar o desempenho catalítico entre o material puro e os suportados com diferentes cargas metálicas.

2.3 Caracterização físico-química dos materiais

Para avaliar a estrutura e as propriedades dos materiais sintetizados, foram empregadas diferentes técnicas:

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Realizada em um difratômetro Bruker D2 Phaser, utilizando radiação Cu K α , com análise dos padrões no software HighScore Plus. O objetivo foi identificar a fase cristalina e o grau de cristalinidade, além de investigar a dispersão da fase ativa sobre o suporte.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira 4, operando a 10 kV, com ampliação variando entre aproximadamente 10.000 $\times$ e 50.000 $\times$, de acordo com a escala de observação (2 μ m, 5 μ m e 500 nm), para observar a morfologia e a porosidade superficial.

2.3.3 Análise Textural (BET)

A área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio no equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), utilizando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), para determinação da área superficial específica e volume de poros.

2.4 Ensaios catalíticos

Os testes de desidratação do glicerol foram realizados em reator de leito fixo tubular vertical de quartzo, operando a 250 °C sob fluxo contínuo de N₂ (30 mL min⁻¹) como gás de arraste. O esquema da linha catalítica encontra-se ilustrado na Figura 1 (ver Anexo). Foram avaliadas duas condições de alimentação: glicerol bidestilado (10% m/m em água), simulando condições laboratoriais ideais, e glicerina loira (10% m/m em água), representando as condições industriais reais, onde a presença de impurezas como sais e metanol poderia afetar a estabilidade catalítica.

Em cada ensaio, foram adicionados no reator 200 mg de catalisador, após pré-tratamento térmico a 350 °C sob N₂ por 30 min. A solução de glicerol foi vaporizada em evaporador a 220 °C e alimentada ao sistema por uma bomba de infusão peristáltica (3,6 mL h⁻¹). Os produtos foram coletados em sistema de condensação (serpentina com gelo e sal) e analisados por cromatografia gasosa (GC-FID, PerkinElmer Clarus 680), utilizando o butanol como padrão interno.

2.5 Cálculos de conversão e seletividade

A conversão do glicerol (Eq. 1) e a seletividade para acroleína (Eq. 2) foram calculadas com base na quantificação dos compostos pela área de pico cromatográficos, segundo as equações:

$$\text{Conversão (\%)} = (\text{mol de glicerol reagido} / \text{mol de glicerol introduzido}) \times 100 \text{ (Eq.1)}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = (\text{mol de glicerol reagido} / \text{mol de glicerol introduzido}) \times 100 \text{ (Eq. 2)}$$

Esses cálculos foram aplicados a ambas as alimentações (glicerol e glicerina loira), permitindo comparar os efeitos da pureza da matéria-prima na atividade e seletividade dos catalisadores.

Resultados e Discussões

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX revelou diferenças significativas entre o Nb₂O₅ puro e os catalisadores suportados. O material de Nb₂O₅ apresentou picos intensos e bem definidos, característicos da fase ortorrômbica (COD: 96-210-6535), confirmando sua alta cristalinidade. Embora favorável à estabilidade estrutural, esse aspecto limita a área superficial e a quantidade de sítios ativos disponíveis.

Nos catalisadores suportados em sílica (NS-10% e NS-20%), observou-se redução na intensidade dos picos e maior alargamento, sugerindo uma diminuição da cristalinidade e dispersão mais eficiente do Nb₂O₅ sobre a matriz amorfa de SiO₂. A predominância da fase amorfa da sílica foi confirmada pela ausência de picos característicos desse material. Essa modificação estrutural está diretamente relacionada ao aumento da área superficial e da acessibilidade dos sítios catalíticos, resultando em melhor desempenho nas reações de desidratação. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 2 (ver Anexo).

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas para o Nb₂O₅ puro revelaram uma morfologia irregular, com partículas agregadas e estrutura superficial porosa. Essa porosidade é relevante para o processo catalítico, pois favorece a difusão de moléculas reativas. Entretanto, a ausência de imagens para os catalisadores suportados limitou a comparação direta entre as morfologias.

Ainda assim, considerando o efeito esperado da dispersão em sílica, é plausível afirmar que os materiais NS-10% e NS-20% apresentaram partículas mais finamente distribuídas e maior uniformidade. Estudos similares relatam que a dispersão do Nb₂O₅ em suportes de sílica resulta em estruturas mais homogêneas e aumento da estabilidade mecânica [7], o que explica o melhor desempenho catalítico observado. As imagens de MEV encontram-se na Figura 3 (ver Anexo).

3.3 Análise Textural (BET)

A área superficial específica do Nb_2O_5 puro foi determinada em $8,79 \text{ m}^2/\text{g}$, valor relativamente baixo quando comparado a catalisadores suportados reportados na literatura, que podem ultrapassar $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Essa limitação ajuda a explicar a rápida desativação observada nos ensaios. Com base em estudos correlatos, espera-se que a adição de sílica aumente significativamente a área superficial e a tolerância ao coque, prolongando a estabilidade catalítica.

3.4 Ensaios Catalíticos com Glicerina Bidestilada

Nos testes iniciais com glicerina bidestilada (10% m/m em água), o catalisador Nb_2O_5 puro apresentou conversão elevada e seletividade para acroleína durante as primeiras horas de reação. Contudo, verificou-se queda abrupta no desempenho após 180 minutos, atribuída à deposição de coque sobre os sítios ativos. Esse comportamento está em linha com o reportado por [4], que destacaram a tendência do Nb_2O_5 puro à rápida desativação em reações de desidratação.

Por outro lado, os catalisadores suportados em sílica, em especial o NS-20%, mantiveram maiores níveis de conversão e seletividade ao longo de 5 h de reação. A presença do suporte favoreceu a dispersão da fase ativa, reduziu a formação de coque e proporcionou maior tolerância à água presente no sistema. Esse desempenho reforça a relevância da interação $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ para obtenção de sistemas catalíticos mais duráveis. Os dados comparativos estão apresentados na Figura 4 (ver Anexo).

3.5 Ensaios Catalíticos com Glicerina Loira

Com a glicerina loira, os efeitos das impurezas foram evidentes: menor conversão inicial e maior propensão à desativação, atribuída ao envenenamento dos sítios ativos. Ainda assim, o catalisador NS-20% manteve desempenho satisfatório, com seletividade predominante para acroleína, demonstrando maior robustez frente a contaminantes.

Esse resultado é relevante, pois demonstra que os catalisadores podem ser aplicados diretamente à glicerina bruta, sem necessidade de purificação prévia, reduzindo custos e aumentando a viabilidade industrial. Os dados comparativos estão apresentados na Figura 5 (ver Anexo).

Conclusão

Este trabalho avaliou catalisadores Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ obtidos pelo método Pechini na desidratação do glicerol em acroleína, utilizando glicerina bidestilada e loira. Observou-se que o Nb_2O_5 puro apresentou alta atividade inicial, porém desativação rápida por formação de coque e baixa área superficial. Já os catalisadores suportados, em especial o NS-20%, exibiram maior dispersão da fase ativa, incremento de área superficial e maior estabilidade, mantendo seletividade à acroleína mesmo na presença de impurezas da glicerina loira.

Os resultados demonstraram que o catalisador de Nb_2O_5 puro apresentou elevada atividade inicial e seletividade à acroleína, mas sofreu rápida desativação devido à formação de coque e à limitação da área superficial. Em contrapartida, os catalisadores suportados em sílica, especialmente o NS-20%, mostraram desempenho superior, mantendo maior estabilidade e seletividade mesmo em condições mais severas, como a utilização da glicerina loira. Esse comportamento foi atribuído à maior dispersão da fase ativa, ao incremento da área superficial e à redução da suscetibilidade à desativação.

A comparação entre as duas matérias-primas evidenciou que a glicerina loira, apesar de mais desafiadora, representa melhor as condições industriais. O fato de o NS-20% manter bom desempenho mesmo diante dessas impurezas reforça seu potencial para aplicações práticas, reduzindo custos de purificação e aumentando a viabilidade do processo.

Os resultados obtidos contribuem para a compreensão da relação entre a estrutura catalítica, a acidez de Brønsted e Lewis, e a resistência à formação de coque, parâmetros determinantes para o desenvolvimento de novos catalisadores de alta seletividade. Sob o aspecto tecnológico e ambiental, a valorização da glicerina, em especial a loira, representa uma solução promissora para o excesso desse subproduto, ao mesmo tempo em que oferece uma rota sustentável e menos dependente de fontes fósseis para a produção de acroleína.

Assim, conclui-se que o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ com 20% de fase ativa apresenta-se como o mais promissor entre os materiais estudados, unindo seletividade, estabilidade e tolerância às condições industriais. Os resultados obtidos estão alinhados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial o ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e ODS 12 (Consumo e produção responsáveis), uma vez que a valorização da glicerina reduz impactos ambientais e fortalece a economia circular no setor energético e abre perspectivas para estudos de regeneração, escalonamento e avaliação econômica do processo.

Referências

- [1] Ali, B.; Lan, X.; Arslan, M. T.; Wang, H.; Gilani, S. Z. A.; Wang, S.; Wang, T. Self-Pillared MFI-Type Zeolite Nanosheets as Selective Catalysts for Glycerol Dehydration to Acrolein. *ACS Applied Nano Materials*, v. 3, p. 10966–10977, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02211>.
- [2] 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, p. 114998, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114998>.
- [3] Brasil. Conselho Nacional de Política Energética. Diário Oficial da União. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2023/ResolucaoCNPE8Publicada.pdf>.
- [4] Chai, S.; Wang, H.; Liang, Y.; Xu, B. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb_2O_5 catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 250, p. 342–349, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.016>.
- [5] Coronado, C. R.; Carvalho, J. A.; Quispe, C. A.; Sotomonte, C. R. Ecological

- efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering*, v. 63, p. 97–104, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.11.004>.
- [6] Farghali, M.; Osman, A. I.; Mohamed, I. M. A.; Chen, Z.; Chen, L.; Ihara, I.; Yap, P.-S.; Rooney, D. W. Strategies to save energy in the context of the energy crisis: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 21, p. 2003–2039, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01591-5>.
- [7] Francisco, M. S. P.; Landers, R.; Gushikem, Y. Local order structure and surface acidity properties of a Nb₂O₅/SiO₂ mixed oxide prepared by the sol–gel processing method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 2432–2439, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.035>.
- [8] Islam, A.; Teo, S. H.; Islam, M. T.; Ahamed, E.; Islam, M. S.; Alsultan, A. G.; Marwani, H. M.; Rahman, M. M.; Asiri, A. M.; Taufiq-Yap, Y. H.; Awual, M. R. Boosting biodiesel production over silicon heterojunction with visible light irradiation. *Energy Conversion and Management*, v. 292, p. 117435, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117435>.
- [9] Khandelwal, K.; Boahene, P.; Nanda, S.; Dalai, A. K. Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Model Compounds of Crude Glycerol from Biodiesel Industries. *Energies*, v. 16, p. 3746, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16093746>.
- [10] Lee, Y. Y.; Lee, K. A.; Park, N. C.; Kim, Y. C. The effect of PO₄ to Nb₂O₅ catalyst on the dehydration of glycerol. *Catalysis Today*, v. 232, p. 114–118, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.051>.
- [11] Li, M.; Lu, P.; Ye, C.; Chen, J.; Qiu, T. Amphiphilic heteropolyacid-based sulfonic acid-functionalised ionic liquids as efficient catalysts for biodiesel production. *Fuel*, v. 354, p. 129269, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129269>.
- [12] Li, X.; Huang, L.; Kochubei, A.; Huang, J.; Shen, W.; Xu, H.; Li, Q. Evolution of a Metal-Organic Framework into a Brønsted Acid Catalyst for Glycerol Dehydration to Acrolein. *ChemSusChem*, v. 13, p. 5073–5079, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.202001377>.
- [13] Liu, C.; Liu, R.; Wang, T. Glycerol dehydration to acrolein: Selectivity control over CsPW/Nb₂O₅ catalyst. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, p. 2177–2183, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.22339>.
- [14] Liu, L.; Yu, F.; Wang, S.; Ye, X. P. Glycerol Dehydration to Acrolein Catalyzed by Silicotungstic Acid: Effect of Mesoporous Support. *Engineering*, v. 4, p. 206–222, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/eng4010012>.
- [15] Liu, R.; Wang, T.; Liu, C.; Jin, Y. Highly selective and stable CsPW/Nb₂O₅ catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, p. 2174–2182, 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60666-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60666-4).
- [16] Mathew, G. M.; Raina, D.; Narisetty, V.; Kumar, V.; Saran, S.; Pugazhendhi, A.; Sindhu, R.; Pandey, A.; Binod, P. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of the Total Environment*, v. 794, p. 148751, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751>.
- [17] Moraes, G. G. de; Novaes de Oliveira, A. P. Synthesis of the MgAl₂O₄ Spinel Obtained via Combustion Reaction Using Glycerine from the Biodiesel as a Fuel for Producing Cellular Ceramics. *Materials Science Forum*, v. 820, p. 96–101, 2015. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.96>.
- [18] Nogueira, F. G. E.; Asencios, Y. J. O.; Rodella, C. B.; Porto, A. L. M.; Assaf, E. M. Alternative route for the synthesis of high surface-area η-Al₂O₃/Nb₂O₅ catalyst from aluminum waste. *Materials Chemistry and Physics*, v. 184, p. 23–30, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.032>.

- [19] Pasquetti, T. J.; Furlan, A. C.; Ton, A. P. S.; Martins, E. N.; Zancanela, V.; Grieser, D. D. O.; Batista, E.; Pozza, P. C. Semi-purified glycerin in the meat quails feeding. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 35, p. 3377, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2014v35n6p3377>.
- [20] Pryston, D. B. de A.; Martins, T. V. dos S.; Vasconcelos Júnior, J. A. de; Avelino, D. O. da S.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Investigation of CeO₂, MoO₃, and Ce₂(MoO₄)₃, Synthesized by the Pechini Method, as Catalysts for Fructose Conversion. *Catalysts*, v. 13, p. 4, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal13010004>.
- [21] Raihan, A.; Rashid, M.; Voumik, L. C.; Akter, S.; Esquivias, M. A. The Dynamic Impacts of Economic Growth, Financial Globalization, Fossil Fuel, Renewable Energy, and Urbanization on Load Capacity Factor in Mexico. *Sustainability*, v. 15, p. 13462, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151813462>.
- [22] Ribeiro, M. B.; Cavalcante, R. M.; Young, A. F. Simulation and economic evaluation of fuel additives production from glycerol. *Renewable Energy*, v. 181, p. 1081–1099, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.123>.
- [23] Santos, T. V. dos; Pryston, D. B. A.; Assis, G. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. *Catalysis Today*, v. 379, p. 62–69, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.002>.
- [24] Silva Lopes, A. M.; Kasuya de Oliveira, A. S.; Barbosa, F. F.; Pergher, S. B. C.; Braga, T. P. Glycerol Conversion into Allyl Alcohol Using a Coke-tolerant ZnAl₂O₄-β Zeolite Catalyst: Effect of Structural, Textural, and Acidic Properties on Catalytic Stability. *ChemCatChem*, v. 15, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202300609>.
- [25] Silva, D. A. V.; Ezequiel, J. M. B.; Paschoaloto, J. R.; Almeida, M. T. C. Roughages and crude glycerin on beef cattle diets: Effect on the hemogram and seric biochemistry. *Ars Veterinaria*, v. 29, p. 183, 2013. DOI: <https://doi.org/10.15361/2175-0106.2013v29n3p183-189>.
- [26] 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, p. 488, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11040488>.
- [27] Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S. Coke-tolerant SiW₂₀-Al/Zr₁₀ catalyst for glycerol dehydration to acrolein. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, p. 1697–1710, 2017. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62891-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62891-2).
- [28] 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: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.168>.
- [29] Widayat; Philia, J.; Farsha, T.; Rifaldi, F. Synthesis of Zeolite Catalyst from Geothermal Solid Waste for Crude Glycerol Dehydration to Acrolein. *Key Engineering Materials*, v. 849, p. 130–136, 2020. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.849.130>.
- [30] Zhang, Z.; Meng, P.; Luo, H.; Pei, Z.; Liu, X. Lewis Acid-Base Site-Assisted In Situ Transesterification Catalysis. <https://doi.org/10.3390/catal14100731>.

Anexos



Figura 1 – Esquema da linha catalítica utilizada nos ensaios.



Figura 2 – Difratogramas de raios X dos catalisadores Nb₂O₅ e Nb₂O₅/SiO₂.



Figura 3 - Imagens do MEV da amostra de Nb₂O₅ puro, em diferentes ampliações: (A) 2 μm; (B) 5 μm; (C) 500 nm.



Figura 4 - Conversão do glicerol e seletividade dos produtos ao longo do tempo para: (A) Nb₂O₅ puro.



Figura 4 - Conversão do glicerol e seletividade dos produtos ao longo do tempo para: (B) NS-10%.



Figura 4 - Conversão do glicerol e seletividade dos produtos ao longo do tempo para: (C) NS-20%.



Figura 5 – Conversão e seletividade obtidas durante a desidratação de glicerina loira para amostra NS-20%.

CÓDIGO: ET1487

AUTOR: MAKSON PEDRO RODRIGUES

ORIENTADOR: ELIARDO GUIMARAES DA COSTA

TÍTULO: Tamanho amostral para estimar a proporção de uma binomial sob uma abordagem bayesiana

Resumo

Nesta pesquisa, foi estudado como determinar o tamanho amostral adequado para distribuições com proporções binomiais a partir de uma perspectiva bayesiana. Foram considerados dois critérios principais para se calcular o tamanho amostral: Average Length Criterion (ALC) e Average Coverage Criterion (ACC), ambos dependentes de simulações computacionais. Para explorar estes métodos foi utilizado o software R, e como resultado prático, também desenvolveu-se uma aplicação shiny. Essa aplicação permite que o usuário insira os parâmetros de interesse e obtenha o tamanho amostral. A pesquisa contribui tanto para a compreensão dos métodos bayesianos aplicados a problemas de amostragem quanto para a disponibilização de uma ferramenta acessível que pode apoiar a prática de pesquisadores em diferentes áreas.

Palavras-chave: Inferência Bayesiana, Tamanho Amostral, Shiny.

TITLE: Sample size for estimating the proportion of a binomial distribution under a Bayesian approach

Abstract

In this research, the determination of the appropriate sample size for binomial proportions was studied from a Bayesian perspective. Two main criteria were considered for sample size calculation: the Average Length Criterion (ALC) and the Average Coverage Criterion (ACC), both based on computational simulations. To explore these methods, the R software was used and, as a practical outcome, a Shiny application was also developed. This application allows the user to enter the parameters of interest and obtain the recommended sample size. The study contributes both to the understanding of Bayesian methods applied to sampling problems and to the availability of an accessible tool that can support the practice of researchers in different areas.

Keywords: Bayesian Inference, Sample Size, Shiny.

Introdução

A importância da estimação de proporções binomiais pode ser percebida pela ampla gama de aplicações em áreas como ciências sociais, epidemiologia, saúde pública, genética, educação e marketing, etc (Agresti, 2002). Nessas situações, 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, financeiro, tempo ou demais fatores externos.

No contexto 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 normal.

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) e M'Lan et al. (2008) estudam a determinação do tamanho amostral para estimar uma proporção binomial por meio de intervalos de densidade a posteriori máxima (highest posterior density, HPD), utilizando como critérios a cobertura média e o comprimento médio.

Metodologia

Primeiramente, foi necessário se familiarizar com a estatística bayesiana, em especial com o modelo estatístico binomial/beta, adequado para dados de natureza binária.

A abordagem bayesiana para determinação do tamanho amostral foi estruturada a partir de dois componentes: a definição do modelo estatístico binomial/beta e a escolha de critérios de otimização, sob os quais o tamanho amostral seria determinado.

Os dois critérios de otimização foram o ACC e o ALC, mesmo utilizado por Costa et al. (2025), mais especificamente o critério do comprimento médio de um intervalo de credibilidade do parâmetro de interesse. Ambos os critérios podem ser utilizados através da biblioteca do R (R Core Team, 2023) chamada bssbinom (Costa, 2025).

Resultados e Discussões

Para fins de aplicabilidade das pesquisas feitas, foi elaborado uma aplicação *shiny* interativa que pode ser acessada via link:

https://shiny.estadistica.ccet.ufrn.br/tamanho_amostral_proporcoes/

Na aplicação o usuário pode fornecer os hiperparâmetros da distribuição beta, além do critério para calcular o tamanho amostral. Ao escolher o critério ALC, o usuário deve fornecer a probabilidade mínima de cobertura e o tamanho máximo de intervalo admissível, já para o critério ACC, o usuário deve fornecer desta vez a probabilidade mínima admissível e o tamanho do intervalo. A biblioteca utilizada para o uso destas funções foi **bssbinom**. Dado que o usuário forneceu todas as informações, a aplicação resulta no resultado final do tamanho amostral além de também fornecer o gráfico da distribuição posteriori de beta.

Também é possível calcular o intervalo de credibilidade para a proporção, bastando o usuário repetir as informações que usou para calcular o tamanho amostral, mas desta vez acrescentando também o próprio tamanho amostral, assim gerando um intervalo de credibilidade de 95%.

Conclusão

Conclui-se que a abordagem bayesiana aplicada ao modelo binomial/Beta, utilizando os critérios de otimização ACC e ALC, mostrou-se adequada para a determinação do tamanho amostral em estudos com dados binários. A implementação em uma aplicação *shiny* possibilitou maior interatividade e praticidade, permitindo que usuários insiram seus próprios hiperparâmetros e obtenham, de forma mais direta, tanto o tamanho amostral necessário quanto intervalos de credibilidade associados.

Além de consolidar um método estatístico robusto, o trabalho oferece uma ferramenta útil para o planejamento amostral em diferentes áreas. Como continuidade, sugere-se a incorporação para modelos mais gerais dentro da abordagem bayesiana.

Referências

Costa, E. (2025). *bssbinom: Bayesian Sample Size for Binomial Proportions*. R package version 1.0.0. <https://doi.org/10.32614/CRAN.package.bssbinom>

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: Science, Technology, Engineering, Agriculture, Mathematics & Health. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-72215-8_14.

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

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

Joseph, L., Wolfson, D. B. & Berger, R. D. (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.

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

Anexos



Exemplo de cálculo amostral

CÓDIGO: ET1493

AUTOR: PAULO CEZAR DE CARVALHO ALBUQUERQUE

ORIENTADOR: FELIPE BOHN

TÍTULO: Ruído Barkhausen em multicamadas ferromagnéticas

Resumo

A dinâmica de magnetização em sistemas nanoestruturados desperta crescente interesse da comunidade científica pelos potenciais de estudo de física fundamental e de aplicação em nanotecnologia. Um importante aspecto contribuinte para o estudo desses sistemas é o comportamento das paredes de domínio (DWs). Neste cenário, o ruído Barkhausen (BN) é um fenômeno que auxilia na caracterização de ferromagnetos, surgindo da interação entre as DWs e centros de aprisionamento, que resulta em mudanças abruptas e irreversíveis de magnetização quando o material é sujeito a um campo variável (H). Uma das técnicas de detecção do BN utiliza-se da lei da indução eletromagnética para medição de tensão nos terminais de uma bobina sensora em volta do ferromagneto sujeito a H . Este trabalho dedicou-se ao desenvolvimento de uma biblioteca de tratamento de dados obtidos por essa técnica. Fez-se um programa de interface gráfica para visualização detalhada dos dados e rotinas para: obtenção da tensão real, removendo das medidas o ruído elétrico de fundo, contribuição das múltiplas voltas da bobina sensora e amplificação de sinal necessária para sua detecção; a obtenção da média dos picos das séries; extração em bulk de um intervalo selecionado das séries temporais; e obtenção dos espectros de potência a partir de uma transformação rápida de Fourier (FFT). Essa biblioteca representa um importante passo no estudo do BN, formando a base das investigações futuras deste fenômeno.

Palavras-chave: Ruído Barkhausen. Magnetização. Materiais magnéticos. Instrumentação.

TITLE: Barkhausen noise in ferromagnetic multilayers.

Abstract

The dynamics of magnetization in nanostructured systems is of growing interest by the scientific community due to its potential for both the study of fundamental physics and applicability in nanotechnology. An important aspect contributing to the study of these systems is the behavior of the domain walls (DWs). In this scenario, the Barkhausen noise (BN) is a phenomenon that helps in the characterization of ferromagnets, emerging due to the interaction between the DWs and pinning centers, resulting in sudden irreversible changes of magnetization when the material is subject to a varying magnetic field (H). One of the techniques to detect BN uses the law of electromagnetic induction to measure the tension in the terminals of a sensing coil around the ferromagnet subject to H . This work is dedicated to the development of a library to process the data obtained with this method. A graphical user interface program was made for detailed visualization of the data and also routines to: remove from the measurements the background electrical noise, contribution of the multiple turns coil turns and signal amplification necessary to its detection; the attainment of the mean of the series peaks; bulk extraction of a set interval in the time series; and the attainment of the frequency spectrum using a fast Fourier transform (FFT). This library represents an important step in the study of BN, laying the foundation of future investigations about this phenomenon.

Keywords: Barkhausen noise. Magnetization. Magnetic materials. Instrumentation.

Introdução

O estudo de materiais magnéticos é de interesse da física da matéria condensada e da engenharia de materiais pela possibilidade de caracterização do comportamento da matéria em escalas microscópicas e pelo potencial de utilização de suas propriedades para nanotecnologia, com aplicações mais proeminentes no ramo da eletrônica de ponta, como em sensores e controladores empregáveis em microcircuitos.

Um aspecto de materiais magnéticos que contribui fundamentalmente para sua caracterização é o comportamento dos seus domínios magnéticos quando submetidos à variações de temperatura, estresse estrutural, imersão em campos magnéticos externos, etc. Domínios magnéticos são regiões microscópicas onde os átomos do material tem seus momentos magnéticos paralelos, e portanto, para aquela região, pode-se caracterizá-los como formando uma só entidade.

Quando sujeito a um campo magnético externo, a magnetização de todos os domínios de um material ferromagnético tendem a alinhar-se paralelamente às linhas do campo. Neste processo, a fronteira entre diferentes domínios magnéticos, chamadas paredes de domínio (DWs), tem um importante papel, pois a propagação do alinhamento não acontece homogeneamente por todo o material, sendo propagado gradualmente aos átomos mais próximos das DWs de domínios detentores de momento magnético com menor ângulo relativo às

linhas de campo - denomina-se essa propagação de movimento das DWs (Figura 1). Devido à interação entre as DWs e os centros de aprisionamento, o movimento dessas não é regular, ocorrendo, por vezes, reversões de magnetização abruptas, que resulta no que é denominado ruído Barkhausen, devido sua natureza estocástica, sendo o principal exemplo de crackling noise em sistemas magnéticos.

Uma das maneiras de medir o ruído Barkhausen é utilizando-se da lei da indução eletromagnética, ou lei de Faraday-Lenz (Equação 1), que possibilita verificar a mudança de magnetização do ferromagneto sujeito a um campo magnético variável ao envolvê-lo em uma bobina sensora e monitorar a tensão em seus terminais. Picos sobressalentes de tensão indicam uma mudança abrupta de magnetização, fruto do movimento irregular das DWs.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma série de rotinas computacionais para o tratamento dos dados obtidos por essa técnica de indução, partindo desde um programa de visualização dos dados brutos até a caracterização dos espectros de potência.

Metodologia

Durante o percurso de apropriação do funcionamento da linguagem Python para este trabalho, teve-se como diretriz o desenvolvimento de um programa de interface gráfica de usuário (GUI) para fácil visualização dos dados brutos obtidos e do resultado após as múltiplas etapas de processamento. Além de servir como orientação do aprendizado das funcionalidades do Python a serem utilizadas posteriormente, este programa GUI faz-se necessário devido a quantidade massiva de dados obtida pelo método da indução eletromagnética, sendo necessárias otimizações para carregamento e plotagem gráfica para análise sequencial desses. Além da função básica de plotagem, foram implementadas uma função de ampliação para análise de um trecho específico das séries temporais, e uma função de visualização do valor numérico de um ponto selecionado na curva.

Para executar o tratamento estatístico destes dados, foi preciso primeiramente desenvolver uma rotina para extrair o sinal pré-amplificado do sinal medido. Este passo é necessário pois, devido a escala nanométrica do ruído Barkhausen, a tensão "crua" verificada nos terminais da bobina sensora é influenciada pelas múltiplas voltas da bobina sensora que envolve a amostra ferromagnética, como mostra a Equação 1; pela amplificação de sinal feita por um equipamento intermediário; e pela sensibilidade da placa detectora de tensão em medir as flutuações de fundo gerado pelos dispositivos eletrônicos envolvidos na medição. A operação que deve ser realizada em todo o conjunto de medidas é representado na Equação 2.

Após o refinamento do sinal, uma métrica básica e importante para o tratamento estatístico é a média do conjunto de dados. Fez-se um algoritmo para

obtenção dessa para um amplo conjunto de valores, podendo ser utilizado tanto para o conjunto inicial dos dados reais completos sem tratamento, quanto posteriormente em seleções temporais menores. Para análise dos picos de tensão obtidos, foi desenvolvida uma rotina de extração de um intervalo selecionado de todas as séries temporais.

Posterior à essa fase, busca-se obter o espectro de potência, cujo a análise permite obter informações sobre o movimento das DWs. Para isso, é necessário utilizar-se da transformada rápida de Fourier (FFT), algoritmo que permite executar a transformação discreta de Fourier de forma computacionalmente eficiente. Entretanto, para execução dessa em um conjunto de dados, é necessário que este tenha 2^n entradas, sendo n um número natural, e não necessariamente o intervalo selecionado da série temporal possui esse requerimento. Logo, é necessário utilizar-se de uma técnica denominada "preenchimento", mais conhecida como padding, para alcançá-lo. O padding consiste em obter o logaritmo de base 2 da quantidade de entradas e aplicar uma função "teto natural" no número real obtido. Dessa forma, obtêm-se a menor quantidade de entradas necessárias para poder realizar uma FFT naquele conjunto de dados sem que haja perda de informações. Para alcançar essa quantidade de dados, preenche-se a diferença do tamanho do conjunto de dados necessário com o que têm-se por entradas nulas. Assim, é possível usar-se da FFT sem perda de informações.

Resultados e Discussões

Abaixo, nos exemplos de funcionamento das rotinas, foram utilizados os dados de uma amostra de Permalloy de 1000nm de espessura, com varreduras de 0.5 segundos, taxa de amostragem de $4 \cdot 10^6$ pontos por segundo, e campo magnético com frequência de 0.05 Hz.

Na Figura 2, é possível visualizar o programa GUI desenvolvido. Utilizando-se da biblioteca PySide6 e pyqtgraph para habilitar aceleração de hardware, obteve-se um carregamento e uma visualização de gráficos mais eficiente, necessário devido aos imensos conjuntos de dados obtidos nas medidas. Ao clicar com o botão direito, são mostradas as opções de amplificar, como mostra a Figura 3, e ao clicar no gráfico, o ponto mais próximo da região clicada é automaticamente selecionado.

Na Figura 4 é exibido o resultado do processamento pela rotina que extrai a tensão pré-amplificada do sinal medido, removendo a amplificação e o ruído elétrico de fundo, nos dando o sinal nanométrico esperado, conforme a Equação 2.

Como exemplo da rotina de média, ela foi executada no sinal preparado - o sinal pré amplificado obtido na rotina anteriormente descrita - em todo o conjunto

de dados. Como é de se esperar, obtêm-se uma distribuição Gaussiana, conforme a Figura 5.

Na Figura 6 é possível ver a plotagem de um dos arquivos do conjunto de dados gerado pela seleção da área destacada da medida preparada, e na Figura 7, temos a visualização log-log do espectro de potência prevalente no intervalo das séries temporais selecionadas.

Conclusão

Este trabalho teve um papel fundamental na formação da base das rotinas computacionais usadas extensivamente no tratamento estatístico dos dados obtidos para estudo do ruído Barkhausen. O estudo desse fenômeno, mesmo para uma amostra, exige análise de uma coleção massiva de dados, então, a perspectiva futura é que a presente biblioteca seja expandida com mais métodos para tratamento de dados e tenha seus métodos refinados.

Além de construir métodos de análise, têm-se a projeção da medição de amostras para suas caracterizações e estudo não só de suas propriedades físicas fundamentais, mas também de seus potenciais para uso em eletrônica de ponta.

Referências

- [1] B. D. Cullity, C. D. Graham. Introduction do Magnetic Materials (Wiley - IEEE Press, New Jersey, 2008).
- [3] J.M. D. Coey. Magnetism and Magnetic Materials (Cambridge University Press, New York, 2010).
- [3] H. D. Young, R. A. Freeman. Física III: Eletromagnetismo (Pearson, São Paulo, 2015).
- [4] K. F. Riley, M. P. Hobson, S.J. Bence. Mathematical Methods for Physics and Engineering (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [5] F. Bohn. Propriedades estatísticas do ruído Barkhausen em materiais magnéticos artificialmente estruturados [tese] (Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2009).

[6] F. Bohn et al. Universal properties of magnetization dynamics in polycrystalline ferromagnetic films. Phys. Rev. E 88, 032811 (2013).

[7] J. A. N. G. Manzano, J. F. Oliveira. Algoritmos: lógica para desenvolvimento de programação de computadores (Érica, São Paulo, 2019)

Anexos



FIGURA 1



FIGURA 2



FIGURA 3



FIGURA 4



FIGURA 5



FIGURA 6



FIGURA 7



LISTA DE EQUAÇÕES

CÓDIGO: ET1503

AUTOR: RYAN DAVID DOS SANTOS SILVESTRE

ORIENTADOR: MONICA MAGALHAES PEREIRA

TÍTULO: Investigação de Aceleração de Algoritmos de IA usando o Processador RISC-V

Resumo

Este trabalho trata-se de um estudo sobre o mapeamento de configurações de um processador RISC-V em aplicações de aprendizado de máquina, utilizando-se do simulador de arquitetura gem5. O trabalho teve como objetivo geral mapear configurações por meio de alteração dos parâmetros de um processador RISC-V, conhecido por sua arquitetura modular e extensível, que o torna amplamente utilizado em sistemas embarcados até computação de alto desempenho. Primeiramente, foi iniciado um período de fundamentação teórica para entender o funcionamento de algoritmos de Aprendizado de Máquina e o estudo sobre o processador RISC-V. Por meio da geração de configurações a partir da técnica de exploração espacial, foi possível testá-las em diferentes programas de Aprendizado de Máquina, usados como workloads das simulações. De acordo com o estudo e experimentos desenvolvidos, foi possível identificar que a característica dominante em algoritmos de aprendizado de máquina e inteligência artificial está na capacidade de paralelismo explorado pelos algoritmos com o processador. Para os experimentos, foi utilizada a técnica de amostragem do hipercubo latino para compor as amostras de configurações iniciais, aplicando programas como Multilayer Perceptron, K-Nearest Neighbours e Decision Tree como workloads. Após os testes iniciais, foram realizadas inferências exploratórias nos parâmetros, de forma a identificar melhores combinações.

Palavras-chave: RISC-V. Machine Learning. Amostra do Hipercubo Latino.

TITLE: Research on Accelerating AI Algorithms using the RISC-V Processor

Abstract

This work is a study on mapping configurations of a RISC-V processor in machine learning applications, using the gem5 architecture simulator. The overall objective of the work was to map configurations by changing the parameters of a RISC-V processor, known for its modular and extensible architecture, which makes it widely used in embedded systems and even high-performance computing. First, a period of theoretical grounding was initiated to understand the functioning of machine learning algorithms and the study of the RISC-V processor. By generating configurations using the spatial

exploration technique, it was possible to test them in different Machine Learning programs, used as simulation workloads. According to the study and experiments developed, it was possible to identify that the dominant feature in machine learning and artificial intelligence algorithms is the capacity for parallelism exploited by the algorithms with the processor. For the experiments, the Latin hypercube sampling technique was used to compose the initial configuration samples, applying programs such as Multilayer Perceptron, K-Nearest Neighbors, and Decision Tree as workloads. After the initial tests, exploratory inferences were made on the parameters in order to identify the best combinations.

Keywords: RISC-V. Machine Learning. Latin Hypercube Sampling.

Introdução

O aumento da complexidade dos algoritmos de Inteligência Artificial (IA) e a necessidade de processamento em tempo real têm intensificado a busca por arquiteturas computacionais mais eficientes. Vide as limitações dos processadores de propósito geral, os aceleradores de hardware e a computação heterogênea emergem como alternativas favoráveis para atingir tais objetivos, ainda que acompanhadas de desafios de flexibilidade, consumo energético e hierarquias de memória. Dessa forma, a arquitetura RISC-V se destaca por sua natureza de conjunto de instruções open-source, modular e extensível, permitindo a exploração de diferentes configurações para atender demandas específicas de aplicações de diversas naturezas, no caso deste trabalho, os algoritmos de aprendizado de máquina. Para explorar esse potencial, o uso de simuladores de arquitetura, como o gem5, torna possível a análise de parâmetros do processador e de técnicas como aceleração de hardware e tradução binária em workloads representativos de IA. Assim, este trabalho busca compreender como diferentes configurações do RISC-V podem impactar o desempenho em algoritmos de aprendizado de máquina, contribuindo para a evolução de soluções mais adaptáveis e eficientes.

Metodologia

Para a realização dos experimentos foi utilizado o simulador gem5, versão 23.0.0.1, com o processador RISC-V em modo CPU Out-of-Order (O3 CPU). Para este trabalho foi escolhida a versão 23.0.0.1. Os algoritmos utilizados nas instâncias dos testes foram: árvore de decisão, k-NN e o MLP utilizando como bases de dados os data sets HSI e Iris. Todos os algoritmos foram implementados em C++, compilados para binários da arquitetura RISC-V e executados no simulador. Como o gem5 simula uma arquitetura RISC-V, binários compilados para x86 não são compatíveis e não podem ser usados na simulação. Para contornar isso, visto que os pacotes Fedora utilizados nesta pesquisa não forneciam binários nativos RISC-V, utilizou-se um contêiner Docker com Ubuntu e a toolchain gcc-riscv64-linux-gnu. O mapeamento das configurações a serem usadas no experimento foi realizado a partir da definição de um conjunto de parâmetros e de suas respectivas faixas de valores pré-definidas, como é mostrado na Tabela 1, para o estudo. Para não estourar um número exuberante de combinações de parâmetros e fazer com que o trabalho ficasse muito extenso (e até impraticável) foi decidido usar um método de amostra estatístico, o LHS para geração de configurações aleatórias. O LHS consiste em

uma amostragem estratificada multidimensional em que é dividida uma faixa de “M” intervalos iguais de parâmetros escolhidos, em que estes “M” pontos vão ser selecionados aleatoriamente em cada intervalo (Li et al., 2018). Ele possui uma cobertura maior de valores, de maneira que após uma amostra ser escolhida, o intervalo não pode ser mais utilizado para selecionar outros pontos. Para a geração das amostras, 20 configurações foram geradas a partir de um script feito em Python, com a biblioteca “pyDOE2” para o uso do algoritmo que gera as amostras do tipo LHS e a biblioteca “NumPy” para o uso de funções matemáticas. O script gera um arquivo de texto formatado com parâmetros, valores e é diferenciado por nome de configurações. Como nenhuma restrição entre parâmetros foi imposta e que por esse motivo o LHS pode escolher parâmetros incompatíveis entre si, foi realizado um teste inicial e vistas as configurações que eram válidas para prosseguir na próxima etapa da pesquisa. Dentre todas as configurações testadas, numeradas de 0 a 19, as configurações que eram realmente tinham numeração como 02, 03, 06, 08, 12, 16, 18. As que tiveram maior êxito foram a 12, com os programas MLP, sobre o conjunto de dados Iris, e o Decision Tree; e a configuração 18 com os programas MLP, sobre o conjunto de dados HSI, e o KNN. Essas configurações foram submetidas à alteração de parâmetros fundamentada em inferências próprias, considerando latência de cache, gargalos de registradores e o potencial paralelismo de cada programa. Para auxiliar na execução das simulações, foi desenvolvido um programa em C++ que recebia um arquivo de texto, transformava-o em um objeto de configuração e repassava os argumentos para executar sequencialmente as diferentes configurações, organizando-as por teste, configuração e programa, bem como seus argumentos. Além disso, foram criados scripts em Bash para centralizar e gerenciar os resultados finais das simulações. O ambiente usado para as simulações foi um Intel processador Intel Core i5-7200U (2 núcleos, 4 threads, frequência base de 2,50 GHz e máxima de 3,10 GHz), 8 GB de memória RAM DDR4 e armazenamento em SSD de 240 GB. O sistema operacional utilizado foi Fedora 41 com kernel Linux 6.15.9-101 (x86_64).

Resultados e Discussões

Os experimentos exploraram três dimensões fundamentais da arquitetura: o paralelismo, a latência da cache e a capacidade dos registradores físicos. Observando todos os dados em conjunto permite com que se note tendências de gargalos e sensibilidades dos workloads estudados. As figuras abaixo mostram, graficamente, o desempenho comparativo de cada programa, configurações em função de instruções por ciclo (IPC). A métrica de desempenho com IPC foi escolhida por representar de forma mais direta a eficiência de um processador ao executar instruções. Esta métrica consegue normalizar melhor o desempenho do programa, já que o tempo total de execução ou número de ciclos pode alterar bastante entre programas, e permite ver a média de instruções concluídas a cada ciclo de clock. Note em cada uma das figuras que há nomes como “max” ou “min”, seguido do nome do parâmetro alterado. Note também que há o nome “baseline”, que é o desempenho da configuração original, sem alterar quaisquer parâmetros. Inicialmente, as alterações de parâmetros com foco em testar o paralelismo mostraram que as configurações com máximo de cpu-issue e cpu-rob-entries, tiveram os melhores desempenhos dentre as configurações apresentadas. Enquanto isso, a configuração com valor mínimo em cpu-issue teve o pior desempenho, como é visto na Figura 1. Estes resultados indicam que os programas avaliados extraem um melhor desempenho de sistemas que exploram paralelismo em sua configuração. Em outras palavras, há uma

grande dependência de paralelismo de instruções em cálculos rápidos. Já na Figura 2, é possível ver o desempenho das configurações em latência de cache. Percebe-se que o aumento da latência de cache reduz o IPC em até 38%, que é bastante significativo, mas inferior ao crítico desempenho de mais de 50% ao observar a redução do parâmetro `cpu-issue`. Isso sugere que, para os workloads considerados, a latência da cache não é a principal limitante. Na Figura 3, ao analisar os desempenhos das configurações, é visto que o aumento gera ganhos, confirmando que os workloads possuem grau de paralelismo de dependências de renomeação, ou seja, os workloads apresentam sensibilidade quanto à quantidade disponível de registradores físicos. No entanto, isso não foi o suficiente para fazer com que fosse um fator dominante na queda ou aumento de desempenho quando comparado ao desempenho ao aumentar/diminuir o parâmetro `cpu-issue`. Há uma diferença no desempenho entre inteiros e ponto flutuante, mas a maior sensibilidade nos workloads ainda sim é com o paralelismo. Em resumo, a sensibilidade ao paralelismo de instruções se mostrou como a mais relevante entre os workloads analisados.

Conclusão

A área de algoritmos de IA e Aprendizado de Máquina tem um extenso futuro de aplicações, reformulação e melhorias e o presente artigo e sua área de investigação se fazem de extrema necessidade para contribuir em avanços para novos componentes de hardware que contribuam na aceleração do processamento destes programas. Vide todas as alterações feitas, pode-se inferir que um dos principais pontos para o planejamento de processadores e sua integração com hardwares de aceleração é a atenção dedicada ao paralelismo que a arquitetura pode explorar. Quanto à melhorias para trabalhos futuros, destaca-se que a eficiência da simulação depende fortemente da implementação dos programas utilizados. Programas mal otimizados ou excessivamente robustos, mesmo para problemas pequenos, podem resultar em longos tempos de execução, o que representou uma limitação significativa nesse estudo. Em alguns casos, simulações excederam o tempo de 1 dia de processamento para gerar dados simples, tornando o processo de coleta exaustivo visto os ajustes necessários e contratempos como simulação “quebrada” ao fim desse período. Isso também fez com que a intensidade dos testes fosse atenuada para viabilizar a apresentação dos resultados, considerando a dedicação para outras etapas do trabalho. Além disso, não foi possível realizar um maior número de inferências com outros parâmetros, o que geraria resultados ainda mais precisos. Para trabalhos futuros, pretende-se também adotar o uso de aceleradores baseados em frameworks mais recentes, compatíveis com o `gem5`, o que deverá ampliar as possibilidades de experimentação e otimizar o desempenho das simulações.

Referências

1. COSTA, Lucas Piccioni; GUERREIRO, Marcio; PUCHTA, Erickson; TADANO, Yara; ALVES, Thiago Antonini; KASTER, Mauricio; SIQUEIRA, Hugo. Multilayer perceptron. In: Introduction to computational intelligence. [S.l.]: IEEE Computational Intelligence Society Open Book, 2023. cap. 9, p. 107-110.

2. LI, Dandan; YAO, Shuzhen; WANG, Ying. Processor design space exploration via statistical sampling and semi-supervised ensemble learning. IEEE Access, v. 6, p. 25497-25501, 2018. DOI: <<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2831079>>.
3. LOPES, Alba Sandrya Bezerra. FRiDA: uma ferramenta de predição para rápida exploração do espaço de projeto de processadores combinados com aceleradores reconfiguráveis. 2021. 181 f. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. p. 1-19.
4. MIENYE, Ibomoiye Domor; JERE, Nobert. A survey of decision trees: concepts, algorithms, and applications. IEEE Access, 2024. p. 1-4. DOI: <<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3416838>>
5. PATTERSON, David A.; WATERMAN, Andrew. The RISC-V reader: an open architecture atlas. 1. ed. [S.l.]: Strawberry Canyon, 2017. p. 1-13.
6. RISC-V INTERNATIONAL. Site oficial RISC-V International. Disponível em: <<https://riscv.org/>>. Acesso em: 23 ago. 2025.
7. SUN, Jingwen; DU, Weixing; SHI, Niancai. A survey of kNN algorithm. Information Engineering and Applied Computing, 2018. p. 1-3.
8. SYNOPSYS. RISC-V power efficiency. 2023. Disponível em: <<https://www.synopsys.com/blogs/chip-design/risc-v-power-efficiency.html>>. Acesso em: 23 ago. 2025.

Anexos



Fonte: Elaboração do Autor (2025)



Fonte: Elaboração do Autor (2025)



Fonte: Elaboração do Autor (2025)



Fonte: Elaboração do Autor (2025)

CÓDIGO: ET1507

AUTOR: YVES FERREIRA VICENTE

ORIENTADOR: JOSE RENAN DE MEDEIROS

TÍTULO: Caracterização de estrelas e planetas na Era do Espectrômetro NIRPS

Resumo

Esse trabalho apresenta uma análise pioneira sobre a caracterização física de 5627 estrelas observadas pela Missão Espacial TESS, apresentando assinaturas de trânsito fotométrico planetário. Os resultados apontam para a existência de duas populações estelares, a primeira constituída por estrelas da Sequência Principal, correspondendo em sua predominância a objetos isolados, ou seja, sem companheiras estelares e a segunda por estrelas localizadas acima da Sequência Principal, constituída por objetos com características binários ou múltiplos. Da amostra total de 5627 estrelas analisadas, 14% apresentam características de binaridade ou multiplicidade, com base em medidas fotométricas medidas pela Missão Espacial Gaia.

Palavras-chave: Exoplanetas, Missão Espacial TESS, Missão Espacial Gaia.

TITLE: Characterization of Stars and Planets in the Era of the NIRPS Spectrograph

Abstract

This work presents a pioneering analysis of the physical characterization of 5,627 stars observed by the TESS Space Mission, presenting planetary photometric transit signatures. The results point to the existence of two stellar populations, the first consisting of Main Sequence stars, corresponding in its predominance isolated objects, that is, without stellar companions, and the second for of stars located above the Main Sequence, consisting of objects with binary or multiple characteristics. From the total sample of 5,627 stars analyzed, 14% show signs of binarity or multiplicity, based on photometric measurements provided by the Gaia Space Mission.

Keywords: Exoplanets, TESS Space Mission, Gaia Space Mission.

Introdução

O primeiro planeta a ser descoberto que orbita a estrela 51-Pegasus similar ao sol foi feito por Michel Mayor e Didier Queloz em 1995, essa realização trouxe um Nobel de Física para os cientistas e marcou o início de uma revolução na astronomia. Desde então, o campo dos exoplanetas explodiu: milhares de mundos além do nosso Sistema Solar foram confirmados, revelando uma diversidade surpreendente de sistemas planetários. Na última atualização, em Bibliografias especializadas na data 20 de agosto de 2025, temos 7604 exoplanetas confirmados. Dessa forma, essa grande diversidade de sistemas planetários, sabemos inúmeras características deles, como massas, distâncias orbitais, raios composições químicas e potenciais de habitabilidade. No entanto, um desafio fundamental permanece: encontrar sistemas análogos ao nosso Sistema Solar, particularmente com um planeta similar à Terra orbitando na chamada "zona habitável". Atualmente, o único sistema conhecido o TRAPPIST-1, possuem 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 Núcleo de Astronomia Observacional e Instrumentação da UFRN (NAOS) conduz atualmente programas de busca por planetas internos em sistemas com um planeta tipo Júpiter, além de buscar por planetas detectados via trânsito fotométrico pelo satélite TESS, utilizando observações espectroscópicas. Em ambos os casos, estão sendo realizadas observações com os espectrômetros NIRPS e HARPS, montados no telescópio de 3,60m do ESO/La Silla/Chile. Tais observações realizam-se dentro do programa de tempo garantido de observação (GTO) recebido do ESO, em retribuição à nossa participação na construção do espectrômetro NIRPS (Near Infrared Planet Searcher; Wildi et al. 2017).

O objetivo dessa fase do programa de iniciação foi a caracterização inicial de Objetos de Interesse observados pela Missão Espacial TESS, a partir de parâmetros estelares medidos pela Missão Espacial Gaia. Tais objetos correspondem a estrelas de diferentes tipos espectrais e estados evolutivos, os quais, portanto, necessitam de uma caracterização física para a identificação dos mesmos no Diagrama HR.

Metodologia

Para esse estudo foram selecionadas 5627 estrelas, com magnitudes Gaia MG entre -2,5 e 15,0 e índices de cor G-GRP distribuídos entre -0,5 e 2,0.

Para caracterização da referida amostra estelar construímos um Diagrama Cor-Magnitude Gaia utilizando a mesma metodologia desenvolvida por Fontinele et al. (2024), dando especial ênfase ao parâmetro RUWE medido pelo Gaia para cada estrela da amostra.

O parâmetro RUWE (Renormalized Unit Weight Error), no contexto no contexto das medidas realizadas pela Missão Gaia, é um indicador da qualidade da astrometria de uma fonte, calculando-se com base na paridade (erro) de um ajuste de cinco parâmetros e usando um fator de normalização baseado na magnitude aparente da fonte e na sua magnitude absoluta. Valores de RUWE menores que 1,4 indicam que a estrela observada é isolada, ou seja, sem possíveis companheiras binárias ou múltiplas, enquanto valores de RUWE igual ou maior que 1,4 indicam que a estrela, muito provavelmente, é parte de um sistema binário ou múltiplo.

Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra o principal resultado do presente trabalho, ou seja, o Diagrama Cor-Magnitude Gaia MG versus G-GRP, com uma barra de cores indicando os intervalos de valores do parâmetro RUWE para a presente amostra estelar de 5627 Objetos de Interesse TESS. Considerando que valores de RUWE menores que 1,4 indicam que a estrela observada é isolada, ou seja, sem possíveis companheiras binárias ou múltiplas, enquanto valores de RUWE igual ou maior que 1,4 indicam que a estrela, muito provavelmente, é parte de um sistema binário ou múltiplo, o Diagrama apresentado na Fig. 1 aponta para uma natureza variada de Objetos de Interesse TESS.

Além da região da Sequência Principal, onde se localizam, particularmente, estrelas com RUWE menor que 1,4 (pontos em cor azul), o referido Diagrama apresenta uma população significativa e Objetos de Interesse fora da Sequência Principal (pontos em cor amarela). Da amostra total de 5627 Objetos de Interesse TESS analisados no presente estudo, 813 mostram um valor de RUWE maior que 1,4, correspondendo a 14% da amostra.

Conclusão

Nosso trabalho apresenta uma análise pioneira sobre a caracterização física de 5627 estrelas observadas pelo TESS, apresentando assinaturas de trânsito fotométrico associado a objetos de sub-estelar, ou seja, planetária. A amostra aponta para duas populações estelares, a primeira constituída por estrelas da Sequência Principal, correspondendo em sua predominância a objetos isolados, ou seja, sem companheiras estelares e a segunda por estrelas localizadas acima da Sequência Principal, constituída por objetos com características binários ou múltiplos.

Referências

- Fontinele et al., 2024, ApJ 973, 106;
- Mayor and Queloz, 1995, Nature, 378, 355;
- Wildi et al. SPIE, 2017, 1040018, 15.
- Cadieux et al., 2024, ApJL, 960, L3;
- Canto Martins et al., 2023, Nature Astronomy, 108C;
- Extrasolar Planet Encyclopaedia/<http://exoplanet.eu>;
- Probst et al. 2020, Nature Astronomy, 4, 603;
- Cloutier et al. 2020, Astron. Journal, 160, 3;
- Leão et al. 2018, Astron. and Astrophysics, 620, 139;
- Lugger et al. 2017, , Nature Astronomy, 1, 0129;
- Gillon et al. 2016, Nature, 533, 221;
- Raymond et al. 2008, MNRAS, 384, 663;
- Winn and Fabrycky 2015, Annual Rev. of Astron. and Astrophysics, 53, 409;
- Van Eylen et al., 2021, MNRAS, 507, 2154;

Anexos



Diagrama Cor-Magnitude Gaia para 5627 estrelas observadas pela Missão Espacial TESS, definidas como Objetos de Interesse, os quais hospedam candidatos a planetas, planetas confirmados e planetas conhecidos.

CÓDIGO: ET1538

AUTOR: ESTHEFANNY THAIS DA SILVA CHACON

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: SÍNTESE DE BIONANOCOMPÓSITOS À BASE DE PECTINA E BENTONITA COM PROPRIEDADES DE RETARDÂNCIA À CHAMA.

Resumo

O desenvolvimento de materiais sustentáveis com propriedades resistentes à chama é essencial para aumentar a segurança em diversas aplicações industriais e reduzir o uso de materiais sintéticos. Nesta pesquisa, foram produzidas espumas bionanocompósitas a partir de pectina e bentonita, natural e pilarizada, e avaliadas quanto a suas propriedades. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que evidenciou uma estrutura porosa e homogênea. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) confirmou a interação entre a matriz polimérica e as argilas. Já nos testes mecânicos de compressão, as espumas apresentaram resistência satisfatória, reforçando sua viabilidade como alternativa sustentável para diferentes aplicações. Além disso, os ensaios de absorção de CO₂ mostraram que as espumas apresentaram maior capacidade de adsorção em comparação à argila isolada. Nos testes de absorção de água, a bentonita pilarizada apresentou maior retenção. Os testes de chama demonstraram que as espumas contendo argila natural apresentaram maior estabilidade térmica e desempenho retardante à chama.

Palavras-chave: Bionanocompósitos. bentonita. resistência à chama.

TITLE: SYNTHESIS OF PECTIN-BASED AND BENTONITE BIONANOCOMPOSITES WITH FLAME-RETARDANT PROPERTIES.

Abstract

The development of sustainable materials with flame-resistant properties is essential to enhance safety in various industrial applications and to reduce the use of synthetic materials. In this research, bionanocomposite foams were produced from pectin and bentonite, both natural and pillared, and evaluated regarding their properties. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), which revealed a porous and homogeneous structure. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the interaction between the polymeric matrix and the clays. In compression mechanical tests, the foams showed satisfactory strength, reinforcing their feasibility as a sustainable alternative for different applications. Furthermore, CO₂ adsorption tests demonstrated that the foams presented a higher adsorption capacity compared to isolated clay. In water absorption tests, pillared bentonite exhibited greater retention. Flame tests showed that the foams containing natural clay presented higher thermal stability and flame-retardant performance.

Keywords: Bionanocomposites. bentonite. flame resistance.

Introdução

O avanço da indústria polimérica revolucionou a fabricação de diversos produtos essenciais ao cotidiano humano. A crescente utilização de espumas à base de poliuretano (PU), especialmente como isolantes térmicos, tem gerado preocupações ambientais, devido à dependência de derivados de petróleo e aos impactos negativos desses materiais sobre o meio ambiente. Tratar e reduzir esses efeitos é necessário, exigindo a implementação de medidas sustentáveis para minimizar o impacto ambiental associado. Nesse contexto, a busca por alternativas sustentáveis tem incentivado o desenvolvimento de materiais poliméricos naturais, capazes de substituir os sintéticos.

A pectina, um polissacarídeo natural extraído de resíduos vegetais, surge como uma opção promissora por ser biodegradável, renovável e compatível com diferentes modificações estruturais (Almeida et al., 2019). Quando combinada com argilas, como a bentonita, sua estrutura e propriedades são significativamente modificadas, formando uma matriz híbrida que origina bionanocompósitos com desempenho aprimorado. A bentonita apresenta elevada área específica e capacidade de adsorção, características que a tornam uma alternativa para aplicações ambientais e tecnológicas. A modificação das bentonitas por meio do processo de pilarização resulta em argilas com estruturas interlamelares rígidas e estáveis térmica e mecanicamente, com espaçamento basal aumentado e maiores áreas superficiais (CASTALDI et al., 2004). A pilarização favorece a formação de poros bem distribuídos e termicamente estáveis, mantendo a estrutura lamelar e permitindo a funcionalização da superfície interna, o que amplia seu potencial como reforço em matrizes poliméricas.

A incorporação de argilas em matrizes poliméricas naturais é conhecida por melhorar o comportamento térmico e mecânico dos compósitos (Darder et al., 2017). Em especial, contribui para a resistência à chama, uma vez que, durante a queima, as argilas promovem a formação de uma camada que atua como barreira física, retardando a propagação do fogo e protegendo a estrutura interna do material. Além disso, a presença das argilas influencia outras propriedades fundamentais das espumas bionanocompósitas. Nos ensaios mecânicos, contribuem para o aumento da resistência à compressão, reforçando a estrutura do material. Também reduzem a degradação em meio aquoso, aumentando a estabilidade, e potencializam a capacidade de adsorção de CO₂, favorecendo aplicações em processos de captura de gases. Dessa forma, o desenvolvimento de espumas bionanocompósitas à base de pectina e bentonita representa uma alternativa ambientalmente responsável aos polímeros sintéticos, reunindo biodegradabilidade, estabilidade térmica e comportamento retardante à chama em um único material (Ballesteros et al., 2021).

Metodologia

Síntese:

O fluxograma apresentado na Figura 1 ilustra, de forma esquemática, as etapas envolvidas no processo de síntese para a obtenção das espumas bionanocompósitas.

Figura 1 - Fluxograma da metodologia de síntese

Fonte: autor, 2025.

Inicialmente, 1 g de pectina foi dissolvida em 50 mL de água destilada, sendo posteriormente levado para um agitador magnético até completa dissolução. As argilas foram pesadas em 0,05 g, dissolvidas em 30 mL de água destilada e submetidas à agitação magnética até a completa solubilização. Após a completa solubilização, os materiais dissolvidos foram misturados e mantidos em agitação magnética por 30 minutos. Em seguida a mistura foi então submetida à agitação mecânica em uma mesa agitadora (SOLAB SL-180/DT) por um período de 48 horas, permitindo a incorporação completa dos materiais e a formação homogênea da solução. Depois da incorporação dos materiais durante a agitação, as soluções foram transferidas para o freezer e mantidas lá por 24

horas à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para atingir um estado sólido através do congelamento completo. Posteriormente, as amostras foram removidas do congelador e submetidas ao processo de sublimação em um liofilizador (Christ alpha 2-4 LD plus), onde permaneceram por 120 horas a -20°C .

Caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Para a caracterização morfológica das espumas bionanocompósitas, foi realizada análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Tescan Mira 4, a fim de observar a estrutura superficial e a distribuição dos poros.

A interação entre os constituintes do material foi avaliada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), conduzida no espectrômetro Shimadzu IRSpirit, operando na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Resistência à compressão:

Os ensaios de compressão foram realizados conforme a norma ISO 844:2021 – Rigid Cellular Plastics, em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 3365, equipada com célula de carga de 5 kN. Os testes foram conduzidos em triplicata, utilizando corpos de prova cilíndricos (54 mm de altura $\times$ 28 mm de diâmetro).

Adsorção de CO_2 :

A capacidade de adsorção de CO_2 foi avaliada no equipamento ASAP 2050 (Micromeritics®), após degaseificação em duas etapas, com aquecimento controlado até $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. A absorção de água foi determinada pela imersão das espumas em água destilada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 min, seguida de secagem superficial com papel absorvente e pesagem, permitindo o cálculo da porcentagem de absorção.

Resistência à chama:

A resistência à chama foi analisado por testes de queima em ambiente controlado, com base na norma ASTM D4986–03, visando avaliar a estabilidade térmica e o potencial retardante das espumas.

Resultados e Discussões

Com o objetivo de avaliar os efeitos da incorporação das argilas na estrutura, nas interações químicas e no desempenho térmico das espumas bionanocompósitas, foram realizadas análises morfológicas, espectroscópicas e térmicas. As micrografias revelaram alterações significativas na estrutura das espumas com a incorporação das argilas. Como mostra na Figura 1.

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fonte: autor, 2025.

A Figura 2 (a) representa a micrografia do branco, espuma produzida apenas com o polímero, o branco apresentou uma morfologia porosa desorganizada, com cavidades irregulares e paredes finas, enquanto a espuma com bentonita natural, Figura 2 (b) apresentou poros mais definidos e maior espessura de parede, indicando reforço estrutural. A espuma com bentonita pilarizada, Figura 2 (c) também apresenta uma estrutura morfológica mais organizada, com poros pequenos e paredes espessas. É possível afirmar a partir das micrografias, que o reforço adicionado melhorou a resistência dos bionanocompósitos pela diminuição e organização dos poros.

Figura 3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Fonte: autor, 2025.

Os espectros de FTIR revelam bandas características associadas à pectina, como a banda larga em torno de 3300 cm^{-1} (vibração O–H) e a banda em $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=O do grupo carboxilato). Na Figura 3 (FOAM-BENT), observam-se deslocamentos e intensificações em bandas relacionadas às interações entre os grupos funcionais da pectina e os íons da bentonita, indicando boa interação entre a matriz e a argila. Para Figura 3 (FOAM BENT-PILC), observa-se a presença de bandas adicionais e um leve deslocamento das bandas principais, possivelmente relacionados aos pilares metálicos presentes na argila modificada.

Figura 4 - Gráfico de ensaio de compressão

Fonte: autor, 2025.

Figura 5 -: Antes e depois das espumas após a compressão

Fonte: autor, 2025.

Nos testes de compressão, mostrados nas Figuras 4 e 5 a espuma de pectina pura (B, Figura 5a), apresentou o maior módulo de elasticidade em comparação às espumas com adição de argila (BENT, Figura 5b) e (BENTPILC, Figura 5c). Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, ao incluir partículas, a matriz polimérica perde parte de sua continuidade, formando regiões frágeis que concentram tensões e facilitam a deformação, como já observado por outros autores (DARDER et al., 2007). Os valores de módulo de Young encontrados (0,05 a 0,09 MPa) estão dentro da faixa relatada para espumas poliméricas de baixa densidade e alta fração de poros. Isso indica que eles são comparáveis a outros biopolímeros descritos na literatura.

Figura 6 - Gráficos de Adsorção de CO₂ (Argila Bentonita e Compósito)

Fonte: autor, 2025.

Figura 7 - Gráficos de Adsorção de CO₂ (Argila Bentonita Pilarizada e Compósito)

Fonte: autor, 2025.

Os resultados de capacidade adsorção de CO₂, apresentados nas Figuras 6 e 7, mostraram que as espumas desenvolvidas a partir da incorporação de pectina e argila apresentaram desempenho superior quando comparado à quantidade de adsorção das argilas isoladas. Esse aumento pode estar relacionado à formação de uma rede porosa mais estável, favorecida pela matriz polimérica, que contribui para maior difusão e retenção das moléculas de CO₂. Além disso, o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich confirmou a natureza heterogênea da adsorção, indicando que os materiais possuem múltiplos sítios ativos disponíveis para o processo. Dessa forma, as espumas se mostraram mais eficientes que as argilas puras com maior capacidade de captura de CO₂.

Figura 8 - Resultados de Absorção de água

Fonte: autor, 2025.

Os resultados da Figura 8, mostraram diferenças significativas na absorção de água entre os bionanocompósitos. A espuma “Branco” apresentou o maior valor (87,13%), indicando maior sensibilidade à umidade. Já o material incorporado com bentonita (Bent)

apresentou absorção intermediária (48,12%), enquanto a amostra com argila pilarizada (Bent-P) apresentou o menor valor (31,39%). Essa tendência a forma de incorporação da argila influencia diretamente a interação do material com a água. Em especial, a presença de argilas tende a reduzir a absorção, atuando como barreira física e restringindo a difusão da água na matriz, o que torna os bionanocompósitos mais estáveis quanto à umidade quando comparados à espuma sem reforço.

Figura 9 – Resultados de teste de chama

Fonte: autor, 2025.

As imagens obtidas antes Figura 9 (a-c) e após Figura 9 (d-f) o ensaio de resistência à chama demonstram diferenças significativas no comportamento térmico das amostras. A espuma produzida apenas com o polímero Figura 9 (d) apresentou maior escurecimento e sinais visíveis de degradação térmica. A amostra contendo bentonita natural Figura 9 (e) apresentou o melhor desempenho, com menor carbonização e melhor preservação da estrutura, o que pode estar relacionado à sua maior capacidade de barreira térmica e dispersão eficiente na matriz. Por outro lado, a amostra com bentonita pilarizada (f) apresentou escurecimento mais acentuado, indicando menor resistência à chama em comparação com a bentonita natural.

Esses resultados indicam que a incorporação do reforço tornou os bionanocompósitos mais resistentes. Embora a pilarização da bentonita possa modificar favoravelmente algumas características estruturais, a bentonita natural demonstrou melhor desempenho em termos de resistência térmica.

Conclusão

As análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram que a incorporação das argilas proporcionou uma estrutura porosa mais organizada e paredes mais espessas, conferindo reforço estrutural às espumas. A espectroscopia FTIR confirmou a boa interação entre a matriz polimérica e as argilas, especialmente em relação à bentonita pilarizada, que apresentou interações adicionais relacionadas aos pilares metálicos. Os ensaios mecânicos demonstraram que a presença de partículas de argila reduziu ligeiramente o módulo de elasticidade da matriz, devido à interrupção da continuidade do polímero, os valores obtidos são compatíveis com espumas de baixa densidade descritas na literatura. Em relação à adsorção de CO₂, as espumas

bionanocompósitas mostraram desempenho superior às argilas isoladas, evidenciando que a matriz polimérica favorece a formação de uma rede porosa estável e eficiente na captura de gases. Nos testes de absorção de água, a presença das argilas atuou como barreira física, reduzindo significativamente a absorção e aumentando a estabilidade à umidade. Nos testes de resistência à chama, verificou-se que a bentonita natural proporcionou o melhor desempenho térmico, preservando a estrutura das espumas e retardando a propagação do fogo, enquanto a bentonita pilarizada apresentou menor eficiência nesse aspecto.

Dessa forma, as espumas bionanocompósitas desenvolvidas mostraram-se materiais promissores, combinando biodegradabilidade, resistência térmica, capacidade de adsorção de CO₂ e estabilidade à umidade. A incorporação de bentonita destacou-se como a estratégia eficaz para aumentar a resistência à chama, reforçando o potencial dessas espumas como alternativa sustentável aos materiais poliméricos sintéticos em aplicações industriais e ambientais.

Referências

ALBANEZ, Nelma. Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita) amido e sacarose. TesesUSP, 2008.

ALMEIDA, Jackson Azevedo de. Bionanocompósitos de baixa densidade baseados em amido de arroz, pectina e paligorsquita. 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BALLESTEROS, A. et al. Polystyrene/sepiolites nanocomposite foams: Relationship between composition, particle dispersion, extensional rheology, and cellular structure. *Materials Today Communications*, [s. l.], v. 29, 2021a.

CARDOSO, Elizabeth. Desenvolvimento de espumas parcialmente biodegradáveis a partir de blendas de PP/HMSPP com polímeros naturais e sintéticos. TesesUSP, 2014.

CASTALDI, D.; et al. Pilarização de argilas: síntese, propriedades e aplicações. *Applied Clay Science*, v. 27, n. 1-2, p. 9-20, 2004.

DARDER, M.; ARANDA, P.; RUIZ-HERNÁNDEZ, E.; HERRERA-MEDINA, J. Clay-polymer nanocomposites: Preparation, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 36, n. 10, p. 1629–1640, 2007.

DARDER, Margarita; MATOS, Charlene; ARANDA, Pilar; GOUVEIA, Rubia; RUIZ-HITZKY. Bionanocomposite foams based on the assembly of starch and alginate with sepiolite fibrous clay. *Carbohydrate Polymers*, ScienceDirect, v. 157, p. 1933–1939, fev. 2017.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. *Ciência Rural*, SciELO, v. 39, p. 246–263, jun. 2009.

SOYKEABKAEW, Nattakan; THANOMSILP, Chuleeporn; SUWANTONG, Orawan. A review: Starch-based composite foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, ScienceDirect, v. 78, p. 246–263, nov. 2015.

ZHANG, H.; WANG, Y.; LI, J. Morphological analysis of clay-polymer nanocomposites: Effect of clay type. *Applied Clay Science*, v. 178, p. 105–112, 2019.

Anexos



Figura 1 - Fluxograma da metodologia de síntese



Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Figura 3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)



Figura 4 - Gráfico de ensaio de compressão



Figura 5 - Antes e depois das espumas após a compressão



Figura 6 - Gráficos de Adsorção de CO₂ (Argila Bentonita e Compósito)



Figura 7 - Gráficos de Adsorção de CO₂ (Argila Bentonita Pilarizada e Compósito)



Figura 8 - Resultados de Absorção de água



Figura 9 – Resultados de teste de chama

CÓDIGO: ET1545

AUTOR: LEVI NASCIMENTO DE LIMA

COAUTOR: IARA BEZERRA DA SILVA

COAUTOR: ARTHUR VINICIUS SOUZA DA COSTA

ORIENTADOR: PABLO ELI SOARES DE OLIVEIRA

TÍTULO: Estimativa do footprint de uma torre micrometeorológica no bioma Caatinga

Resumo

A técnica 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 estimar o footprint de uma torre micrometeorológica instalada na Floresta Nacional de Açu (Assú-RN), no bioma Caatinga, 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.) e analisador de gás por infravermelho LI-7550 (LiCor Inc.), instalados a 10 m de altura, além de variáveis meteorológicas coletadas a cada minuto. A estimativa do footprint foi realizada 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: Caatinga; Footprint; Covariância dos vórtices; Fluxos turbulentos.

TITLE: Footprint estimation for a micrometeorological tower in the Caatinga biome

Abstract

The eddy covariance technique is widely used to quantify the fluxes of energy, water vapor, and carbon dioxide (CO₂) between the surface and the atmosphere. Measurements obtained from micrometeorological towers represent not only local conditions but also a region of influence known as the footprint, which corresponds to the area contributing to the turbulent fluxes as a function of wind direction, stability, and surface characteristics. This study aimed to estimate the footprint of a micrometeorological tower installed at the Açu National Forest (Assú, RN), in the Caatinga biome, in order to identify the main source areas contributing to the measured fluxes over time.

For this purpose, high-frequency (10 Hz) data of wind, sonic temperature, water vapor, and CO₂ were collected using a Windmaster Pro sonic anemometer (Gill Inc.) and a LI-7550 infrared gas analyzer (LiCor Inc.), installed at a height of 10 m, in addition to meteorological variables recorded every minute. The footprint estimation was carried out using the model proposed by Kljun et al. (2015), considering measurement height, Obukhov length, mean wind speed, friction velocity, surface roughness, and planetary boundary layer height.

Keywords: Caatinga; Footprint; Eddy covariance; Turbulent fluxes.

Introdução

O método de covariância de vórtices turbulentos é amplamente empregado na quantificação das trocas de propriedades, como energia e dióxido de carbono (CO₂), entre a superfície terrestre e a atmosfera. No ano de 2016, a base de dados da rede FLUXNET já contava com 459 sítios ativos (FLUXNET, 2020), o que evidencia a sua importância nas áreas micrometeorológicas e ecológicas. Apesar das limitações e desafios associados à técnica (MASSMAN; LEE, 2002; MAHRT, 2010), sua principal vantagem é fornecer estimativas de longo prazo dos fluxos superficiais a partir de medições de alta frequência das componentes do vento e do escalar de interesse. No entanto, ainda não há consenso quanto à melhor forma de quantificar os fluxos turbulentos, sobretudo em condições noturnas, quando a intensidade da turbulência é reduzida (AUBINET, 2008; FINNIGAN, 2008; MAHRT, 2010).

Durante o dia, a mistura vertical é intensa, e a turbulência apresenta magnitude suficiente para efetivar o transporte vertical de escalares, como o CO₂. Nessas condições, assume-se que o NEE é equivalente ao fluxo turbulento vertical, pois constitui uma aproximação satisfatória. Entretanto, em períodos noturnos, especialmente em terrenos heterogêneos ou inclinados e sob ventos fracos, essa aproximação tende a subestimar as trocas entre floresta/solo e atmosfera. Nessas circunstâncias, a turbulência pode não ser suficiente para sustentar o transporte vertical adequado de CO₂, e, portanto, outros termos da

equação de balanço de massa tornam-se relevantes. Como os ecossistemas atuam, em geral, como fonte de CO₂ à noite e como sumidouro durante o dia, essa subestimativa noturna pode gerar um viés sistemático, resultando em superestimativa do sequestro de carbono (AUBINET, 2008).

Uma alternativa para reduzir esse problema consiste em adicionar ao fluxo turbulento um termo referente ao armazenamento de CO₂ (S) na camada entre o solo e a altura de medição. Esse termo é definido pela integração vertical da variação da concentração de CO₂ em determinado intervalo de tempo (WOFSY et al., 1993 apud PATTEY et al., 2002) e decorre da equação de balanço de massa, na qual são negligenciados os termos de advecção e divergência horizontal.

As 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 pela contribuição das fontes 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 CO₂. 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 torres micrometeorológicas pertencentes à Rede de Torres do INCT OndaCBC, cujo objetivo principal é monitorar o balanço de energia, água e CO₂ 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 Floresta Nacional de Açu, no município de Assú-RN, bioma Caatinga, nas coordenadas latitude -5°34'34.9" (-5.57637) e longitude -36°56'26.2" (-36.9406). 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 CO₂ e vapor d'água, utilizando um anemômetro sônico tridimensional com analisador de gás integrado IRGASON (Campbell Sci. Inc). 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 HMP45C (Vaisala), em intervalos de 30 minutos. Todas as medições são realizadas a 11 m de altura sobre a vegetação da Caatinga.

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 CO₂ 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-se 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.

Resultados e Discussões

A estimativa do footprint foi realizada utilizando o cálculo simplificado (1D) disponibilizado no site de Kljun et al. (2015), que gera resultados aproximados do footprint, embora a própria autora destaque que este método não apresenta a mesma precisão dos cálculos realizados com os scripts completos disponíveis para download no site. Ainda assim, os arquivos resultantes da estimativa online permitem a geração de distribuições tanto na forma 1D quanto 2D, que foram utilizadas para a construção dos gráficos apresentados nesta seção.

O gráfico do footprint integrado indica que cerca de 90% dos fluxos são captados até aproximadamente 150 m de distância da torre, com pico de contribuição em torno de ~15 m. Este resultado é fundamental, pois fornece uma estimativa prática da área de influência

da torre micrometeorológica sobre os fluxos medidos, permitindo assim maior confiabilidade na interpretação das trocas de energia, água e CO₂ no bioma Caatinga.

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 até pelo menos 15 m de distância. A forma alongada 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.

O gráfico 3D, reforça 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. Este comportamento está de acordo com resultados encontrados em estudos semelhantes realizados em ecossistemas semiáridos, nos quais a rugosidade da superfície exerce influência significativa na dispersão turbulenta.

A figura 4 detalha de maneira mais clara a intensidade relativa das contribuições. As cores quentes (amarelo e laranja) marcam a região de maior contribuição, localizada entre 10 e 20 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, fato esperado para a altura de instalação dos sensores (9 m).

Conclusão

De forma geral, os resultados obtidos demonstram que, mesmo utilizando uma abordagem mais simplificada (1D), foi possível identificar a área de maior contribuição para os fluxos turbulentos medidos. A estimativa do footprint da torre micrometeorológica instalada na Caatinga (Lat.: -5°34'34.9"; Long.: -36°56'26.2") indicou que a maior contribuição ocorre a aproximadamente 15 m da torre, com 90% das contribuições concentradas em um raio de até 150 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 com modelos mais robustos de footprint (como o fornecido por Kljun et al., 2015), especialmente para capturar a heterogeneidade espacial típica da Caatinga.

Referências

AUBINET, M. Eddy covariance CO₂ 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.

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.

Anexos



Figura 1: Footprint Integrado (1D)



Figura 2: Gráfico de contornos do footprint (2D).



Figura 3: Gráfico tridimensional do footprint (3D).



Figura 4: Mapa de contorno preenchido



Torre micrometeorológica, Flona Açú, RN

CÓDIGO: ET1548

AUTOR: HENRIQUE EDUARDO SOARES LOPES DA FONSECA

ORIENTADOR: LUCIANO RODRIGUES DA SILVA

TÍTULO: Revisão do modelo de Natal

Resumo

Os modelos de Redes Complexas frequentemente abordados na literatura não seguem em sua construção o uso de uma métrica. Um exemplo, de extrema importância, é o modelo livre de escala, proposto por Réka Albert e László Barabási. Tal modelo segue uma regra de ligação preferencial, nos quais os vértices mais antigos e mais conectados têm maior chance de receber novas ligações. No presente trabalho, foi proposta uma regra de ligação semelhante ao modelo livre de escala, porém com a adição de uma métrica estabelecida pela distância Euclidiana entre os vértices. Este modelo recebeu o nome de modelo de Natal por ter sido proposto inicialmente em Natal/RN. Este modelo apresenta uma distribuição de conectividade $P(k)$ dada por funções q-exponenciais que resultam da Mecânica Estatística de Tsallis ou Mecânica Estatística não-extensiva.

Palavras-chave: Redes Complexas, Modelo de Natal, Mecânica estatística não-extensiva

TITLE: Review of the Natal model

Abstract

The models of Complex Networks frequently discussed in the literature often do not incorporate a metric in their construction. A highly important example is the scale-free model, proposed by Réka Albert and László Barabási. This model follows a preferential attachment rule, where older and more connected vertices have a higher probability of receiving new links. In the present work, we propose a similar attachment rule to the scale-free model, but with the addition of a metric given by the Euclidean distance between the vertices. This model was named the Natal model because it was initially proposed in the city of Natal. The model exhibits a connectivity distribution $P(k)$ described by q-exponential functions, which arise from Tsallis' Statistical Mechanics, also known as non-extensive Statistical Mechanics.

Keywords: Complex Networks, Natal Model, non-extensive statistical Mechanics.

Introdução

As redes complexas constituem uma área interdisciplinar que abrange diversos campos do conhecimento, como a física, a matemática, a biologia e as ciências sociais. Uma rede é formalmente definida como um conjunto de vértices (ou nós) interconectados por arestas (ou ligações). O estudo formal de redes teve início em 1736, com Leonhard Euler, ao investigar o problema das sete pontes de Königsberg, considerado o marco fundador da teoria dos grafos. Desde então, a área evoluiu significativamente. Na década de 1960, Erdős e Rényi propuseram um modelo de grafos aleatórios, estabelecendo as bases para a análise estatística de redes. Já nos anos 1990, Barabási e Albert introduziram o modelo de rede livre de escala, baseado em crescimento e ligação preferencial, o que permitiu representar com maior fidelidade redes reais. Contudo, esses modelos clássicos são essencialmente topológicos, não considerando a disposição espacial dos vértices. Na prática, muitas redes reais, como redes de transporte e distribuição elétrica, dependem da distância entre nós. Nesse contexto, surge o modelo de Natal, que incorpora uma métrica geométrica (a distância Euclidiana) na regra de ligação preferencial, além de apresentar uma distribuição de conectividade relacionada às funções q-exponenciais da mecânica estatística não-extensiva.

Metodologia

O objetivo inicial deste trabalho foi consultar trabalhos na literatura que abordem o modelo de Natal e então estudar os resultados que o conectam a estatística não-extensiva. Para isso, a metodologia foi dividida em duas etapas: uma revisão teórica e a implementação de simulações computacionais. Definição de Redes: uma rede pode ser definida como sendo um conjunto de objetos conectados entre si. Esses objetos são chamados de vértices (nós ou sítios) e as conexões de arestas (ligações) [7]. Topologia da Rede: indica como os vértices e arestas estão distribuídas na rede, isto é, indica a estrutura da rede. Por meio desta característica podemos verificar se as ligações estão de forma aleatória ou se seguem um certo parâmetro de ligação preferencial. Grau do vértice: O grau de um vértice se dá pelo número de ligações que este vértice contém. Outro fato interessante é que o grau do vértice expressa o número de vizinhos que um sítio possui. Essa característica também é nomeada de conectividade e é representada pela letra k . Distribuição de conectividade: A distribuição de conectividade $P(k)$, também chamada de distribuição de grau, indica a probabilidade de que um vértice qualquer na rede possua k vizinhos, ou seja, define a fração de sítios da rede que apresentam determinado grau k . Esta propriedade também expressa a topologia da rede. Em geral existem dois tipos de distribuições de conectividade: localizada e não localizada. Mecânica estatística não-extensiva: Na Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs, a entropia é aditiva e extensiva, sendo proporcional ao número de constituintes do sistema. Essa abordagem é adequada para sistemas com interações de curto alcance [12,10]. A mecânica estatística não-extensiva nasce com a proposta de generalizar a estatística de Boltzmann-Gibbs, cuja expressão para entropia é dada por $S = -k_B \ln \pi$ (1) onde, para o ensemble canônico, a distribuição de probabilidade é $\pi_i \propto e^{-\beta E_i}$ [9]. Em sistemas fortemente (ou moderadamente) correlacionados o crescimento do número de estados possíveis do sistema (W) pode ser mais lento que o exponencial, por exemplo, por meio de uma lei de potência, ou uma relação similar: $W \propto N^\alpha$. Esta relação entre número de estados faz com que a entropia se torne não extensiva. Para recuperar esta extensividade em sistemas fortemente correlacionados, Constantino Tsallis propôs, em 1988, uma generalização da para a Mecânica Estatística. Na generalização a entropia

de Tsallis assume a forma: $S_q = k(q-1)1 - 1 W p_i^q$ (2) onde S_q corresponde a entropia não-aditiva (q -entropia), k é uma constante positiva, W é o número total de possibilidades microscópicas do sistema, p_i é a probabilidade de encontrar o sistema no estado microscópico i e q é o índice entrópico que caracteriza o grau de não extensividade do sistema. No limite que $q = 1$ a entropia generalizada de Tsallis recupera a entropia extensiva padrão de Boltzmann-Gibbs [10]. Modelo de Barabási e Albert (BA): No modelo de rede livre de escala, diferente do modelo aleatório, a rede não inicia com um número fixo de nós. O modelo segue uma evolução temporal, onde o número de vértices aumenta com o tempo e a distribuição de conectividade segue uma lei de potência. A principal característica dessa rede é a conexão preferencial, onde os novos sítios adicionados na rede tendem a se conectar aos sítios mais conectados (geralmente mais antigos), gerando assim os chamados pólos ou hubs. Modelo de Natal: Em redes reais, a distância Euclidiana entre os sítios pode influenciar a formação de ligações. Em 2005, Soares et al. propuseram o Modelo de Natal, uma extensão do modelo BA com a inclusão de um fator geométrico que penaliza ligações longas. A nova regra de ligação é dada por: $i, j = k_{ij} - i k_{ij} - j$ (3) onde k_i é o grau do vértice i , r_{ij} é a distância Euclidiana entre os vértices i e j , e α é um parâmetro que regula a influência da distância. Para construir esse modelos Soares et al. consideraram um plano contínuo, uma vez que o modelo é bidimensional. Para sortear a posição dos sítios no plano foram utilizadas coordenadas polares. Para cada sítio da rede foi sorteada a distância r e a direção θ . A distribuição das distâncias é dada pela função $PG(r)$ que será definida abaixo e a distribuição dos ângulos é uniforme. A distribuição de conexões entre os sítios da rede seguem a regra de ligação preferencial descrita abaixo. O modelo MN é construído a partir do seguinte algoritmo [13]: O sítio $i = 1$ é colocado em uma origem arbitrária no plano; O sítio $i = 2$ é colocado no plano a uma distância r do sítio $i = 1$ escolhida aleatoriamente, obedecendo à distribuição: $PG(r) \propto 1/r^2 + G$ a escolha da direção é dada pelo ângulo θ o qual é aleatoriamente obtido de uma distribuição uniforme, tal que $0 \leq \theta \leq 2\pi$. Após isso o sítio $i = 2$ liga-se ao sítio $i = 1$. A partir deste passo, o centro de massa do sistema é sempre recalculado e o novo sítio ($i > 2$) que chega à rede é colocado no plano a uma distância r do novo centro de massa do sistema. Esta distância é dada pela distribuição de probabilidade do item anterior. O sítio recém-chegado irá então conectar-se a um dos sítios pré-existentes da rede através da seguinte regra de ligação preferencial: $i, j = k_{ij} - i k_{ij} - j$ Em que i, j é a probabilidade do sítio i se conectar ao sítio j . O índice i refere-se ao sítio pré-existente e j ao sítio recém chegado. O passo anterior deverá ser repetido até o tamanho desejado do sistema.

Resultados e Discussões

Nesta seção apresentamos os resultados para a distribuição de conectividade das simulações do modelo Natal e faremos a conexão desta distribuição através da estatística de Tsallis. As simulações computacionais implementadas seguiram a regra de ligação preferencial modificada do Modelo de Natal, variando o parâmetro A responsável pelo peso da distância Euclidiana nas ligações. Os resultados indicaram que, para $A=0$, o modelo recupera o comportamento característico do modelo de Barabási-Albert, com distribuição de conectividade $P(k)$ ajustada por uma lei de potência, enquanto para valores cada vez maiores deste parâmetro a distribuição é bem ajustada pela equação $P(k) = P_0 e^{-k}$ (figura 2). Esta equação está ligada a estatística

não-extensiva de Tsallis, onde eq é a função q -exponencial, e é o número característico de ligações e q é o índice entrópico.

Conclusão

Neste trabalho foi feita uma revisão a respeito do modelo de rede, denominado modelo de Natal. No decorrer do trabalho, foi apresentado o modo de construção para o modelo estudado e, a partir disso, apresentamos resultados obtidos pelos autores de [10,13]. Estes resultados levam à conexão entre a distribuição de conectividade do modelo e a estatística de Tsallis, que surge como uma generalização para distribuição de Boltzmann-Gibbs, pois os pontos obtidos da distribuição de conectividade estão muito bem descritos por q -exponenciais advindas desta generalização.

Referências

- [1] ERDŐS, Paul; RÉNYI, Alfréd. On the evolution of random graphs. Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci, v. 5, n. 1, p. 17-60, 1960.9o [2] BARABÁSI, Albert-László. Linked: The new science of networks. 2003. [4] BRITO, Samurái Gomes de Aguiar. Papel da dimensionalidade em redes complexas: conexões com a mecânica estatística não-extensiva. 2016. 138f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. [5] NUNES, Thiago Crisóstomo Carlos. Relevância da dimensionalidade no modelo de Bianconi-Barabási. 2017. 128f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. [6] OLIVEIRA, Rute Melo de. Ligações preferenciais em redes complexas: modelo de desafinidade. 2018. 91f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. [7] OLIVEIRA, Raabe Melo de. Entropia de informação de redes clássicas e complexas. 2019. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Física - Bacharelado, Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. [8] BRITO, Samurái; DA SILVA, L. R.; TSALLIS, Constantino. Role of dimensionality in complex networks. Scientific reports, v. 6, p. 27992, 2016. [9] Pathria, R. K., and Bale, P. D. Statistical Mechanics. Elsevier, 2011 [10] OLIVEIRA, R. M. d. Conexões entre redes complexas geométricas e a q -estatística. [11] SOARES, D. J. B.; TSALLIS, C. M. A. M. D. S. L. R. Preferential attachment growth model and nonextensive statistical mechanics. Europhys. Lett. 70,1 (Apr. 2005), 70–71. [12] Salinas, S. R. A. Introdução à física estatística. EDUSP, 2013. [13] BRITO, Samurái; Papel da dimensionalidade em redes complexas: conexões com a mecânica estatística não-extensiva, 2017

Anexos



imagem representativa do problema de Königsberg



Ajustes da distribuição de conectividade com a função $P(k) = P_0 e^{-k}$ para típicos valores de α_A e $d = 1$.

CÓDIGO: ET1560

AUTOR: JOSE WALLESON VERISSIMO DE SOUZA

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Desenvolvimento de Instrumentação Analítica para monitoramento de processos químicos em tempo real (online monitoring)

Resumo

O descarte de lixo eletrônico cresce em ritmo alarmante, configurando um desafio ambiental e social. Em 2024, o Brasil gerou 2,4 milhões de toneladas desse resíduo, com baixa taxa de reciclagem. Considerando a presença de metais nobres em microchips descartados, este trabalho propõe sua reciclagem para a fabricação de sensores eletroquímicos de baixo custo, sustentáveis e alinhados à economia circular. Moldes foram projetados em AutoCAD™ e impressos por tecnologia de impressão 3D, permitindo a confecção de eletrodos encapsulados em resina epóxi na forma de um arranjo de microeletrodos de ouro. A caracterização morfológica (MEV/EDS) confirmou a exposição das estruturas metálicas, enquanto a voltametria cíclica demonstrou comportamento sigmoidal típico de microeletrodos, com respostas reprodutíveis e reversíveis. Os resultados comprovam a viabilidade da proposta, com aplicações promissoras no monitoramento de espécies químicas em matrizes ambientais, farmacêuticas e clínicas. Inserido no conceito de urban mining, o projeto transforma resíduos eletrônicos em insumos valiosos, contribuindo para a sustentabilidade e abrindo espaço para iniciativas empreendedoras em tecnologias limpas, unindo inovação científica, impacto ambiental positivo e oportunidades econômicas.

Palavras-chave: lixo eletrônico; sensores sustentáveis; impressão 3D; eletroquímica

TITLE: Development of Analytical Instrumentation for Real-Time Monitoring of Chemical Processes (Online Monitoring)

Abstract

Electronic waste is growing at an alarming rate, posing both environmental and social challenges. In 2024, Brazil generated 2.4 million tons of this waste, with a low recycling rate. Considering the presence of noble metals in discarded microchips, this work proposes their recycling for the fabrication of low-cost, sustainable electrochemical sensors aligned with the principles of the circular economy. Molds were

designed in AutoCAD™ and produced via 3D printing technology, enabling the construction of epoxy-resin-encapsulated electrodes in the form of a gold microelectrode array. Morphological characterization (SEM/EDS) confirmed the exposure of metallic structures, while cyclic voltammetry demonstrated the sigmoidal behavior typical of microelectrodes, with reproducible and reversible responses. The results confirmed the feasibility of the proposed approach, with promising applications in monitoring chemical species in environmental, pharmaceutical, and clinical matrices. Framed within the concept of urban mining, the project transforms electronic waste into valuable inputs, contributing to sustainability and opening avenues for entrepreneurial initiatives in clean technologies, thus combining scientific innovation, positive environmental impact, and economic opportunities.

Keywords: electronic waste; sustainable sensors; 3D printing; electrochemistry

Introdução

O lixo eletrônico (e-waste) é um dos resíduos de crescimento mais acelerado no mundo. Segundo o The Global E-waste Monitor 2024, o Brasil descartou cerca de 2,4 milhões de toneladas em 2024 (BALDE et al., 2024), um aumento de 15% em relação ao ano anterior. Globalmente, em 2022 foram gerados 62 milhões de toneladas, das quais apenas 22,3% tiveram destinação correta. Além de ocupar aterros, esse resíduo libera metais pesados, retardadores de chama e compostos halogenados, causando sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente (NATUME; SANT'ANNA, 2011). A ausência de políticas públicas eficazes e a baixa infraestrutura de reciclagem reforçam a necessidade de soluções que aliem inovação, sustentabilidade e redução de impactos ambientais.

Entre os componentes mais valiosos dos resíduos eletrônicos estão os microchips de placas-mãe, que apresentam estruturas micrométricas de ouro, metal de alta condutividade elétrica e estabilidade química, amplamente aplicado em dispositivos eletroanalíticos. Entretanto, a recuperação convencional desse metal é cara e ambientalmente impactante, o que torna relevante propor estratégias que favoreçam o reuso no contexto da economia circular.

Na Química Analítica, a impressão 3D tem se destacado como tecnologia inovadora, permitindo a produção rápida, personalizada e econômica de dispositivos laboratoriais (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2021). Essa técnica possibilita a criação de suportes, células, adaptadores e peças específicas, além de facilitar modificações rápidas em protótipos. A metodologia empregada neste trabalho baseia-se na impressão 3D por modelagem por deposição fundida (FDM), caracterizada pelo baixo custo e pela eliminação da necessidade de processos sofisticados, como a fotolitografia. Associado ao encapsulamento em resina epóxi, esse processo permite o aproveitamento direto de microchips reciclados na construção de sensores eletroquímicos robustos e acessíveis.

Os métodos eletroquímicos são atrativos por sua alta sensibilidade, seletividade, baixo custo e possibilidade de miniaturização, sendo alternativas competitivas a técnicas como cromatografia. O uso de microeletrodos amplia essas vantagens devido ao regime de difusão radial, que assegura correntes estáveis mesmo em baixas concentrações e sem eletrólito de suporte. Contudo, microeletrodos isolados produzem sinais de baixa

intensidade; por isso, arranjos de microeletrodos — como os presentes em microchips reaproveitados — garantem ganho de sinal sem perda de estabilidade.

Assim, o presente trabalho descreve a fabricação e caracterização de sensores eletroquímicos produzidos a partir de microchips obsoletos. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica, confirmando a integridade e funcionalidade dos dispositivos. Em etapas futuras, esses sensores poderão ser aplicados ao monitoramento de espécies químicas em matrizes ambientais, farmacêuticas e clínicas. A proposta integra sustentabilidade, inovação científica e potencial empreendedor, alinhando-se ao conceito de urban mining, no qual resíduos eletrônicos são transformados em recursos tecnológicos de alto valor agregado. Dessa forma, o projeto contribui para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, em especial o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura).

Metodologia

2.1 Reagentes e soluções: Todos os reagentes foram utilizados em grau analítico, sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada proveniente de sistema de osmose reversa (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

2.2 Calibração da impressora 3D: A calibração foi necessária para assegurar qualidade às peças impressas, já que as configurações padrão não forneceram resistência adequada. Primeiramente, aplicou-se o método da torre de temperatura, que consiste em segmentos impressos em diferentes temperaturas do bico extrusor (Figura 1a). O ensaio permite identificar a faixa ideal, pois temperaturas baixas comprometem a adesão entre camadas, enquanto valores elevados geram defeitos como stringing e superfícies rugosas (SHER, 2020). A análise indicou 185°C como temperatura ótima para o material, equilibrando aderência, acabamento e precisão dimensional (Tabela 1). Em seguida, imprimiu-se um cubo de calibração ($20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$) (Figura 1b), amplamente empregado para verificar precisão dimensional, regularidade de camadas e qualidade superficial. A comparação entre dimensões reais e nominais permitiu identificar falhas de extrusão, retração ou variações de velocidade. Esse ensaio também definiu o ajuste da mesa aquecida, essencial para boa adesão da primeira camada e para evitar defeitos como warping. A partir dos testes, foram fixados os parâmetros finais de impressão: extrusor a 185°C , mesa a 60°C , espessura de camada de $0,2 \text{ mm}$, densidade de preenchimento de 30% e velocidade de $40 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tabela 1).

2.3 Prototipagem e fatiamento: Os modelos foram desenvolvidos no software AutoCAD™, considerando as dimensões do microchip ($18 \times 6 \text{ mm}$). O formato em “marreta” foi escolhido por garantir encaixe seguro e economia de material (Figura 2). O fatiamento foi realizado no software Ultimaker Cura™ (versão 5.9.1, Windows 64-bit), onde os parâmetros de impressão foram configurados. Os arquivos gerados em formato .gcode foram enviados diretamente à impressora.

2.4 Impressão 3D dos moldes em PLA: Os moldes foram produzidos em PLA (filamento Creality HP Ultra, $1,75 \text{ mm}$) em impressora FDM Creality Ender 3 V3 SE.

Após a impressão, as peças foram lixadas para suavizar superfícies e facilitar o desmolde. O projeto incluiu fundo removível para simplificar a separação após a secagem (Figura 3).

2.5 Fabricação da matriz em silicone: A partir do molde em PLA, confeccionou-se a matriz em silicone (Siquimol 6014, Siquiplast), catalisada a 4% em massa. Foram pesados 142 g do material, baseando-se no volume interno dos moldes e na densidade aproximada da borracha, a fim de reduzir desperdícios. O molde foi colocado em placa de Petri e preenchido com a mistura. Após 24 h de cura, as peças foram desmoldadas, resultando na matriz de silicone empregada no encapsulamento do microchip e na formação do arranjo de microeletrodos de ouro (Figura 4).

2.6 Preparação da estrutura interna do eletrodo: Foi utilizado um microchip modelo LM348N (Figura 5a). Os pinos foram soldados a fio de cobre flexível, posteriormente conectado a uma haste rígida de cobre (1 mm de diâmetro $\times$ 110 mm de comprimento) utilizando tinta condutiva de prata (Epo Tek, EUA). O resultado pode ser visualizado na Figura 5b. Para isolamento elétrico e fixação adequada, foi adicionado tubo termoplástico (Figura 5c).

2.7 Encapsulamento em resina epóxi: A estrutura interna foi posicionada no centro da matriz de silicone, de modo que apenas a haste de cobre permanecesse exposta como terminal de contato. A matriz foi então preenchida lentamente com resina epóxi (Redelease 2004) e catalisador (Redelease 3154), na proporção 100:43 (m/m), conforme recomendações do fabricante. Após 24 h de cura, o eletrodo foi desmoldado (Figura 6).

2.8 Finalização do eletrodo: As laterais do eletrodo encapsulado foram lixadas para remover excessos. A face contendo o microchip foi polida com lixas de diferentes granulometrias (G120 a G2000) até a exposição das estruturas de ouro. O dispositivo foi lavado com água destilada e submetido a banho ultrassônico (Elma Transsonic T460, 35 kHz, 30 min, em acetona) para remoção de resíduos.

2.9 Caracterização morfológica e eletroquímica: A superfície do eletrodo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan Vega 4, LABCIM-UFRN) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizada para mapeamento elementar (Figuras 7 e 8). A caracterização eletroquímica foi realizada em potenciostato Autolab PGSTAT302N (software NOVA 2.11), utilizando célula convencional de três eletrodos: o sensor produzido como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl/KCl(3M) como referência e Pt como contraeletrodo. As medidas foram conduzidas por voltametria cíclica em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol·L⁻¹ + KCl 100 mmol·L⁻¹, na faixa de +0,6 a -0,1 V vs. Ag/AgCl/KCl(3M), a 30 mV·s⁻¹ (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Resultados e Discussões

3.1 Análise da superfície do eletrodo

A Figura 7 apresenta uma visão geral da região central do eletrodo, onde se pode observar a presença de estruturas de contraste distinto correspondentes às estruturas de ouro internas do microchip que forma o arranjo de microeletrodos de ouro. A análise em maior ampliação (Figuras 7.I e 7.II) revelou regiões bem delimitadas, com ilhas de ouro distribuídas de forma heterogênea, formando o arranjo de microeletrodos.

A caracterização elementar foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). O espectro obtido (Figura 8.I) confirmou a presença de ouro (Au) como principal componente metálico, além de identificar elementos residuais provenientes da matriz polimérica e do encapsulamento. O mapeamento elementar (Figura 8.II) demonstrou a distribuição homogênea do Au na superfície exposta do microchip, assegurando que a etapa de polimento foi eficiente para revelar os contatos metálicos de interesse.

A área geométrica do arranjo de microeletrodos foi estimada a partir das imagens obtidas por MEV, processadas no software ImageJ. O valor calculado foi de aproximadamente 0,0395 mm². Esse parâmetro é fundamental, pois a resposta eletroquímica de microeletrodos está diretamente associada à área ativa exposta e ao regime de difusão radial estabelecido ao redor da superfície eletródica.

3.2 Caracterização eletroquímica utilizando Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do arranjo de microeletrodos de ouro foi investigado por voltametria cíclica, utilizando uma solução de K₃[Fe(CN)₆] 10 mmol/L em KCl 100 mmol/L como eletrólito suporte. O potencial foi varrido de + 0,6 a - 0,1 V vs. Ag/AgCl/KCl(3M), com velocidade de varredura de 30 mV/s. O voltamograma resultante (Figura 9) apresentou perfil sigmoidal, característico de conjuntos de microeletrodos. Esse comportamento confirma que a geometria do arranjo proporciona um regime de difusão radial estável, distinto da difusão linear observada em eletrodos macroscópicos. Além disso, a intensidade de corrente observada foi da ordem de microampères, coerente com a literatura para esse tipo de sistema.

A soma das respostas individuais dos microeletrodos que compõem o arranjo gera uma amplificação do sinal, sem comprometer a estabilidade do processo difusional. Essa combinação garante maior sensibilidade analítica, bem como possibilidade de detecção em baixas concentrações e em condições menos controladas (por exemplo, em ausência de eletrólito de suporte ou em meios turbulentos). Esses resultados corroboram a eficácia do processo de fabricação, demonstrando que os eletrodos produzidos a partir de microchips reciclados mantêm integridade estrutural e funcionalidade eletroquímica comparável a arranjos de microeletrodos obtidos por técnicas tradicionais, como fotolitografia.

Conclusão

O presente trabalho comprovou a viabilidade da reciclagem de microchips de computadores obsoletos para a fabricação de eletrodos sustentáveis, de baixo custo e com desempenho eletroquímico satisfatório. A caracterização morfológica confirmou a exposição das estruturas metálicas de ouro, enquanto os estudos eletroquímicos revelaram o comportamento sigmoidal característico de arranjos de microeletrodos, evidenciando transporte de massa eficiente e respostas reprodutíveis.

Esses resultados demonstram que a estratégia desenvolvida não apenas substitui processos tradicionais de fabricação de eletrodos, como também promove ganhos ambientais e econômicos, alinhados à Química Verde e à economia circular. Além disso, reforça-se a importância da impressão 3D como ferramenta acessível e inovadora para a prototipagem de dispositivos analíticos, democratizando o acesso a sensores de alta performance em laboratórios de ensino e pesquisa.

Inserido no contexto de urban mining, o projeto mostra-se capaz de transformar resíduos eletrônicos em insumos de alto valor tecnológico, fortalecendo não apenas a sustentabilidade, mas também abrindo perspectivas de empreendedorismo científico. A fabricação de sensores eletroquímicos a partir de lixo eletrônico pode inspirar iniciativas de base tecnológica voltadas ao desenvolvimento de soluções limpas e sustentáveis, estimulando a criação de modelos de negócio inovadores que integrem ciência, impacto ambiental positivo e oportunidades econômicas.

Como perspectivas, este trabalho aponta para uma aplicação futura de grande relevância social e ambiental: a utilização do sensor desenvolvido no monitoramento em tempo real de espécies químicas em águas, incluindo ambientes costeiros e oceânicos, além de possíveis aplicações nas áreas farmacêutica e clínica. A metodologia de prototipagem também pode ser adaptada para outras arquiteturas de eletrodos, ampliando ainda mais as possibilidades de uso. A disponibilidade de métodos analíticos sustentáveis, de baixo custo e alta sensibilidade é essencial para acompanhar os impactos da poluição e das mudanças climáticas sobre os recursos hídricos. Ao propor o reaproveitamento de resíduos eletrônicos para gerar tecnologia capaz de proteger ecossistemas aquáticos, este projeto evidencia como a ciência pode integrar inovação, empreendedorismo, sustentabilidade e preservação ambiental, alinhando-se tanto à cultura oceânica quanto aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 6 – Água Potável e Saneamento; ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis; e ODS 14 – Vida na Água).

Referências

BALDE, C. P. et al. The Global E-waste Monitor 2024: Electronic Waste Rising Five Times Faster than Documented E-waste Recycling. 4. ed. Bonn; Geneva; Rotterdam: United Nations Institute for Training and Research (UNITAR); International Telecommunication Union (ITU); Fondation Carmignac, 2024. Disponível em: <https://globalewaste.org/>.

BROWNE, M. P.; REDONDO, E.; PUMERA, M. 3D printing for electrochemical energy applications. *Chemical Reviews*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00783>.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. 3. ed. Cham: Springer, 2021.

NATUME, R. Y.; SANT'ANNA, F. S. P. Resíduos eletroeletrônicos: um desafio para o desenvolvimento sustentável e a nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, v. 5, n. 2, p. 120–135, 2011.

RICHTER, E. M. et al. Complete additively manufactured (3D-printed) electrochemical sensing platform. *Analytical Chemistry*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00783>.

SHER, D. *3D Printing Failures: 2020 Edition – How to Diagnose and Repair All Desktop 3D Printing Issues*. Independently Published, 2020.

SILVA, A. L. et al. A 3D printer guide for the development and application of electrochemical cells and devices. *Frontiers in Chemistry*, v. 9, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.674263>.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. São Paulo: Edusp, 2013.

VAN DER VELDEN, B.; OETTING, C.; VAN DE SANDE, F. *The 3D Printing Handbook: Technologies, Design and Applications*. Amsterdam: 3D Hubs B.V., 2017.

ZHONG, W. et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. *Materials Science and Engineering A*, v. 301, n. 2, p. 125–130, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01414-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01414-6).

SELEMANI, M. A. et al. 3D printed microfluidic devices with electrodes for electrochemical analysis. *Analytical Methods*, v. 16, n. 41, p. 6941–6953, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4AY01701C>.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5



Figura 6



Figura 7



Figura 8



Figura 9



Tabela 1

CÓDIGO: ET1581

AUTOR: CAIO MAURO ROCHA VALENÇA

COAUTOR: JOSE PAULO MENEZES DE OLIVEIRA

COAUTOR: ARTUR DE MORAIS

ORIENTADOR: MARCIO ASSOLIN CORREA

TÍTULO: Conversão de Energia Termomagnética em Filmes Finos: Investigação do Efeito Nernst Anômalo com um Sistema Experimental de Baixo Custo

Resumo

O plano de trabalho anterior (2023-2024) culminou no desenvolvimento bem-sucedido de um aparato experimental de baixo custo para medições de alta resolução de microtensões elétricas provenientes do Efeito Nernst Anômalo (ANE) em filmes finos. No período atual, dando continuidade à pesquisa, foram realizadas novas medições experimentais e, como principal resultado, destaca-se a publicação de um artigo sobre a instrumentação do equipamento na Revista Brasileira de Ensino de Física.

Palavras-chave: Efeito Nernst Anômalo, Filmes Finos, Magnetron Sputtering

TITLE: Thermomagnetic Energy Conversion in Thin Films: Investigation of the Anomalous Nernst Effect with a Low-Cost Experimental System.

Abstract

The previous work plan (2023-2024) culminated in the successful development of a low-cost experimental apparatus for high-resolution measurements of microvoltages originating from the Anomalous Nernst Effect (ANE) in thin films. In the current period, as a continuation of the research, new experimental measurements were performed, and the main result was the publication of an article on the equipment's instrumentation in the Revista Brasileira de Ensino de Física (Brazilian Journal of Physics Education).

Keywords: Anomalous Nernst Effect, Thin Films, Magnetron Sputtering

Introdução

Como característica inerente de todo componente eletrônico ou máquina térmica, a dissipação de calor é um processo incontornável e uma limitação fundamental na busca por maior eficiência energética. A transformação dessa energia térmica residual, que seria desperdiçada, em energia elétrica utilizável é um dos temas mais pertinentes da pesquisa científica e tecnológica contemporânea, inserindo-se no campo da busca por fontes de energia limpa.

Nesse contexto, os fenômenos termomagnéticos, em especial o Efeito Nernst Anômalo (ANE), ganham notório destaque. Este efeito descreve o surgimento de um campo elétrico transversal (E_{ANE}) quando um gradiente de temperatura (∇T) é aplicado em um material ferromagnético com vetor de magnetização (m). O fenômeno é expresso por:

Equação I (imagem I)

Onde S_{ANE} é o coeficiente que quantifica a eficiência de conversão. Tal propriedade possui alto potencial para inovação tecnológica, como na alimentação de sensores de monitoramento no próprio equipamento que gera o calor.

Contudo, a investigação e o ensino de fenômenos como o ANE enfrentam uma barreira material significativa: a instrumentação necessária para medir os sinais de tensão, tipicamente na ordem de microvolts, é complexa e de alto custo. Esta realidade representa um gargalo para a pesquisa em universidades e para a introdução de física moderna experimental no ensino.

Este trabalho se insere precisamente neste contexto. O objetivo é utilizar o aparato experimental de baixo custo, desenvolvido em etapa anterior, para investigar a influência de diferentes substratos na manifestação do Efeito Nernst Anômalo em um mesmo filme fino. A capacidade de realizar múltiplos testes de forma acessível permite a exploração de variáveis, como a condutividade térmica do substrato, que são cruciais para a otimização de futuros dispositivos.

Metodologia

2.1. Produção e Estrutura das Amostras

Para investigar o efeito do substrato, foram produzidas amostras de filmes finos utilizando a liga ferromagnética de Cobalto-Ferro-Boro (CoFeB). A estrutura do filme foi projetada para otimizar a adesão e proteger contra a degradação, seguindo a arquitetura:

Substrato // Ta(15) / CoFeB(60) / Ta(10) (nm)

Onde uma camada de Tântalo (Ta) de 15 nm serviu como camada de semente (melhor acoplamento), e uma camada de 10 nm de Ta foi usada como capeamento para evitar a oxidação do CoFeB. Foram utilizados três tipos de substratos: Kapton, Vidro e um polímero Apticote 200B. Os filmes foram depositados pela técnica de magnetron sputtering sob os parâmetros descritos na [Tabela 1].

Tabela 1 (Imagem 2)

2.2. Caracterização Magnética e Termomagnética

Inicialmente, as propriedades magnéticas das amostras foram verificadas com um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). Esta etapa foi crucial para confirmar o comportamento ferromagnético da liga e determinar o campo magnético necessário para a saturação.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a medições de Efeito Nernst Anômalo no aparato experimental de baixo custo desenvolvido. Para cada amostra, aplicou-se um gradiente de temperatura de até 25 K, medindo-se a tensão gerada em função do ΔT .

Resultados e Discussões

3.1. Análise Magnética (VSM)

As análises de VSM confirmaram o comportamento ferromagnético esperado para todas as amostras. Um resultado fundamental foi observar que o campo magnético de saturação para todos os filmes foi inferior a 500 Oe. Considerando que o aparato de ANE utiliza ímãs permanentes que geram um campo de aproximadamente 1 kOe, esta medida garante que, durante os testes termomagnéticos, as amostras estavam sempre magneticamente saturadas, uma condição essencial para maximizar e validar a medição da tensão ANE.

Figura 3, Figura 4, Figura 5.

3.2. Análise Termomagnética (ANE)

As medições de ANE, apresentadas na Figura 6, revelaram uma dependência linear entre a tensão (V) e o gradiente de temperatura (ΔT), como previsto pela teoria. No entanto, o resultado mais notável foi a variação considerável na tensão máxima obtida para cada substrato, variando de aproximadamente 40 μV a 160 μV para um mesmo ΔT de 25 K.

Figura

6

A amostra sobre Kapton apresentou a maior tensão, seguida pela 200B e, por último, a

sobre vidro. Esta variação está diretamente associada à condutividade térmica (κ) de cada substrato:

Kapton ($\kappa \approx 0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$): Por ser um excelente isolante térmico, o Kapton minimiza a dissipação lateral de calor. Isso confina o fluxo térmico, forçando-o a atravessar o filme de CoFeB de forma mais vertical e eficiente. O resultado é um gradiente de temperatura efetivo maior no filme, maximizando a tensão ANE gerada.

Vidro ($\kappa \approx 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$): Sendo um condutor térmico dez vezes superior ao Kapton, o vidro permite que o calor se espalhe lateralmente pelo substrato. Essa dissipação reduz o gradiente de temperatura efetivo que atravessa o filme, resultando em uma tensão ANE significativamente menor.

Apticote 200B: O comportamento intermediário desta amostra é explicado por sua natureza. Trata-se de um revestimento polimérico de alta performance. Como um polímero, sua condutividade térmica é inerentemente baixa (superior à de um isolante puro como o Kapton, mas muito inferior à do vidro), o que explica seu posicionamento intermediário nos resultados de tensão.

Conclusão

Este trabalho demonstrou com sucesso a capacidade do aparato de baixo custo para realizar investigações sistemáticas e sensíveis de fenômenos termomagnéticos. O principal resultado foi a clara demonstração de que o substrato desempenha um papel crucial na medição do ANE, não por alterar o filme em si, mas por modular a resposta termomagnética através de sua condutividade térmica.

Esta observação evidencia como um mesmo filme pode apresentar manifestações drasticamente diferentes do efeito ANE dependendo de seu suporte material. A descoberta reforça a importância fundamental de se ter um maquinário acessível, que permita a realização de múltiplas medidas comparativas para um estudo aprofundado do fenômeno. O trabalho, portanto, valida a instrumentação desenvolvida como uma ferramenta poderosa para a otimização de dispositivos baseados em efeitos caloritrônicos.

Referências

[1] VALENÇA, C. M. R.; MENEZES, J. P. O.; MORAES, A. de; FERREIRA, A.; BOHN, F.; CORREA, M. A. Development of a low-cost system for energy conversion

coefficient measurements based on thermomagnetic phenomena. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 47, e20250116, 2025. DOI: 10.1590/1806-9126-RBEF-2025-0116

[2] UCHIDA, Ken-ichi. Spin caloritronics: Utilising and controlling heat with spin and magnetism. *Research Features*, [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://researchfeatures.com/spin-caloritronics-utilising-controlling-heat-spin-magnetism>. Acesso em 31 Agosto 2025.

[3] BOONA, S. R.; MYERS, R. C.; HEREMANS, J. P. Spin caloritronics. *Energy & Environmental Science*, v. 7, p. 885-910, 2014. DOI: 10.1039/c3ee43299h.

[4] Stanford Magnets: An Introduction to Vibrating Sample Magnetometer. Disponível em: <https://www.stanfordmagnets.com/an-introduction-to-vibrating-sample-magnetometer.html> Acesso em 31 Agosto 2025.

[5] DEPLA, D.; MAHIEU, S.; GREENE, J. E. Sputter deposition processes. In: [Título do livro não informado]. [S. l.: s. n., s. d.].

[6] Thermal Conductivity of Materials. Disponível em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/thrcn.html>. Acesso 31 Agosto 2025.

[7] BENFORD, D. J.; POWERS, T. J.; MOSELEY, S. H. Thermal conductivity of Kapton tape. *Cryogenics*, v. 39, p. 93-95, 1999.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3 (VSM CoFeB_Vidro)



Figura 4 (VSM CoFeB_Kapton)



Figura 5 (VSM CoFeB_200b)



Figura 6 (Tensões de ANE)

CÓDIGO: ET1596

AUTOR: LORENA SANTOS DA SILVA

ORIENTADOR: CRISTIANO PRESTRELO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Avaliação de desastres naturais no leste do nordeste do Brasil: uma abordagem de padrões meteorológicos dos eventos, com intuito de geração de alertas.

Resumo

O movimento de massa associado a precipitação em grandes cidades que resulta em impactos sociais é uma realidade que nos provoca uma ampliação de pesquisas pertinentes a esse assunto. Partindo desse pressuposto, esse trabalho tem como objetivo analisar a dinâmica da umidade do solo, obtida por sensoriamento remoto, no Nordeste Brasileiro (NEB), e relacioná-la à ocorrência de deslizamentos registrados entre 2016 e 2023 pelo Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN), além de verificar a influência dos Sistemas Convectivos de Mesoescala (SCM) para tais ocorrências. Os resultados indicam que a maior parte dos eventos ocorreram na costa leste do NEB, com destaque para o município de Jaboatão dos Guararapes - PE, que registrou 186 casos. Observou-se também que há uma sazonalidade com relação ao número de ocorrências - que não é compatível com a sazonalidade da umidade do solo; que solos com boa drenagem podem igualmente acarretar desastres; e que a urbanização desordenada é um dos principais fatores de risco, visto que 345 casos ocorreram em áreas classificadas como 'área urbana'.

Palavras-chave: Umidade do solo, SMAP e suscetibilidade a deslizamentos.

TITLE: Natural disaster assessment in the eastern Northeast of Brazil: an approach to event meteorological patterns for the purpose of generating alerts.

Abstract

Mass movement events associated with precipitation in large cities, along with their social impacts, represent a reality that drives the need for further research on this subject. Based on this premise, this study aims to analyze the dynamics of soil moisture, obtained through remote sensing, in the Brazilian Northeast (NEB), and to relate it to landslide occurrences recorded between 2016 and 2023 by the National Center for Monitoring and Early Warning of Natural Disasters (CEMADEN). In addition, it seeks to assess the influence of Mesoscale Convective Systems (MCS) on such events. The results indicate that most occurrences took place along the eastern coast of the NEB, with emphasis on the municipality of Jaboatão dos Guararapes - PE, which reported 186 cases. It was also observed that there is a seasonality in the number of occurrences—which does not match the seasonality of soil moisture; that well-drained soils may likewise lead to disasters; and that unplanned urbanization is one of the main risk factors, since 345 cases occurred in areas classified as ‘urban area’.

Keywords: Soil moisture, SMAP, landslide susceptibility.

Introdução

Os desastres naturais relacionados a movimentos de massa, em especial os deslizamentos, configuram-se como uma importante ameaça socioambiental em áreas urbanas e rurais na atualidade (Saito et al., 2019). Esses eventos provocam perdas humanas, econômicas e ambientais significativas (Cabral et al. 2023; Alcântara et al., 2023), exigindo cada vez mais atenção do poder público e da comunidade científica. No Brasil, embora a região Sudeste concentre grande parte dos registros históricos, devido às características geomorfológicas e climáticas da região (Cabral et al., 2023; Alcântara et al., 2023; Hader et al., 2025), ocorrências de deslizamentos têm sido observadas com mais frequência também em outras regiões, como o Nordeste do Brasil (NEB), onde a vulnerabilidade social e a expansão urbana em áreas de risco agravam os impactos (Silva e Gomes, 2025).

Dentre os precursores desses desastres estão um conjunto de fatores físico-geográficos e sociais. Entre eles, a umidade do solo desempenha papel fundamental, uma vez que o excesso de água reduz a resistência mecânica e a coesão das partículas, aumentando a suscetibilidade de movimentos de massa em regiões declives. Tal situação torna importante o monitoramento desse parâmetro, especialmente em camadas superficiais, a fim de possibilitar a identificação de condições críticas que antecedem a ocorrência de deslizamentos (De Melo et al., 2021). Nesse contexto, produtos derivados de sensoriamento remoto ou de modelagem hidrológica têm se consolidado como importantes ferramentas para análise espacial e temporal da umidade do solo, permitindo investigações em escalas regionais que dificilmente seriam viáveis apenas com medições in situ (De Queiroz, C. et al., 2016).

O NEB é marcado por contrastes climáticos e ambientais, com regiões que enfrentam períodos de estiagens prolongadas, enquanto outras, vivenciam eventos extremos de precipitação (Nimer, 1972). Esses eventos de precipitação são eventualmente capazes de ocasionar desastres como os de movimento de massa (Espinoza et al., 2021). Em áreas de declive esses episódios de chuvas intensas aumentam o risco de instabilidade de encostas, além disso, a ocupação desordenada de áreas urbanas, sem infraestrutura adequada de drenagem e contenção, eleva a exposição da população aos deslizamentos (Alvalá e Barbier, 2017). Nesse sentido, compreender a relação entre a variabilidade da umidade do solo e a ocorrência de movimentos de massa torna-se essencial para subsidiar ações de prevenção e mitigação. Diante desse cenário, o objetivo central deste trabalho é analisar a dinâmica da umidade do solo no Nordeste do Brasil e relacioná-la à ocorrência de deslizamentos registrados entre 2016 e 2023. Por meio da integração entre dados de sensoriamento remoto e registros de movimento de massa, busca-se compreender o papel da umidade do solo como condicionante para deslizamentos. Além de, analisar se há características físico-geográficas semelhantes entre os pontos de deslizamento identificados, e se esses desastres possuem influência dos sistemas de mesoescala que acontecem no NEB. Dessa forma, espera-se contribuir para o fortalecimento das políticas públicas de gestão de riscos e para o aprimoramento de sistemas de monitoramento e alerta precoce, aumentando a resiliência frente a eventos extremos.

Metodologia

O estudo focou-se no Nordeste Brasileiro (NEB), que é composto por 09 estados: Alagoas (AL), Bahia (BA), Ceará (CE), Maranhão (MA), Paraíba (PB), Pernambuco (PE), Piauí (PI), Rio Grande do Norte (RN) e Sergipe (SE), que estão localizados entre as coordenadas -1° a -15°S e -46° a -35°W . A região possui características climáticas distintas, somando no total 12 classificações climáticas diferentes de acordo com os critérios de Köppen (Alvares et al. (2013), porém há quatro climas que se destacam por sua abrangência e relevância: Clima Tropical com Inverno Seco (Aw) que abrange parte do MA, PI e CE; Clima Semiárido Quente (Bsh) geralmente associado ao Sertão Nordestino, presente no interior da BA, PE, PI e CE; Clima Tropical com Verão Seco (As) presente em boa parte do litoral norte e leste do NEB; e Tropical monçônico (Am) que tem como característica períodos secos curtos e chuvas mais intensas, está presente em parte do MA e em parte do litoral leste (PB, PE e AL) (Figura 1).

A região conta com a atuação de diferentes sistemas sinóticos que contribuem para a sazonalidade identificada na região (Rao, Lima e Franchito, 1993). Durante o trimestre de Dezembro-Janeiro-Fevereiro (DJF) a precipitação na região sofre a influência de dois sistemas sinóticos: a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), como consequência de um oceano mais aquecido no

Hemisfério Sul (HS) - verão austral - do que no Hemisfério Norte (HN) (Waliser e Jiang, 2015), e do Vórtice Ciclônico de Altos Níveis (VCAN) (Reis, Gonçalves e Mendes, 2021; Lyra, Arraut e Souza, 2025) que se estende no trimestre de Março-Abril-Maio (MAM) quando os Distúrbios Ondulatórios de Leste (DOL) começam a atuar (Silva; Fedorova, 2023; Gomes et al., 2019); esse sistema de escala sinótica atua em boa parte do ano, com mais intensidade no período de Junho-Julho-Agosto (JJA), sendo este o trimestre onde as frentes frias atuam no sul do NEB e aumentam a incidência de precipitação na região, e devido a interação destes sistemas frontais com os ventos alísios no leste do NEB Molion e Bernardo (2002) identificaram a atuação de um sistema que foi nomeado de Perturbação Ondulatória dos Alísios (POA).

Além desses, a região também é propícia a ocorrência de Sistemas de Mesoescala como os Complexos Convectivos de Mesoescala (CCM), que tem aumento gradual a partir de novembro alcançando sua máxima incidência em março, com seus mínimos entre junho e outubro como observado por Lyra et al. (2020); já as Linhas de Instabilidade (LI) ocorrem especialmente no Maranhão (Cohen e Gandu, 2002; Oliveira; Alcântara; Souza, 2016), e o efeito de brisa (Melo et al., 2011), que muitas vezes é o responsável pelas chuvas noturnas em áreas mais próximas ao litoral (Silva et al., 2024), apesar de alguns deles apresentarem certa sazonalidade, há a possibilidade de que ocorram durante todo o ano, podendo ser favorecido ou inibido pelos sistemas sinóticos atuantes (Oliveira; Alcântara; Souza, 2016).

Figura 1

Para a realização do trabalho foram utilizados dados de umidade do solo proveniente do SMAP-L4 que é um modelo de assimilação de dados terrestres que funciona concomitante com as observações realizadas pelo satélite, gerando dados com resolução espacial de 9 x 9 km a cada 3 horas (Reichle et al., 2017b), os 8 anos de dados (2016-2023), foram obtidos por intermédio do Google Earth Engine (GEE). Já os dados de deslizamento utilizados foram disponibilizados pelo Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN) para o mesmo período. Além destes, foram utilizados dados de suscetibilidade de deslizamentos (IBGE, 2019) que é capaz de categorizar a região em cinco níveis prováveis de ocorrência; dados da pedologia da região (IBGE, 2018) capaz de identificar áreas urbanas; e a classificação climática de Köppen de toda a região como identificada por Álvares et al. (2013).

Os dados de umidade do solo foram processados no Software RStudio, versão 4.3.3, onde foram realizadas a análise de clusters, análises sazonais, espacialização e demonstração gráfica dos resultados. As atribuições vetoriais pedológicas e de suscetibilidade à deslizamento foram atribuídas ao banco de dados utilizando o Qgis versão 3.34, software livre utilizado amplamente para análises geoespaciais, geoprocessamento e para a criação de mapas, por meio da ferramenta 'Associar Atributos por Localização'; o mapa de localização da área de estudo, também foi desenvolvido por meio desse software.

Resultados e Discussões

Durante os anos de 2016 a 2023 o CEMADEN catalogou 1055 desastres naturais categorizados como “deslizamento” ou “movimento de massa” atribuídos a casos decorrentes de precipitação intensa, nos municípios em que monitora no NEB. Esses casos foram espacializados a fim de identificar áreas com o maior incidência de ocorrências (Figura 2), o que não só apontou o litoral leste como sendo a região com a maior quantidade de casos, como também mostrou recorrência, visto que, 219 dessas ocorrências foram registradas em pontos que se repetiram pelo menos uma vez dentro do banco de dados.

Figura 2

A forma como esses eventos se distribuem espacialmente, com algumas áreas contendo maiores concentrações, evidenciam a existência de áreas vulneráveis. A fim de verificar quais municípios demonstrariam essa condição, foram contabilizados os desastres ocorridos dentro dos limites municipais do NEB. O município Jaboatão dos Guararapes - PE, foi o que somou maior quantidade de casos de deslizamento no período (Figura 3), se destacando com mais de 100 ocorrências de diferença do município de Salvador - BA que foi o segundo município mais afetado com 75 casos, seguido por Ipojuca - PE 63 casos. No trabalho de Pessoa Neto et al. (2024), onde foi feita uma análise pontual do município de Jaboatão dos Guararapes, os autores apontam múltiplos fatores como declividade, um solo mais argiloso e distância entre corpos hídricos, como sendo precursores de eventos de movimento de massa no município. Quando esses fatores físico-geográficos são combinados com uma alta pluviosidade, o que segundo Alvares et al. (2013) é uma característica climática do litoral de PE - pela classificação climática de Koppen - é uma combinação perigosa quando verificado o quantitativo de casos identificados nessa região.

Figura 3

Tendo como objetivo inicial avaliar o comportamento da umidade do solo e compreender o padrão dela, utilizou-se os valores máximos de umidade do solo para cada ponto, a fim de identificar se há características distintas entre os pontos de deslizamento identificados. Para tal, optou-se por realizar uma análise de cluster com o objetivo de agrupar os semelhantes, usando-se o método k-means com $k = 3$, como foi recomendado, subjetivamente, pelo método do cotovelo (Jain, 2010). O resultado mostrou que a latitude e a longitude não foram fatores determinantes para a repartição dos grupos, visto que, no litoral leste foram identificados os três clusters distribuídos de maneira irregular. Também não houve diferenciação clara com relação ao possível fator determinante desses clusters pelo contraste litoral - interior. Dessa forma, o cluster 1 abrange o litoral norte e a parte sul do litoral leste, aparece ainda no interior de PE, em SE e sul da BA; o cluster 2 foi identificado na parte leste do MA, em AL e na

maior parte leste da BA; já o cluster 3 abrange o sul de PE, a faixa oeste do MA e uma pequena parte da BA (Figura 4).

Figura 4

A fim de compreender quais as características individuais dos clusters poderiam explicar a separação resultante, foram feitas um conjunto de avaliações individuais dos clusters, a primeira foi uma análise descritiva, levando-se em conta os máximos, mínimos, e a média de cada cluster (Tabela 1). É possível identificar que o cluster 3 é o que possui maior amplitude na sua capacidade de armazenamento, sendo capaz de alcançar um máximo de $\sim 0,53 \text{ m}^3/\text{m}^3$, e um mínimo de $0,015 \text{ m}^3/\text{m}^3$, essa amplitude contribui para que seja o cluster com a maior média ($0,18 \text{ m}^3/\text{m}^3$). O cluster 2, por sua vez, varia de uma máxima de $\sim 0,35 \text{ m}^3/\text{m}^3$ a um mínimo de $0,024 \text{ m}^3/\text{m}^3$, com média de $0,10 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Já o cluster 1 caracteriza-se por alcançar máximos de $0,49 \text{ m}^3/\text{m}^3$, e mínimos de $\sim 0,018 \text{ m}^3/\text{m}^3$, o que lhe rende uma média de $0,082 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Tabela 1

A segunda avaliação realizada foi uma análise sazonal (Figura 5), onde é possível perceber que o cluster 3 possui capacidade de armazenamento de umidade superior durante todo o ano, com destaque para os meses de abril a julho - meses nos quais a umidade se manteve mais elevada chegando ao seu máximo em junho - já os seus mínimos aparecem em outubro. O cluster 1, assim como o 3, também alcança seus máximos em junho e seus mínimos se estendem entre os meses de outubro e novembro. Já o cluster 2 tem seu máximo um mês antes (maio), e seu mínimo assim como nos outros grupos, ocorrem em outubro.

Figura 5

Na sequência, os dados de movimento de massa foram associados à umidade do solo, mantendo apenas os dados referentes às datas em que ocorreram os desastres, para seus respectivos pontos. Dessa forma, foi possível visualizar como os desastres se comportam sazonalmente para cada cluster (Figura 6). A primeira característica a se destacar é a antecipação dos máximos de desastres (maio) em comparação com os máximos de umidade (junho), essa antecipação pode indicar que esses desastres ocorreram em decorrência de chuvas intensas e pontuais (mais características de SCM), e não por uma saturação cumulativa da umidade nesses solos. Em Maceió-AL, por exemplo, Firmino, Rodrigues e Júnior (2024), ao realizar uma análise climatológica da precipitação nessa região, verificou que apesar do mês mais chuvoso ser julho, em maio é quando há maior recorrência de eventos extremos de precipitação. Essa é uma característica que pode explicar essa diferença, visto que, uma boa drenagem está relacionada a uma precipitação de maior duração e menor intensidade, enquanto precipitações em curto intervalo de tempo e mais intensas, dificultam a percolação, aumentando a probabilidade de escoamento superficial (Júnior, 2009). Outra característica que se destacou foi a superioridade de ocorrências do cluster 1, acumulando até 376 ocorrências,

mesmo não sendo o cluster que alcança os maiores valores de umidade, e que em média, é o mais seco. Já os demais, cluster 2 e 3, acumularam 116 e 327 casos respectivamente.

Figura 6

Uma das características físico-geográficas que mais contribuem para eventos de movimento de massa de acordo com a literatura, como aponta Basset, C. et al., 2023, é a pedologia do local, portanto uma das avaliações individuais administrada aos clusters, foi a pedologia predominante de cada um. Essa verificação foi realizada tendo como base os pontos onde ocorreram os desastres, de forma geoespacial, associados às bases pedológicas do IBGE (IBGE, 2018). Levando-se em conta que cada solo possui características próprias, o que inclui capacidades de campo distintas, esse foi um dos primeiros fatores apontados como possível responsável pelas diferenças nos valores máximos que levaram à separação dos clusters obtidos. Essa verificação (Figura 7) mostrou combinações diferentes de solos. Porém, os solos que se destacaram foram: 1) área urbana - geralmente constituída por um solo denominado como solo exposto - lotes, ruas e calçadas -, como apontado por Mancuso et al., (2014), possuem baixa capacidade de drenagem o que favorece o escoamento superficial; 2) argissolo vermelho-amarelo - que são solos que possuem maior capacidade de armazenamento de água (Marques et al., 2014); e 3) latossolo amarelo - que são apontados na literatura, como solos que apresentam um percentual alto de argila em sua composição. (Ker, 1997) sinaliza a capacidade de absorção e armazenamento de umidade desses solos em função da floclulação que acontece neles.

O cluster 1 mostrou predominância de áreas urbanas, porém também apresenta uma quantidade razoável de argissolo vermelho-amarelo, e latossolo amarelo associado a ele; o cluster 2 apresentou superioridade de ocorrência em áreas urbanas, já o cluster 3 apresenta um quantitativo maior de ocorrências em regiões de argissolo vermelho-amarelo, latossolo amarelo e área urbana respectivamente. Partindo do pressuposto que solos argilosos possuem capacidade de campo maior, é coerente identificar valores mais elevados de umidade no cluster que possui maior cobertura desses solo (cluster 3), de acordo com as informações pontuais disponíveis.

Figura 7

O IBGE disponibilizou em 2017 um arquivo vetorial que representa espacialmente as áreas suscetíveis a deslizamentos classificados como: 'Muito Alta', 'Alta', 'Média', 'Baixa' e 'Muito Baixa'. Para a realização dessa classificação foram levados em conta uma série de fatores físico-geográficos como a geologia, geomorfologia, pedologia, cobertura e uso da terra e vegetação, declividade e pluviosidade (IBGE, 2019). Para fins comparativos, foi feita uma avaliação de como os pontos onde ocorreram os deslizamentos seriam qualificados de acordo com essa categorização. Diferentemente do que era esperado, os eventos ocorreram majoritariamente em locais classificados como de médio e alto risco. Muitas ocorrências foram identificadas em regiões consideradas de 'baixa' ou

‘muito baixa’ suscetibilidade quando comparadas às áreas caracterizadas como ‘Muito Alta’. Outra observação a ser feita, é que a grade utilizada nesse produto não abrange todo território nacional, alguns desastres que ocorreram no litoral, estavam localizados em um área que não dispõe desse recurso de categorização, resultando em NA, que corresponde a pelo menos 25 eventos identificados.

Figura 8

Conclusão

Tendo em vista os resultados obtidos, foi possível identificar regiões mais vulneráveis em função do elevado número de ocorrências. O litoral leste do NEB se destaca como sendo uma área que requer maior atenção e políticas públicas de prevenção eficientes, sobretudo o município de Jaboatão dos Guararapes-PE, que entre os municípios estudados, é o que possui maior quantidade de casos (185). Além disso, a relação entre ‘umidade do solo’, ‘desastre’ e ‘precipitação’, mostra que não só existe uma distribuição sazonal dos deslizamentos - com maior incidência associada a eventos de precipitação extrema, caracterizados por elevados volumes de chuva em curto intervalo de tempo — mas também uma relação direta com a capacidade de escoamento dos solos em cada região. Esse aspecto reforça o papel das áreas urbanas como potencializadoras da vulnerabilidade de uma região, visto que, todos os clusters apresentaram uma quantidade considerável de casos em áreas urbanas (345 casos no total). O trabalho também reforça a necessidade de explorar mais a variável ‘umidade do solo’, e sua relação com outros fatores condicionantes, buscando contribuir e melhorar trabalhos já existentes, como o mapeamento de susceptibilidade de deslizamentos, que classifica como ‘Muito Baixa’ ou ‘Baixa’ áreas onde, na prática, há muitos casos registrados.

Após uma análise mais detalhada da relação umidade do solo - desastre, espera-se dar continuidade à pesquisa buscando detalhar de forma mais ampla a relação desses fatores com eventos de precipitação proveniente de Sistemas Convectivos de Mesoescala, visto que alguns resultados obtidos apontam esses sistemas como responsáveis de, pelo menos, uma parte dos desastres estudados.

Referências

ALCÂNTARA, E. et al. Deadly disasters in southeastern South America: flash floods and landslides of February 2022 in Petrópolis, Rio de Janeiro. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, v. 23, n. 3, p. 1157–1175, 21 mar. 2023.

ALVALÁ, Regina C. S.; BARBIER, Alisson. Desastres Naturais. In: NOBRE, Carlos A.; MARENGO, José A.. Mudanças climáticas em rede: um olhar interdisciplinar. São José dos Campos: Inpe, 2017. Cap. 7. p. 203-230.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorologische Zeitschrift, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013.

BASSET, C. et al. How does soil structure affect water infiltration? A meta-data systematic review. Soil and Tillage Research, p. 105577, fev. 2023.

BRAHMANANDA RAO, V.; DE LIMA, M. C.; FRANCHITO, S. H. Seasonal and Interannual Variations of Rainfall over Eastern Northeast Brazil. Journal of Climate, v. 6, n. 9, p. 1754–1763, set. 1993.

CABRAL, V. et al. The consequences of debris flows in Brazil: a historical analysis based on recorded events in the last 100 years. Landslides, v. 20, n. 3, p. 511–529, 13 mar. 2023.

CARLOS KER, J. Latossolos Do Brasil: Uma Revisão Geonomos.v. 5, n. 1, p. 17-40, 1 jul. 1997. Acesso em: 29 ago. 2025. GEONOMOS. <http://dx.doi.org/10.18285/geonomos.v5i1.187>.

COHEN, Julia Clarinda Paiva; GANDU, Adilson Wagner. Linha de instabilidade continental na amazônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA. 2002.

DE MELO, C. R. et al. Combined analysis of landslide susceptibility and soil water dynamics in a metropolitan area, northeast Brazil. Soils and Rocks, v. 44, n. 2, 1 abr. 2021.

DE QUEIROZ, C. et al. Estimativa Da Umidade Do Solo Por Meio De Sensoriamento Remoto E Suas Possíveis Aplicações No Estudo De Deslizamentos De Terra Soil Moisture Estimation using Remote Sensing and its Possible Applications in the Study of Landslides. [s.d.].

DOS REIS, J. S.; GONÇALVES, W. A.; MENDES, D. Climatology of the dynamic and thermodynamic features of upper tropospheric cyclonic vortices in Northeast Brazil. Climate Dynamics, v. 57, n. 11–12, p. 3413–3431, 6 dez. 2021.

NIMER, Edmon. Climatologia da Região Nordeste do Brasil: introdução à climatologia dinâmica. Revista Brasileira de Geografia. p. 3–51, 1972.

ESPINOZA, N. S. et al. Landslides Triggered by the May 2017 Extreme Rainfall Event in the East Coast Northeast of Brazil. Atmosphere, v. 12, n. 10, p. 1261, 27 set. 2021.

FIRMINO, M. V. DA S. L.; RODRIGUES, D. T.; CABRAL JÚNIOR, J. B. Climatologia Dos Eventos Extremos De Precipitação Em Maceió, Alagoas. Revista Contexto Geográfico, v. 9, n. 22, p. 96–106, 31 dez. 2024.

FONSECA, A. F. et al. Probability of sub-hourly extreme precipitation events in Recife, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 164, p. 105670, out. 2025.

GOMES, H. B. et al. Climatology of easterly wave disturbances over the tropical South Atlantic. *Climate Dynamics*, v. 53, n. 3–4, p. 1393–1411, 15 ago. 2019.

HADER, P. R. P. et al. Hydro-Meteorological Landslide Inventory for Sustainable Urban Management in a Coastal Region of Brazil. *Sustainability*, v. 17, n. 16, p. 7487, 19 ago. 2025.

IBGE (BRASIL). INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Suscetibilidade a deslizamentos do Brasil: primeira aproximação. [s.l.] IBGE, 2019.

JAIN, A. K. Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters*, v. 31, n. 8, p. 651–666, 1 jun. 2010.

JÚNIOR, R. I. D. S. Evolução Da Urbanização E Seu Efeito No Escoamento Superficial Na Bacia Do Riacho Reginaldo, Maceió-Al. [s.l.: s.n.], 2009.

LUIZ CARLOS BALDICERO MOLION; SERGIO DE OLIVEIRA BERNARDO. Uma Revisão da Dinâmica das Chuvas no Nordeste Brasileiro. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 17, p. 1–10, 2002.

LYRA, M. J. A. et al. Características dos Complexos Convectivos de Mesoescala no Nordeste Brasileiro. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 35, n. spe, p. 727–734, dez. 2020.

LYRA, M. J. A.; ARRAUT, J. M.; DE SOUZA, E. P. Alteration in the large-scale circulation of south america triggered by the upper-tropospheric cyclonic vortices of Northeast Brazil. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, v. 111, p. 101582, set. 2025.

MANCUSO, M. A. et al. Características da taxa de infiltração e densidade do solo em distintos tipos de cobertura de solo em zona urbana. *Revista Monografias Ambientais*, v. 13, n. 1, p. 2890–2998, 26 fev. 2014.

MARQUES, F. A. ET AL. Solos do Nordeste. Recife: Embrapa Solos. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1003864>>. Acesso em: 29 ago. 2025.

MELO, E. C. S. et al. Efeito Da Interação Da Convecção Atmosférica Com O Desenvolvimento De Brisas No Estado Da Paraíba. *Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia*, v. 8, n. 2, 2011

OLIVEIRA, G. B.; ALCÂNTARA, C. R.; SOUZA, E. P. DE. Caracterização De Perfis De Vento No Ambiente De Formação Das Linhas De Instabilidade Amazônicas. *Ciência e Natura*, v. 38, n. 1, 31 jan. 2016.

OLIVEIRA, G. B.; RODRIGUES ALCÂNTARA, C.; PEREIRA DE SOUZA, E. Caracterização de perfis de vento no ambiente de formação das linhas de instabilidade amazônicas Wind profiles characterization in the training environment the lines of Amazon instability Wind profiles characterization in the training environment the lines of Amazon instability. v. 38, n. 1, p. 393–403, 2016.

PESSOA NETO, A. G. et al. Mapeamento Das Áreas Suscetíveis A Movimentos De Massa No Município De Jaboatão Dos Guararapes, Pernambuco. *Revista Baru - Revista Brasileira de Assuntos Regionais e Urbanos*, v. 9, 20 mar. 2024.

REICHLE, R. H. et al. Global Assessment of the SMAP Level-4 Surface and Root-Zone Soil Moisture Product Using Assimilation Diagnostics. *Journal of Hydrometeorology*, v. 18, n. 12, p. 3217–3237, 1 dez. 2017.

RIBEIRO, R. E. P.; ARAGÃO, M. R. DA S.; CORREIA, M. DE F. Distúrbio Ondulatório de Leste e Linhas de Instabilidade: Impacto na Precipitação no Estado da Paraíba (Wavelike Easterly Disturbance and Squall Lines: Impact on Paraíba State Precipitation). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 6, n. 4, p. 838–856, 8 dez. 2013.

SAITO, S. M. et al. População urbana exposta aos riscos de deslizamentos, inundações e enxurradas no Brasil. *Sociedade & Natureza*, v. 31, 29 nov. 2019.

SANTOS E SILVA, C. M. et al. Diurnal cycle of precipitation in Brazil. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 155, n. 8, p. 7811–7826, 11 ago. 2024.

SANTOS, H. G. DOS. Sistema brasileiro de classificação de solos. [s.l.] Embrapa, 2018.

SILVA, B. F. P. DA; FEDOROVA, N. “Distúrbios Ondulatórios de Leste” Sobre o Atlântico Tropical Sul: Revisão e Discussão Sobre Terminologia. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 38, 2023.

SILVA, N. L.; LIMA GOMES, R. Características e comportamento das chuvas como agente potencializador do perigo a escorregamentos em encostas em áreas urbanas de Itabuna e Ilhéus, Bahia. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 18, n. 2, p. 1579–1606, 19 fev. 2025.

V. BRAHMANANDA RAO; MARLEY C. DE LIMA; S. H. FRANCHITO. Seasonal and Interrannual Variations of Rainfall over Eastern Northeast Brazil. v. 6, jan. 1993.

VINICIUS, M. et al. Climatologia Dos Eventos Extremos De Precipitação Em Maceió, Alagoas. *Revista Contexto Geográfico*, p. 1–11, jul. 2024.

WALISER, D. E.; JIANG, X. TROPICAL METEOROLOGY AND CLIMATE | Intertropical Convergence Zone. In: Encyclopedia of Atmospheric Sciences. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 121–131.

Anexos



Figura 1- Identificação da área de estudo e classificação climática de Köppen associada; Adaptado de Alvares et al. (2013).



Figura 2 - Distribuição espacial de deslizamentos.



Figura 3 - Municípios com acumulado de deslizamentos superior a 15 eventos.



Figura 4 - Divisão dos clusters gerados.



Tabela 1 - Análise descritiva dos clusters (m³/m³).



Figura 5 - Avaliação sazonal de cada cluster.



Figura 6 - Sazonalidade das ocorrências de deslizamento em cada cluster.



Figura 7 - Pedologia predominante em pontos de deslizamento para cada cluster.



Figura 8 - Classificação de suscetibilidade a deslizamento dos pontos de desastre.
Adaptado de (IBGE, 2019)

CÓDIGO: ET1600

AUTOR: KALLYNE FERREIRA DAMASCENA

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Influência de cátions divalentes na viscosidade de soluções de κ -carragenana para aplicação em fluidos de perfuração

Resumo

Este trabalho teve como objetivo investigar a eficiência da κ -carragenana (KC), um polissacarídeo de origem natural, como aditivo viscosificante em fluidos de perfuração, especialmente na presença de diferentes íons divalentes. As soluções de KC foram preparadas e avaliadas em diferentes concentrações e combinações com cátions mono e divalentes, incluindo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+} , além da molécula de manitol. Os resultados dos estudos reológicos demonstraram um comportamento pseudoplástico em todas as formulações, com destaque para as amostras contendo cátions divalentes, que apresentaram maior viscosidade devido à capacidade de promover ligações iônicas cruzadas entre as cadeias poliméricas. Avaliações adicionais em diferentes temperaturas (4 °C, 45 °C e 65 °C) mostraram que a viscosidade das soluções diminuiu com o aumento da temperatura, embora as formulações com cátions tenham se mantido superiores às amostras controle. Nos fluidos de perfuração formulados, verificou-se que a presença de KCl promoveu o melhor desempenho térmico e reológico, especialmente em condições de temperatura elevada, sugerindo seu potencial como aditivo estabilizante em operações de perfuração sob gradiente térmico.

Palavras-chave: κ -carragenana; fluido de perfuração; reologia; íons divalentes; viscosidade

TITLE: Influence of divalent cations on the viscosity of κ -carrageenan solutions for application in drilling fluids

Abstract

This study aimed to investigate the effectiveness of κ -carrageenan (KC), a naturally occurring polysaccharide, as a viscosifying additive in drilling fluids, particularly in the presence of different divalent ions, aiming to reduce thermal conductivity and mitigate Annular Pressure Buildup (APB). KC solutions were prepared and evaluated at different concentrations and in combinations with monovalent and divalent cations, including Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Ba^{2+} , in addition to the mannitol molecule as a reference. The results of the rheological studies demonstrated pseudoplastic behavior in all formulations, with

emphasis on the samples containing divalent cations, which presented higher viscosity due to their ability to promote ionic cross-linking between the polymer chains. Additional evaluations at different temperatures (4 °C, 45 °C, and 65 °C) showed that the viscosity of the solutions decreased with increasing temperature, although the salt-containing formulations remained superior to the control samples. In the formulated drilling fluids, the presence of KCl promoted the best thermal and rheological performance, especially at elevated temperatures, suggesting its potential as a stabilizing additive in drilling operations under thermal gradients.

Keywords: kapp-carrageenan; drilling fluid; rheology; divalent ions; viscosity

Introdução

Fluidos de perfuração são sistemas complexos de líquidos envolvendo emulsões, aeração e partículas suspensas que são quimicamente ajustado para diferentes aplicações em poços de petróleo [1]. Esses fluidos desempenham várias funções, como: controlar as pressões da formação, remover os cascalhos do poço, resfriar e lubrificar a broca, além de manter a estabilidade do poço. O fluido de perfuração é composto por vários componentes (denominados de aditivos) e pode ser produzido à base de água, óleo ou gás[2]. Os fluidos à base de água (WBDF do inglês, WaterBasedDrillingFluids) são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e menor impacto ambiental.

Nas fases iniciais de perfuração, utiliza-se frequentemente a estratégia de perfuração sem riser, conhecida como Pump and Dump. Nesse processo, o fluido de perfuração é bombeado para circular no poço apenas uma vez e, em seguida, descarregado diretamente no leito marinho, sem retorno ao sistema. Essa abordagem exige volumes significativos de fluido de perfuração para cada operação. No entanto, considerando que os reservatórios estão situados a grandes distâncias da costa, aproximadamente 340 km, a logística necessária para o fornecimento de equipamentos e materiais, incluindo o fluido de perfuração, representa um

dos principais desafios operacionais nessas condições. Além disso, considerando que o fluido tende a ser descartado no mar, o mesmo deve atender uma série de parâmetros ambientes afim de não alterar a biota marinha..

Considerando a questão de logística e ambiental, tem-se a necessidade de desenvolver estratégias que contemplem ambas os cenários. Considerando o grande volume de fluido, uma das estratégias que podem ser adotadas é o uso de fluídos concentrados, com alta viscosidade, que possam ser diluídos momento antes da injeção no poço. A ideia dessa estratégia é utilizar, na plataforma, o menor volume possível de fluido concentrado que seja bombeável e que possa ser diluído com água do mar. Essa diluição aumentaria, conseqüentemente, sua capacidade volumétrica de aplicação. Assim, quanto maior o fator de diluição do fluido, maior será seu potencial de aplicação e menor será o custo associado.

Tradicionalmente, os agentes viscosificantes poderiam ser utilizados em altas concentrações, ampliando a quantidade de diluições e conseqüentemente, o número de aplicações. Contudo, quanto maior for a concentração de agente viscosificante, tal como

goma xantana, maior será o custo do fluido. Além disso, dependendo da faixa de concentração, o fluido pode tornar-se não bombeável. Diante disso, uma nova abordagem deve ser adotada a fim de solucionar tal problema.

A K-carragenana (KC), em particular, possui estrutura linear formada por unidades repetitivas de galactose e 3,6-anhidro-galactose, com um grupo sulfato por dímero, conferindo-lhe propriedades gelificantes em presença de íons específicos. Essa interação com cátions favorece a transição conformacional para estruturas helicoidais e, consequentemente, o aumento da viscosidade e formação de géis estáveis [3]. Um estudo produzido por Stefan Iglauere YongfuWu, demonstra que soluções diluídas de ι - e κ -carragenanapodem alcançar viscosidades muito superiores às de poliacrilamida sob elevada salinidade, o que é particularmente relevante para recuperação aprimorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery – EOR). Esse resultado revela o potencial da carragenanacomo substituto biodegradável em processos tradicionalmente dominados por polímeros sintéticos.

Com isso, a proposta deste trabalho consiste em investigar a eficiência da K-carragenana, na presença de diferentes cations mono- e divalentes, como agente viscosificante em fluidos de perfuração para aplicações no cenário do pré-sal.

Metodologia

2.1. Reagentes

Kappa-Carragenana, goma xantana, carbonato de sódio (Na_2CO_3), amido comercial, cloreto de cálcio (KCl), cloreto de sódio (NaCl, Synth), óxido de magnésio (MgO), triazina, calcita 2-44 e lubrificante. Os reagentes sem a especificação do fabricante foram doados pela empresa Petrobras S.A. Todos os produtos foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

2.2. Preparação das soluções de carragenana e de metais

As soluções de carragenana foram preparadas dissolvendo-a em 500mL de água deionizada aquecida (70°C) sob agitação por 30 minutos. As concentrações dos metais variaram de 0 a 20% em peso (m/m), utilizadandocomo cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Além dos cátions citados, testou-se também a influência do manitol.

A influência das soluções contendo cátions sobre a viscosidade das soluções poliméricas foram avaliadas a partir de misturas em diferentes proporções (solução de polímero:solução de cátions): 1:1; 1.5:1; 1:1,5; 2:2. Em todos os ensaios, manteve-se constante o volume de 2 mL da solução de KC, ao qual foram adicionados 2 mL da solução metálica juntamente com água, distribuída conforme as respectivas proporções testadas.

2.3. Preparação do fluido de perfuração à base de água

Para preparação dos fluidos de perfuração, com a composição descrita na Tabela 1, foi utilizado um agitador de bancada (Hamilton Beach). Os aditivos foram adicionados na ordem que aparecem na Tabela 1, seguindo os respectivos tempos de agitação

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o comportamento reológico das formulações de KC combinadas com diferentes cátions metálicos (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^{+} e K^{+}) e manitol, na proporção 1,5mL de solução metálica e 0,5mL de água. Observa-se que todas as amostras exibiram comportamento pseudoplástico, sendo uma resposta típica de sistemas poliméricos em solução, uma vez que o cisalhamento promove o alinhamento e a orientação das cadeias, diminuindo a resistência ao escoamento.

Entre os diferentes cátions avaliados, destaca-se a formulação de Kappa-Carragena com o íon Bário (na proporção 1.5) com água (proporção 0.5), que apresentou os maiores valores de viscosidade. Este resultado sugere que o íon Ba^{2+} possui elevada capacidade de interação com os grupos aniônicos presentes na estrutura da K-carragenana, promovendo a formação de uma rede tridimensional mais densa e estável. A amostra contendo Ca^{2+} também apresentou viscosidade elevada, corroborando o papel dos cátions divalentes na intensificação da viscosidade.

Por outro lado, as formulações contendo cátions monovalentes (Na^{+} e K^{+}) exibiram valores de viscosidade significativamente menores, indicando que esses íons apresentam menor capacidade de formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Esse comportamento está de acordo com estudos prévios que reportam a maior eficácia de cátions divalentes na modificação das propriedades reológicas de polissacarídeos iônicos, em comparação com cátions monovalentes.

Após a avaliação inicial das soluções individuais de KC associadas a diferentes cátions metálicos, procedeu-se à mistura dos íons Ba^{2+} , K^{+} e Ca^{2+} , e as propriedades reológicas foram analisadas em três temperaturas distintas (4 °C, 45 °C e 65 °C), conforme ilustrado nas Figuras 2, 3 e 4.

No caso do ensaio realizado a 4°C, as amostras contendo cátions (CaCl_2 , BaCl_2 e a mistura $\text{CaCl}_2 + \text{BaCl}_2$) apresentaram viscosidades significativamente superior à amostra controle (KC branco), o que reforça a capacidade dos cátions divalentes em promover ligações iônicas cruzadas entre as cadeias poliméricas. Entre elas, a mistura dos cátions ($\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) apresentou desempenho intermediário, indicando possível efeito sinérgico parcial.

Na temperatura de 45°C, observou-se leve redução dos valores absolutos de viscosidade em relação à condição de 4°C. Essa diminuição pode estar associada ao aumento da mobilidade térmica das cadeias poliméricas, que dificulta a manutenção das interações iônicas. Ainda assim, a presença dos cátions divalentes continuou a conferir maior viscosidade em comparação ao controle.

Por fim, a 65 °C, verificou-se queda mais acentuada da viscosidade em todas as amostras, o que evidencia a forte influência da temperatura sobre a estabilidade das interações polímero-sal. Apesar disso, as formulações contendo Ca^{2+} , Ba^{2+} e a mistura de ambos mantiveram-se mais viscosas, confirmando o papel estrutural dos cátions divalentes mesmo em condições de maior energia térmica.

Na etapa seguinte, foram formulados fluidos de perfuração contendo 2g de KC, com o objetivo de avaliar o efeito da presença de cátions sobre as propriedades reológicas, em particular em função da temperatura. As condições comparadas foram: (i) fluido base contendo apenas goma xantana (XG), (ii) fluido com KC e sem adição de cátions, (iii) fluido com KCl e (iv) fluido na presença dos cátions listados na tabela. Os resultados obtidos para as temperaturas de 4 °C, 45 °C e 65 °C estão apresentados na Figura 5, 6 e 7.

Na condição de 4 °C, observa-se que o fluido contendo apenas KC exibiu valores de viscosidade superiores aos obtidos com o fluido base (XG), indicando que a adição da kappa promove incremento significativo da resistência ao escoamento. A presença de KCl ou da mistura de cátions resultou em valores próximos, sugerindo que, em baixa temperatura, o principal fator de viscosificação é a concentração de KC.

A 45 °C, entretanto, nota-se que o fluido contendo KC + KCl apresentou viscosidade mais elevada em praticamente toda a faixa de cisalhamento. Esse resultado mostra que o KCl exerce efeito estabilizante sobre a rede polimérica da KC, possivelmente por meio da blindagem das cargas negativas, que reduz a repulsão eletrostática entre cadeias e favorece interações secundárias. O fluido com todos os cátions apresentou comportamento intermediário, enquanto a ausência de cátions resultou em viscosidade inferior, destacando a importância dos íons para a manutenção da estrutura polimérica em temperaturas mais elevadas.

Na condição de 65 °C, verificou-se a queda mais acentuada da viscosidade, consequência do aumento da mobilidade térmica e da quebra parcial das interações intermoleculares. Ainda assim, a formulação contendo KC + KCl manteve valores superiores aos demais sistemas, demonstrando maior resistência térmica. O fluido sem cátions, por outro lado, apresentou desempenho significativamente inferior, reforçando que a presença de eletrólitos é essencial para a estabilidade da rede polimérica sob condições de maior energia térmica.

De forma geral, os resultados indicam que a adição de cátions é determinante para a estabilidade térmica dos fluidos à base de KC. Entre os sistemas avaliados, a formulação contendo KC + KCl apresentou o melhor desempenho reológico, especialmente em temperaturas elevadas, o que a torna mais promissora para aplicação em fluidos de perfuração sujeitos a condições de gradiente térmico.

Conclusão

Os resultados obtidos confirmam que a κ -carragenana apresenta desempenho promissor como aditivo viscosificante em fluidos de perfuração, sobretudo na presença de cátions. Entre as formulações testadas, o sistema contendo KC + KCl mostrou maior estabilidade reológica e resistência térmica, sendo o mais indicado para aplicações em ambientes de alta pressão e temperatura. Dessa forma, a utilização de polímeros naturais como a carragenana pode representar uma alternativa sustentável e eficaz para mitigar o problema do APB em operações de perfuração offshore.

Referências

[1] Al-Shargabi, M., Davoodi, S., Wood, D. A., Al-Musai, A., Rukavishnikov, V. S., & Minaev, K. M. (2022). Nanoparticle applications as beneficial oil and gas drilling fluid additives: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 352, 118725.

[2] Apaleke, A. S., Al-Majed, A., & Hossain, M. E. (2012). Drilling fluid: State of the art and future trend. *All Days*.

[3] Stefan Iglauer, Yongfu Wu, Patrick Shuler, Yongchun Tang, William A. Goddard, Dilute iota- and kappa-Carrageenan solutions with high viscosities in high salinity brines,

Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 75, Issues 3–4, 2011,

Anexos



Tabela 1. Composição do Fluido de Perfuração.***



Figura 1: Comportamento reológico das combinações da Kappa com os cations.



Figura 2: Gráfico da viscosidade da Kappa juntamente com a combinação dos cátions na temperatura de 4°C.



Figura 3: Gráfico da viscosidade da Kappa juntamente com a combinação dos cátions na temperatura de 45°C.



Figura 4: Gráfico da viscosidade da Kappa juntamente com a combinação dos cátions na temperatura de 65°C.



Figura 5: Gráfico da viscosidade do fluido na presença dos cátions na temperatura de 4°C.



Figura 6: Gráfico da viscosidade do fluido na presença dos cátions na temperatura de 45°C.



Figura 7: Gráfico da viscosidade do fluido na presença dos cátions na temperatura de 65°C.

CÓDIGO: ET1606

AUTOR: KAUA FILGUEIRAS DE LUCENA COUTO

COAUTOR: MÁGNO KLEBSON AUGUSTINHO SENA

COAUTOR: ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Produção de Bioquerosene de Aviação por Conversão Catalítica de Iso-butanol através do Processo Alcohol-to-Jet (ATJ)

Resumo

Este trabalho objetivou a produção de bioquerosene de aviação (BioQAV) a partir da conversão de isobutanol pela rota Alcohol-to-Jet (ATJ), utilizando um catalisador de hidroxiapatita impregnado com 10% de nióbio (10% Nb/HA). O catalisador foi sintetizado por precipitação química e impregnação por umidade incipiente, sendo posteriormente caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios X (FRX). As análises de caracterização confirmaram a formação da fase hexagonal da hidroxiapatita, com uma razão molar Ca/P de 1,56, e a efetiva impregnação do óxido de nióbio (Nb_2O_5), que resultou em uma carga metálica de 13,37% e morfologia de aglomerados globulares irregulares. As reações foram realizadas em reator batelada, variando a massa de catalisador em 5%, 10%, 15% e 20% (m/m), com os produtos líquidos analisados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS). Os resultados demonstraram que a máxima conversão em hidrocarbonetos (61%) foi alcançada com 15% de catalisador, ao passo que a maior seletividade para a fração de interesse do BioQAV (C8-C16), de 83%, foi obtida com 10% de catalisador. Conclui-se que a quantidade de catalisador é um parâmetro crítico que dissocia a máxima conversão da ótima seletividade, e que o catalisador 10% Nb/HA é um material promissor para a produção seletiva de BioQAV pela rota ATJ.

Palavras-chave: alcohol-to-jet; iso-butanol; hidroxiapatita; nióbio

TITLE: Bio-jet Fuel Production from the Catalytic Conversion of Isobutanol via the Alcohol-to-Jet (ATJ) Process

Abstract

This work aimed at the production of aviation bio-kerosene (bio-jet fuel) from the conversion of isobutanol via the Alcohol-to-Jet (ATJ) route, using a hydroxyapatite catalyst impregnated with 10% niobium (10% Nb/HA). The catalyst was synthesized by chemical precipitation and incipient wetness impregnation, and subsequently characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Fluorescence (XRF). The characterization analyses confirmed the formation of the hexagonal hydroxyapatite phase, with a Ca/P molar ratio of 1.56, and the effective impregnation of niobium oxide (Nb₂O₅), which resulted in a metallic loading of 13.37% and a morphology of irregular globular agglomerates. The reactions were carried out in a batch reactor, varying the catalyst mass by 5%, 10%, 15%, and 20% (wt/wt), with the liquid products analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The results demonstrated that the maximum conversion to hydrocarbons (61%) was achieved with 15% catalyst, whereas the highest selectivity towards the bio-jet fuel fraction of interest (C₈-C₁₆), of 83%, was obtained with 10% catalyst. It is concluded that the amount of catalyst is a critical parameter that decouples maximum conversion from optimal selectivity, and that the 10% Nb/HA catalyst is a promising material for the selective production of bio-jet fuel via the ATJ route.

Keywords: alcohol-to-jet; isobutanol; hydroxyapatite; niobium

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A dependência de combustíveis fósseis para a crescente demanda global de energia tem agravado a crise climática e a poluição do ar (HAN HOE GOH et al., 2022). No setor de aviação, que depende exclusivamente do querosene fóssil (Jet A e Jet A-1), a busca por rotas alternativas para a produção de bioquerosene é urgente, visto que os biocombustíveis tradicionais não atendem às exigências de motores de aeronaves (LIU et al., 2024).

Uma rota promissora para o bioquerosene é o processo "Alcohol-to-Jet" (ATJ), que converte álcoois de cadeia curta, como o iso-butanol, em hidrocarbonetos compatíveis com o querosene de aviação (BUNIAZET et al., 2019; GUO et al., 2021). A rota do iso-butanol é particularmente vantajosa por sua estrutura ramificada e formação de carbocátion terciário, que facilita a obtenção de hidrocarbonetos na faixa C₈-C₁₆, ideal para o bioquerosene (DEDOV et al., 2021). O processo ATJ de iso-butanol para bioquerosene envolve três etapas principais: a desidratação do álcool para formar butenos e a subsequente oligomerização e hidrogenação desses butenos para formar as cadeias de hidrocarbonetos mais longas (C₈-C₁₆). As propriedades dos butenos (lineares e ramificados) e as condições de reação são cruciais para a seletividade e o rendimento do produto final.

Para a viabilidade do processo ATJ, é crucial o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes e de baixo custo. A hidroxiapatita (HA), com razão molar Ca/P = 1,67, é um material biocerâmico promissor. Sua estrutura porosa e estabilidade térmica a tornam um suporte ideal para a impregnação de metais, como o nióbio (Nb), que otimiza sua atividade catalítica (SARANYA; RANI, 2021; MAGALHÃES, 2020). A HA não é

apenas biocompatível e não tóxica, mas também possui sítios ativos ácidos e básicos em sua superfície que podem ser ajustados. O nióbio é um elemento que tem mostrado resultados promissores na promoção da atividade catalítica da HA. A sua impregnação na estrutura da hidroxiapatita visa aumentar o número e a força dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, que são fundamentais para a desidratação do iso-butanol e a oligomerização dos butenos. Além disso, o uso de resíduos das cascas de ovos de galinha como fonte de cálcio para a síntese da HA reduz custos de matéria-prima e promove a economia circular (JUSTINO, 2016; MORENO, 2015; TONG et al., 2022). A síntese da HA por precipitação química, utilizando este resíduo, representa uma abordagem sustentável e economicamente viável para a produção de catalisadores para o processo ATJ.

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de bioquerosene de aviação a partir do iso-butanol. Para isso, será empregado um catalisador de HA-Nb, sintetizado por precipitação química e impregnado via umidade incipiente com nióbio. A eficiência e a seletividade deste catalisador na conversão do iso-butanol em bioquerosene de aviação serão avaliadas.

Metodologia

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: Óxido de Cálcio (CaO), Ácido Fosfórico (H₃PO₄) com pureza de 85%, Hidróxido de Amônio (NH₄OH) com pureza de 33%, Pentacloreto de Nióbio (NbCl₅) com pureza de 99,99%, Etanol (EtOH) com pureza de 99% e o iso-butanol (C₄H₁₀O) com pureza de 99%.

2.2 PREPARO DO CATALISADOR

2.2.1 Síntese da Hidroxiapatita e Impregnação com Nióbio

O catalisador de hidroxiapatita (HA) foi preparado conforme o procedimento descrito na por J. Dobosz e colaboradores. Para obter o catalisador com 10 % em massa de nióbio (10% Nb/HA), a HA foi impregnada por umidade incipiente com solução de pentacloreto de nióbio (NbCl₅) na proporção de 10 % (m/m) Nb em relação ao suporte. Após a secagem, a amostra 10% Nb/HA foi calcinada em ar sintético com rampas de aquecimento de 5 °C/min até 150 °C (1 h e 30 min) e 600 °C (5 h).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

2.3.1. Difração de raios X (XRD)

A técnica de XRD foi utilizada para observar as fases cristalinas dentro das amostras de catalisador sintetizadas, utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser (Bruker AXS, Karlsruhe, Alemanha). O equipamento contava com uma fenda divergente 0,6 mm, receptora 1mm, um tubo de radiação de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 30 kV, 10 mA; detector LynxEye) e uma faixa de varredura de $2\theta = 10\text{-}80^\circ$. As fases foram identificadas utilizando o software X'Pert HighScore Plus.

2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de Hidroxiapatita (HA) e Hidroxiapatita impregnada com nióbio (10% Nb/HA) foram posicionadas em um suporte. Em seguida, as amostras foram fixadas em um porta-amostra e micrografadas eletronicamente usando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi (modelo TM3000).

2.3.3. Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDX)

Foi realizada a análise de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDX) em um aparelho BRUKER S2 PUMA - SERIES II, utilizando tubo de Pd com potência máxima de 50 W, voltagem máxima de 50 kV, corrente máxima de 1 mA e detector HighSense Silicon Drift Detector (HighSenseSDD).

2.4 OBTENÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL

2.4.1 Reação de Alcohol-to-Jet (ATJ)

Para esta etapa da pesquisa, foi utilizado um Reator PVT (Pressão, Volume e Temperatura) da marca AmAr Equipment PVT (modelo A1425). Foram realizadas quatro reações, denominadas de: Ensaios 5% (m/m), 10% (m/m), 15% (m/m) e 20% (m/m). As siglas de cada ensaio estão relacionadas com a variação da massa do catalisador para a massa do Iso-butanol. Todas as reações respeitaram as mesmas condições, sendo estas divididas em três etapas. A 1ª sendo uma purga de gás nitrogênio (N_2) com pressão de 5,0 bar à temperatura ambiente (30 min); a 2ª operou à temperatura de 280°C com uma pressão autógena de 60,0 bar, com rotação de 300 rpm (4 h); a 3ª, por fim, foi resfriado para temperatura de 150°C , injeção de 20,0 bar de gás hidrogênio (H_2), mantendo a mesma velocidade de rotação (1 h). O produto final foi submetido a uma filtração simples para separação da fase líquida e sólida. A fase líquida foi enviada para análise de caracterização.

2.4.2 Caracterização do bicomcombustível

A fração líquida, com as mesmas denominações, foi diluída em acetona e diclorometano. As amostras 5% (m/m) e 10% (m/m) foram diluídas duas vezes, 15% (m/m) foi diluída cinco vezes e 20% (m/m) sofreu quatro diluições. Assim, sendo analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGMS), utilizando um equipamento modelo ISQ da Thermo Scientific. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna DB-5MS (Restek) com dimensões de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$, utilizando hélio (99,999% de pureza) como gás de arraste, com fluxo constante de 1,0 mL/min. O programa de temperatura do forno consistiu em: 60°C por 5 minutos, seguido

de aquecimento até 330 °C a uma taxa de 12 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 12 minutos.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.3.1 XRD

Nos difratogramas apresentados na Figura 1, referentes às amostras HA e 10%Nb/HA, observa-se a formação de uma fase única, compatível com os padrões característicos da hidroxiapatita.

Figura 1: a) DRX da amostra 10%Nb/HA em azul, HA em vermelho, Carta ICSD: 00-007-0061 para Nb₂O₅ e ICSD: 01-086-1199 HA.

Os principais picos de difração foram identificados nos ângulos 2 θ , correspondendo aos planos cristalinos que estão em conformidade com a carta cristalográfica de referência, código ICSD: 01-086-1199. Confirmando a estrutura hexagonal da hidroxiapatita de grupo espacial do tipo p 63/m (NUR et al. 2020). Após a impregnação com nióbio, a estrutura da hidroxiapatita é parcialmente preservada, embora se observe uma leve redução e deslocamento dos principais picos de difração, atribuída à presença de óxido de nióbio (Nb₂O₅), verificadas de acordo com a carta cristalográfica ICSD: 00-007-0061, confirmando a formação da fase de óxido de nióbio na matriz da hidroxiapatita.. Na amostra contendo 10% de nióbio, há uma sobreposição dos planos do Nb₂O₅ em relação aos planos da HA, considerando que essa sobreposição pode ser atribuída à colisão de partículas dos dois materiais, revela uma redução crescente no tamanho do cristalito e um aumento na microdeformação na rede cristalina do HA, indicando que apenas as partículas de HA foram impactadas pela colisão com as partículas de Nb₂O₅ (CASTRO et al., 2024).

3.3.2 MEV

Na Figura 2, podem ser vistos as observações dos catalisadores analisados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A amostra HA foi analisada com uma ampliação de 600x e o catalisador 10% Nb/HA sofreu ampliação de 300x.

Figura 2: b) MEV da amostra HA e c) MEV da amostra 10%Nb/HA

A análise permitiu observar que o catalisador HA foi formado possuindo uma estrutura cristalina organizada em aglomerado com formato de glóbulo irregular. A forma hexagonal das partículas não têm uma visibilidade clara, devido às aglomerações de algumas partículas, resultado do efeito da calcinação em altas temperaturas (WIDAYAT

et al., 2020). Na morfologia do catalisador HA impregnado com Nb, é presente aglomerados brancos dispersos na superfície do material, indicando que a impregnação incipiente com NbCl₅ foi bem-sucedida, objetivando uma propriedade ácida no material, mantendo uma área de superfície favorável para a atividade catalítica (WIDAYAT et al., 2020).

3.3.3 FRX

A composição elementar quantitativa das amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Para a hidroxiapatita pura (HA), a análise revelou uma razão molar Ca/P de 1,56. Este valor, mesmo que ligeiramente inferior à razão estequiométrica teórica de 1,67, é conforme com a literatura, na qual as razões molares na faixa de 1,55 a 1,70 são consistentes com a preservação da fase de hidroxiapatita (SARANYA; RANI, 2021). Para a amostra 10%Nb/HA, a análise foi utilizada para determinar a carga metálica efetivamente impregnada. A partir da quantificação do óxido de nióbio (Nb₂O₅), foi calculada uma concentração mássica de 13,37% de nióbio no compósito. Este valor experimental supera o valor nominal de 10%, uma variação que pode ser atribuída à heterogeneidade do processo de impregnação e à distribuição do metal na superfície do suporte.

3. 4 REAÇÃO DE ATJ

3.4.1 CGMS

A reação foi conduzida em quatro ensaios, variando a quantidade de catalisador, padronizando os ensaios em 5% (m/m), 10% (m/m), 15% (m/m) e 20% (m/m), para o catalisador 10% Nb/HA. Os ensaios caracterizam a conversão do álcool iso-butanol em bioquerosene de aviação pela tecnologia Alcohol-to-jet, que envolve as etapas de desidratação, oligomerização e hidrogenação. Os resultados foram apresentados na Figura 3.

Figura 3: d) Conversão (%) em Hidrocarbonetos (HC) e em Oxigenados. e) Seletividade (%) dos HC em BioQAV e cadeias maiores

A eficiência da conversão, quantificada pela porcentagem de hidrocarbonetos (%HC) no produto (Gráfico d)), demonstra uma dependência não-linear com a concentração de catalisador. A conversão em hidrocarbonetos aumenta de forma satisfatória de 4% para 26% ao variar a massa do catalisador de 5% para 10%, atingindo um valor significativo de 61% de HC ao aumentar para 15% de catalisador. Contudo, um aumento da massa do catalisador para 20% resulta em uma perda de eficiência, diminuindo para 12%, sugerindo uma diminuição da atividade catalítica em altas concentrações. Isso indica a capacidade do agente catalítico na desidratação do álcool (YAN; BAI, 2025).

A seletividade da fração de hidrocarbonetos (Gráfico e)) exibe um comportamento distinto. A produção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação (C₈-C₁₆) é otimizada com 10% de catalisador, alcançando 83% de seletividade. Em concentrações superiores (15% e 20%), a seletividade para a faixa C₈-C₁₆ decresce para 64% e 31%, respectivamente, com um aumento simultâneo na formação da fração pesada (>C₁₆). A análise conjunta dos dados evidencia uma relação entre eficiência e seletividade: a massa

do catalisador que maximiza a conversão em hidrocarbonetos (15%) não coincide com a que otimiza a seletividade para o BioQAV (10%). Esta dissociação indica que, enquanto 15% de catalisador acelera a desoxigenação, quantidades catalíticas superiores a 10% promovem reações de oligomerização mais extensas, prejudicando a seletividade para o produto de interesse (SOUSA, 2023).

Conclusão

4. CONCLUSÃO

O catalisador de Hidroxiapatita impregnado com 10% de nióbio (10% Nb/HA) foi sintetizado e caracterizado com sucesso, confirmando a formação das fases cristalinas esperadas e a efetiva impregnação do metal. O material demonstrou atividade catalítica na conversão de isobutanol em hidrocarbonetos pela rota Alcohol-to-Jet (ATJ), exibindo uma forte dependência da massa de catalisador empregada. Os resultados evidenciam uma relação entre a eficiência da conversão e a seletividade para o produto de interesse. A máxima eficiência de desoxigenação, com 61% de conversão em hidrocarbonetos, foi alcançada com 15% (m/m) de catalisador. No entanto, a maior seletividade para a fração de bioquerosene de aviação (C8-C16), de 83%, foi obtida com 10% (m/m) de catalisador, condição em que massas de catalisador superiores favoreceram a oligomerização para cadeias mais longas (>C16). Conclui-se que o catalisador 10% Nb/HA é promissor para a produção de BioQAV, sendo a otimização da quantidade do agente catalítico um parâmetro crucial para maximizar a conversão na faixa de interesse e viabilizar tecnicamente a rota.

Referências

REFERÊNCIAS

- BUNIAZET, Z. et al. Unexpected selectivity of ferrierite for the conversion of isobutanol to linear butenes and water effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 243, p. 594-603, 2019.
- CASTRO, M. A. M. et al. Solar-enhanced photodegradation of dye and drug mixture and evaluation of phytotoxicity on seed germination and growth by an eggshell HAp/Nb₂O₅ heterostructure. *Ceramics International*, v. 50, p. 19124-19136, 2024.
- DEDOV, A. G. et al. Isobutanol conversion to petrochemicals using MFI-based catalysts synthesized by a hydrothermal-microwave method. *Catalysis Today*, v. 367, p. 199-204, 2021.

DOBOSZ, J.; MAŁECKA, M.; ZAWADZKI, M. Hydrogen generation via ethanol steam reforming over Co/HAp catalysts. *Journal of the Energy Institute*, v. 91, p. 411-423, 2018.

GUO, X. et al. Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta. *Catalysis Today*, v. 368, p. 196-203, 2021.

HAN HOE GOH, B. et al. Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. *Energy Conversion and Management*, v. 251, p. 114974, 2022.

JUSTINO, G. T. Obtenção de hidroxiapatita obtida via micro-ondas/hidrotermal. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

LIU, Z. et al. Modulating structural and acidic properties of ZSM-5 to boost dehydration-oligomerization of higher alcohols derived from fermentation ethanol upgrading to bio-jet fuel precursors. *Fuel*, v. 371, p. 131852, 2024.

MAGALHÃES, M. S. O. Hidroxiapatitas de ferro e cobre: aplicações na redução catalítica de óxido de nitrogênio e na adsorção de moléculas aromáticas heterocíclicas. 2020. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

MORENO, G. G. Síntese da hidroxiapatita utilizando casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

NUR, Adrian et al. Synthesis of Co/Ni – Hydroxyapatite by electrochemical method. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL, MECHANICAL, ELECTRICAL, AND CHEMICAL ENGINEERING (ICIMECE), 5., 2019. AIP Conference Proceedings, v. 2217, p. 030015, 2020.

SARANYA, S.; RANI, M. P. Sol gel synthesis of Niobium influence on Hydroxyapatite: A view of invitro, structural, morphological and studies for Biomedical Applications. *Materials Today: Proceedings*, v. 46, p. 1441-1450, 2021.

SOUSA, Jessica Nicole Barros de. Hidrocarbonetos avançados a partir da rota Alcohol-To-Jet com emprego da Zeólita ZSM-5. 2023. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

TONG, H. et al. Novel hydroxyapatite (HAP)-assisted hydrothermal solidification of heavy metals in fly ash from MSW incineration: Effect of HAP liquid-precursor and HAP seed crystal derived from eggshell waste. *Fuel Processing Technology*, v. 236, p. 107400, 2022.

WIDAYAT, Widayat et al. Preparation of KI/Hydroxyapatite Catalyst from Phosphate Rocks and Its Application for Improvement of Biodiesel Production. *Molecules*, v. 25, n. 11, p. 2565, 31 maio 2020.

YAN, Dongying; BAI, Chenxi. High-selective dehydration of bio-alcohols to olefins over vanadium-doped hydroxyapatite catalyst with engineered defect sites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1036, p. 181853, jun. 2025.

Anexos



Figura 1: a) DRX da amostra 10%Nb/HA em azul, HA em vermelho, Carta ICSD: 00-007-0061 para Nb₂O₅ e ICSD: 01-086-1199 HA.



Figura 2: b) MEV da amostra HA e c) MEV da amostra 10%Nb/HA



Figura 3: d) Conversão (%) em Hidrocarbonetos (HC) e em Oxigenados. e) Seletividade (%) dos HC em BioQAV e cadeias maiores

CÓDIGO: ET1617

AUTOR: THALES CAUA PEREIRA DA SILVA

ORIENTADOR: BERGSON GUEDES BEZERRA

TÍTULO: ESTIMATIVA DO SALDO DE RADIAÇÃO A SUPERFÍCIE COM BASE NA ABORDAGEM DE SLOB

Resumo

O estudo avaliou o desempenho da Equação de Slob na estimativa do saldo de radiação (R_n) em dois ambientes do Nordeste do Brasil: uma pastagem tropical sob pastejo (EAJ) e a Caatinga (ESEC-Seridó). O saldo de radiação, que representa a energia disponível para processos biofísicos na superfície terrestre, é fundamental para estudos climáticos, mas sua medição direta por saldo-radiômetros é limitada espacialmente. Como alternativa, a Equação de Slob permite estimativas mais abrangentes a partir de parâmetros como radiação solar, albedo e transmissividade atmosférica, dependendo de um coeficiente empírico (α). Foram testados valores de variando de 80 a 200 $W m^{-2}$, e os resultados estimados foram comparados com medidas de campo utilizando métricas estatísticas (RMSE, índice de concordância de Wilmott e coeficiente de correlação de Pearson). Os resultados mostraram que, na pastagem tropical (EAJ), o melhor desempenho da equação ocorreu para $\alpha = 140 W m^{-2}$, com redução significativa do erro (RMSE $\sim 25 W m^{-2}$) e aumento da concordância ($d = 0,81$). Já na Caatinga (ESEC-Seridó), a melhor performance foi observada para $\alpha = 180 W m^{-2}$, quando RMSE = 20 $W m^{-2}$ e $d = 0,77$. Conclui-se que a Equação de Slob apresenta bom desempenho para estimar o saldo de radiação em ecossistemas do Semiárido e da região mais umidade do litoral do Nordeste, desde que o coeficiente seja ajustado localmente, reforçando sua aplicabilidade em regiões com escassez de medições diretas.

Palavras-chave: Calibração Local, Equação de Slob, Saldo de Radiação

TITLE: Estimate of Surface Net Radiation Based on the Slob Approach

Abstract

This study evaluated the performance of the Slob Equation in estimating net radiation (R_n) in two environments of Northeastern Brazil: a tropical pasture under grazing (EAJ) and the Caatinga (ESEC-Seridó). Net radiation, which represents the available energy for biophysical processes at the land surface, is essential for climate studies, but its direct measurement using net radiometers is spatially limited. As an alternative, the Slob Equation enables broader-scale estimates from parameters such as solar radiation, albedo, and atmospheric transmissivity, depending on an empirical coefficient (α). Values of ranging from 80 to 200 $W m^{-2}$ were tested, and estimated results were compared with field measurements using statistical metrics (RMSE, Willmott's concordance index, and Pearson's correlation coefficient). Results showed that, in the tropical pasture (EAJ), the best performance occurred for $\alpha_{Slob} = 140 W m^{-2}$, with a significant error reduction ($RMSE \approx 25 W m^{-2}$) and increased concordance ($d = 0.81$). In the Caatinga (ESEC-Seridó), the best performance was observed for $\alpha_{Slob} = 180 W m^{-2}$, with $RMSE = 20 W m^{-2}$ and $d = 0.77$. Overall, the Slob Equation demonstrated good performance for estimating net radiation in both semi-arid and more humid coastal ecosystems of Northeastern Brazil, provided that the coefficient is locally calibrated, highlighting its applicability in regions with scarce direct measurements.

Keywords: Local Calibration, Slob Equation , Net Radiation

Introdução

O Saldo de Radiação (R_n) se refere à soma algébrica da energia radiante, abrangendo todos os comprimentos de onda curta (Radiação solar) e longa (Radiação Terrestre e Atmosférica), que incide e que deixa a superfície da Terra. R_n é a energia total que está disponível para os diferentes processos biofísicos à superfície da Terra e que influenciam o clima. R_n é medido diretamente utilizando saldo radiômetros que é composição de dois piranômetros e dois pirgeômetros, sendo um de cada volta para o espaço e um de cada voltado para a superfície. No entanto, apesar da precisão, as medições do saldo radiômetro são limitadas a áreas de algumas centenas de metros quadrados. Assim, a espacialização de suas medidas se torna inviável para aplicações em escalas regionais. Alternativamente, a estimativa de R_n em escala regional tem sido propiciada, principalmente, a partir de imagens de satélites orbitais abordagens e/ou parametrizações tais como a de Cleugh et al. (2007) (Mu et al., 2007) e a equação de Slob (Bruin, 1987; Bastiaanssen, 2000; Bruin e Stricker, 2000, Kjaersgaard et al., 2009; Araujo et al., 2020), que tem alcançado resultados promissores em aplicações no Semiárido Brasileiro (Teixeira et al., 2009; Mutti et al., 2019). A equação de Slob tem seu favor a relativa simplicidade haja vista que requer como parâmetros de entrada a radiação solar (medida rotineiramente numa escala espacial razoável), o albedo (rotineiramente disponibilizado pelo sensor MODIS a cada sete dias) e a transmissividade atmosférica. No entanto, o único parâmetro passível de uma calibração local é o coeficiente de Slob (α_{Slob} , adimensional). O valor originalmente proposto (110 $W m^{-2}$) tem sido utilizado (de Bruin, 1987; Bastiaanssen, 2000). A equação foi testada na estimativa da evaporação de 22 lagos em várias regiões do mundo, distribuídos por Bolívia, Canadá, Egito, Espanha, Estados Unidos, Grécia, Israel e Japão. O coeficiente de Slob foi determinado para alguns desses lagos e os valores

variaram de 97,27 a 181,91 W m⁻² com média de 131,82 W m⁻² (Duan e Bastiaanssen, 2015). No entanto, no mesmo estudo foi feita uma análise do desempenho da equação com o coeficiente de Slob determinado localmente e com valor original (110 W m⁻²) e nenhuma diferença foi apreciável do ponto de vista estatístico. Para o Semiárido Brasileiro foram encontrados valores de 139,8 W m⁻² e 156,18 W m⁻² para a região de Petrolina-PE e Bacia Piranhas-Açu, respectivamente (Teixeira et al., 2008; Mutti et al., 2019).

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi avaliar o desempenho da Equação de Slob na estimativa do saldo de radiação para pontos do Bioma Caatinga e em pastagens tropicais, utilizando os diferentes coeficientes do Slob obtidos em diferentes regiões do planeta,

Metodologia

2.1. Área de estudo e dados

O estudo foi desenvolvido a partir do banco de dados coletados na Estação Ecológica do Seridó (ESEC-Seridó, Bioma Caatinga), Serra Negra do Norte-RN e na Escola Agrícola de Jundiá (EAJ., Pastagem tropical sob condições de pastejo. Os dados do Rn utilizados foram medidos com um saldo-radiômetro modelo CNR4 (Kipp & Zonen BV, Delft, The Netherlands). O CNR4 mede separadamente a radiação solar incidente e a radiação solar refletida pela superfície. A partir dos referidos dados diários será calculado o albedo diário, α . De posse do α e R_n , o Rn diário foi estimado pela Equação de Slob:

na qual é o parâmetro testado cujos valores variam de 80 a 200 W m⁻² com uma resolução de 10 W m⁻², a qual contempla a variação dos valores obtidos experimentalmente (92,27 a 181,91 W m⁻²) (de Bruin, 1987; Teixeira et al., 2008; Duan e Bastiaanssen, 2015; Mutti et al., 2019) e é a radiação extraterrestre diária.

2.1. Análise Estatística

O desempenho da Equação de Slob foi avaliado através da comparação entre os valores estimados do Rn pela Equação de Slob e os valores do Rn observados em campo com o saldo radiômetro CNR4. Para este fim foram utilizados o coeficiente de correlação de Pearson, o erro quadrático médio (RMSE, Root Mean Square Error) e o índice de Concordância de Wilmott et al. (2012), (d).

Resultados e Discussões

A Figura 1 sumariza o desempenho dos diferentes valores do coeficiente de Slob na estimativa do R_n sobre a pastagem tropical na EAJ (Figura 1a) e sobre a Caatinga na ESEC-Seridó (b). No eixo da esquerda encontra-se os valores do RMSE que na EAJ variou de aproximadamente 70 W m⁻², quando o valor do coeficiente de Slob escolhido foi 80 W m⁻², a aproximadamente 25 W m⁻², quando o valor do coeficiente de Slob foi 140 W m⁻², enquanto que no eixo da direita está representado o índice de concordância de Wilmott (d), que, por sua vez, variou concomitantemente com RMSE de 0,23 a 0,81. Por outro lado, na ESEC-Seridó o RMSE variou de 20 a a 77 W m⁻², para valores do coeficiente de Slob iguais a 170 e 80 W m⁻², respectivamente. O índice de confiança de Wilmott, por sua vez, variou de -0,29, para igual a 80 W m⁻², a 0,77, quando a 180 W m⁻².

Figura 1. Resumo estatístico das análises do desempenho da equação de Slob sobre a pastagem tropical na EAJ (a) e sobre a Caatinga na ESEC-Seridó (b)

Nota-se na referida Figura que sobre a pastagem na EAH quando o coeficiente de Slob variou de 40 a 140 W m⁻² o desempenho da equação de Slob foi melhorando (RMSE diminuindo) concomitantemente com o aumento do índice de concordância de Wilmott. A partir de 140 W m⁻² até o valor máximo de coeficiente de Slob de 200 W m⁻² nota-se que ocorreu o inverso, ou seja, o desempenho da equação de Slob foi piorando com aumento e diminuição progressivos do RMSE e do índice de concordância de Wilmott, respectivamente. Esse padrão também é observado sobre a Caatinga, porém em faixas diferentes; a melhora do desempenho foi observada para valores do variando de 80 a 180 W m⁻², onde equação de Slob apresentou a melhor performance. Em ambos os locais o coeficiente de determinação foi superior a 0,85.

O coeficiente de Slob igual a 140 W m⁻² observado na EAJ foi o que apresentou a melhor performance da equação de Slob (Figura 1). Esse valor parece bastante consistente, pois é compatível com os valores previamente determinados para a região do Nordeste do Brasil (Teixeira et al., 2008; Mutti et al., 2019). Sobre a Caatinga na ESEC-Seridó, o melhor desempenho da equação de Slob foi alcançado para valores do coeficiente de Slob igual a 180 W m⁻² valor um pouco superior aos previamente encontrados

Conclusão

Conclui-se que a Equação de Slob apresenta bom desempenho para estimar o saldo de radiação tanto no Bioma Caatinga, ecossistema típico do Semiárido brasileiro, assim como para q região mais umidade do litoral do Nordeste, desde que o coeficiente seja

ajustado localmente, reforçando sua aplicabilidade em regiões com escassez de medições diretas.

Referências

ARAÚJO, L. M.; TEIXEIRA, A. H. C.; BASSOI, L. H. Evapotranspiration and biomass modelling in the Pontal Sul Irrigation Scheme. *International Journal of Remote Sensing*, v. 41, n. 6, p. 2326-2338, 2020.

BASTIAANSSEN, W. G. M. SEBAL-based sensible and latent heat fluxes in the irrigated Gediz Basin, Turkey. *Journal of Hydrology*, v. 229, n. 1-2, p. 87-100, 2000.

CLEUGH, H. A. et al. Regional evaporation estimates from flux tower and MODIS satellite data. *Remote Sensing of Environment*, v. 106, n. 3, p. 285-304, 2007.

DE BRUIN, H. A. R. From Penman to Makkink. In: Hooghart, J.C. (Ed.), *Evaporation and Weather*. Ede, The Netherlands, pp. 5–31, 1987.

DE BRUIN, H. A. R.; STRICKER, J. N. M. Evaporation of grass under non-restricted soil moisture conditions. *Hydrological Sciences Journal*, v. 45, n. 3, p. 391-406, 2000.

DUAN, Z.; BASTIAANSSEN, W. G. M. A new empirical procedure for estimating intra-annual heat storage changes in lakes and reservoirs: Review and analysis of 22 lakes. *Remote Sensing of Environment*, v. 156, p. 143-156, 2015.

KJAERGAARD, J. H. et al. Comparison of the performance of net radiation calculation models. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 98, p. 57-66, 2009.

MU, Q., ZHAO, M. RUNNING, S. W. Improvements to a MODIS global terrestrial evapotranspiration algorithm. *Remote Sensing of Environment*, v. 115, n. 8, p. 1781-1800, 2011.

MUTTI, P. R. et al. Basin scale rainfall-evapotranspiration dynamics in a tropical semiarid environment during dry and wet years. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 75, p. 29-43, 2019.

TEIXEIRA, A. H. C. et al. Analysis of energy fluxes and vegetation-atmosphere parameters in irrigated and natural ecosystems of semi-arid Brazil. *Journal of Hydrology*, v. 362, n. 1-2, p. 110-127, 2008.

WILLMOTT, C. J., ROBESON, S. M.; MATSUURA, K. A. A refined index of model performance. *International Journal of Climatology*, 32, 2088-2094, 2012.

Anexos



Resumo estatístico das análises do desempenho da equação de Slob sobre a pastagem tropical na EAJ (a) e sobre a Caatinga na ESEC-Seridó (b)

CÓDIGO: ET1618

AUTOR: JESSICA MARIA DA SILVA PINHEIRO

COAUTOR: CLARA DETULIO MARTINS CAVALCANTE

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Análise metabolômica de extratos de bactérias marinhas bioativos frente a bacterias multiressistentes

Resumo

Resumo

A Resistência Antimicrobiana (RAM) é uma ameaça global crescente, com patógenos do grupo ESKAPE apresentando múltiplos mecanismos de resistência e capacidade de formar biofilmes, o que dificulta tratamentos e eleva custos hospitalares. Ambientes marinhos, abrigam bactérias com perfis metabólicos diferenciados, capazes de produzir metabólitos secundários bioativos. O gênero *Bacillus* se destaca por biossintetizar lipopeptídeos e poliquetídeos com potencial antimicrobiano e antibiofilme. Este trabalho investigou cepas de *Bacillus* isoladas de sedimentos e areia contaminada do Nordeste brasileiro, visando identificar moléculas bioativas contra bactérias multirresistentes do grupo ESKAPE. As análises envolveram cultivo, extração, fracionamento e caracterização química e biológica dos compostos, com foco em seu potencial terapêutico e biotecnológico.

Palavras-chave: *Bacillus* spp., peptídeos antimicrobianos, mineração genômica, RAM

TITLE: Prospecting Antimicrobial Molecules from Marine Bacteria of the Brazilian Northeast

Abstract

Antimicrobial resistance (AMR) is a growing global threat, with ESKAPE pathogens exhibiting multiple resistance mechanisms and the ability to form biofilms, which complicates treatments and increases hospital costs. Marine environments, harbor bacteria with differentiated metabolic profiles capable of producing bioactive secondary metabolites. The genus *Bacillus* stands out for biosynthesizing lipopeptides and polyketides with antimicrobial and antibiofilm potential. This study investigated *Bacillus* strains isolated from sediments and petroleum-contaminated sand in the Brazilian Northeast, aiming to identify bioactive molecules against multidrug-resistant ESKAPE pathogens. Analyses involved cultivation, extraction, fractionation, and chemical and biological characterization of the compounds, focusing on their therapeutic and biotechnological potential.

Keywords: *Bacillus* spp., antimicrobial peptides, genome mining, RAM

Introdução

1. Introdução

A Resistência Antimicrobiana (RAM) é uma das maiores ameaças à saúde global, com projeções de mais de 8,2 milhões de mortes anuais em 2050 (HO, Charlotte S. et al. Antimicrobial resistance: a concise update. *The Lancet. Microbe*, p. 100947, 12 set. 2024). Patógenos do grupo ESKAPE, como *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Enterobacter* spp., destacam-se pela capacidade de desenvolver múltiplos mecanismos de resistência e formar biofilmes, estruturas que dificultam a ação de antibióticos e do sistema imune. Essa realidade aumenta a dificuldade no tratamento de infecções crônicas, eleva custos hospitalares e limita a eficácia de procedimentos médicos.

Diante desse cenário, a busca por novas moléculas bioativas é essencial e ambientes marinhos são fontes promissoras para esse objetivo, pois abrigam grande biodiversidade e condições que favorecem a produção de metabólitos secundários com estruturas e funções diversas, muitos com atividade antimicrobiana. Dentro desse contexto, o gênero *Bacillus* merece destaque por biosintetizar compostos como lipopeptídeos e poliquetídeos, com potencial para inibir patógenos multirresistentes e interferir na formação de biofilmes.

Ambientes impactados, como praias contaminadas por petróleo, podem selecionar microrganismos com perfis metabólicos diferenciados. Nessas condições, bactérias como *Bacillus* spp. estão expostas a estresses ambientais que podem estimular a produção de metabólitos secundários especializados com novas propriedades bioativas. Assim, o estudo de cepas isoladas de sedimentos e areia contaminada pode revelar compostos com potencial biotecnológico e terapêutico ainda pouco explorado.

Visto isso, este trabalho tem como objetivo investigar o potencial antimicrobiano de cepas de *Bacillus* isoladas de amostras de areia contaminada com petróleo coletadas em praias do Nordeste brasileiro, por meio de cultivo, extração, fracionamento e análises químicas e biológicas, com foco na identificação de moléculas bioativas contra bactérias multirresistentes do grupo ESKAPE.

Metodologia

2. Metodologia

2.1 Coleta e sequenciamento

Sedimentos arenosos foram coletadas do litoral Rio Grande do Norte, do derramamento de petróleo que atingiu a costa brasileira em 2019 e as amostras foram enviadas ao Laboratório de Biologia Molecular e Genômica do Centro de Biociências (LBMG), responsável pelo isolamento dos microrganismos presentes nos consórcios. Em seguida, foi realizado o sequenciamento da cepa BD165 pelo método de Sanger do amplicon 16S e por NGS utilizando a abordagem de taxonomia Shotgun. Posteriormente, os dados obtidos foram analisados pelo LBMG por meio de bancos de dados e ferramentas de bioinformática, permitindo a identificação taxonômica do microrganismo detectado.

2.2 Mineração Genômica

O Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO – IQ, UFRN) recebeu o genoma da cepa de *Bacillus paralicheniformis* BD165, fornecido pelo LBMG, para a realização de análises de mineração genômica. As sequências foram processadas na plataforma online AntiSMASH (Blin et al., 2023, 2024), com o objetivo de identificar e anotar clusters de genes biossintéticos.

O arquivo, no formato FASTA, foi submetido à plataforma AntiSMASH com as configurações ajustadas para detecção estrita e flexível, além da ativação de todas as funcionalidades adicionais disponíveis: KnownClusterBlast, ClusterBlast, SubClusterBlast, MIBiG cluster comparison, ActiveSiteFinder, RREFinder, Cluster Pfam analysis, Pfam-based GO term annotation, TIGRFam analysis, TFBS analysis, NCBI genomic context links. Após o processamento, os resultados foram analisados quanto aos hits de compostos conhecidos, registrando para cada cepa: a espécie identificada pelo LBMG, os BGCs detectados, as estruturas químicas previstas, a massa molecular dos compostos e a classe biossintética correspondente.

2.3. Cultivo, extração e fracionamento

A cepa BD165 foi cultivada por fermentação em 500 mL de caldo MRS (52,25 g/L), suplementado com maltose (10 g/L), durante 48 h a 37 °C, sob agitação de 180 rpm. Após o cultivo, o material foi centrifugado para separação do pellet e obtenção do sobrenadante.

O sobrenadante foi submetido à extração por partição líquido-líquido (1:1) com acetato de etila e butanol (2 × 500 mL). As fases orgânicas foram evaporadas em rotaevaporador, enquanto a fase aquosa foi liofilizada.

O extrato obtido com acetato de etila (BD165Ac) foi analisado por RMN ¹H (300 MHz, MeOD-d₄) e selecionado para fracionamento por cromatografia líquida de exclusão molecular, utilizando gel Sephadex LH-60 e metanol como fase móvel. As frações

coletadas foram analisadas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), empregando como fase móvel metanol/clorofórmio (MeOH/CHCl₃) a 10% ou 15%, para verificação do perfil cromatográfico.

Além disso, as frações foram submetidas a testes de precipitação seletiva com hexano e acetona, e os precipitados obtidos foram coletados e caracterizados por Espectrometria de Massas (MS).

2.4 Caracterização

A caracterização da amostra BD165.2Ac18, obtida por fracionamento pela cromatografia líquida, foi analisada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas com o equipamento LC-ESI-Q-TOF-MS do Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises (LMCA - UFPB). A amostra foi preparada a partir da dissolução de 1 mg da fração em 1 mL de metanol, seguida de filtração. As análises foram conduzidas em um equipamento LC-40D X3 Shimadzu acoplado a um espectrômetro de massas LCMS-9050 (Shimadzu) com uma fonte de ionização electrospray (ESI) e um analisador Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF). Os experimentos de cromatografia foram realizados utilizando uma coluna C18 (Kromasil-250 mm x 4.6 mm x 5.0 µm). A fase móvel consistiu em uma solução ácido fórmico/água 0,1% v/v (Solvente A) e Acetonitrila (Solvente B). Um gradiente linear (5-100%B) foi realizado para eluição em 60 min, com um fluxo de 0,6 mL/min e temperatura de 30°C. As substâncias foram analisadas no modo de ionização positivo (m/z 100-2000). Os dados de MS/MS foram obtidos por aquisição dependente de dados (DDA) com uma rampa de energia de colisão de 5-55 V. O TOF-MS observou íons produtos de m/z 50-2000.

2.5 Toxicidade e atividade antimicrobiana in silico

A predição do potencial toxicológico dos compostos foi realizada na plataforma ProTox 3.0 (<https://tox.charite.de/protox3>), que utiliza modelos de aprendizado de máquina treinados com dados experimentais para estimar a toxicidade de pequenas moléculas. As estruturas químicas dos compostos foram inseridas em formato SMILES e submetidas à análise, resultando em predições de toxicidade oral aguda (LD50, em mg/kg), classificação

toxicológica segundo o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS) e estimativas de toxicidade específica, como hepatotoxicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade, citotoxicidade e imunotoxicidade. Essas informações auxiliaram na definição do perfil de segurança dos compostos e na seleção de moléculas com menor toxicidade predita.

Os estudos de docking molecular foram conduzidos frente aos patógenos *Klebsiellapneumoniae*, *Escherichia coli* e *Acinetobacter baumannii*, utilizando como alvos as proteínas listadas na Tabela 1. Os ligantes avaliados: termoactinoamidaJ, ciclo(Leu)6, ciclo(Leu)4, ciclo(Leu-Leu), ciclo(Pro-Leu), ciclo(Pro-Tyr) e ciclo(Pro-Val), foram previamente caracterizados por espectrometria de massas e RMN da fração BD165Ac18.

As simulações foram realizadas com os softwares AutoDockVina 1.1.2, PyMOL 2.5.5 e Discovery Studio Visualizer. As estruturas cristalográficas das proteínas foram obtidas no Protein Data Bank (PDB) (<https://www.rcsb.org/>), enquanto as estruturas tridimensionais (3D) dos compostos foram adquiridas no PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>). Os sítios de ligação correspondentes aos ligantes naturais descritos nas estruturas de raios-X foram definidos como regiões-alvo para o docking molecular. Após o acoplamento, as cadeias laterais dos aminoácidos dos sítios ativos foram ajustadas de a

Resultados e Discussões

Resultados e discussão

A mineração genômica do isolado *Bacillus paralicheniformis* BD165 revelou 18 regiões contendo clusters de genes biossintéticos (BGCs), com destaque para oito clusters do tipo NRPS, associados à síntese de peptídeos antimicrobianos (Tabela 2). Entre eles, quatro apresentaram alta similaridade com rotas conhecidas para bacitracina, bacillibactina, lichenisina e termoactinoamida A, compostos já descritos com atividade antimicrobiana e antivirulência. Outros três clusters apresentaram similaridade intermediária, relacionados ao ácido pulcherimínico, schizokinen e fengicina, enquanto nove apresentaram baixa ou nenhuma correspondência, mas associados a classes diversas como terpenos, policetídeo tipo 3 (T3PKS), lassopeptídeos e RiPPs. Esses resultados reforçam o potencial de BD165 tanto para a produção de metabólitos conhecidos quanto para a geração de variantes estruturais inéditas.

As análises de RMN ^1H do extrato indicaram a presença de peptídeos na amostra, pelos sinais dos prótons α , β e γ dos resíduos de aminoácidos e sinais aromáticos. A fração BD165.2 Ac18 apresentou maior complexidade espectral e foi investigada por UPLC-QTOF-MS/MS, revelando a presença dos peptídeos cíclicos ciclo(Pro-Val), ciclo(Pro-Leu), ciclo(Pro-Tyr), além do tetra e hexapeptídeo de leucina (ciclo(Leu) $_4$ e ciclo(Leu) $_6$) e a termoactinoamida J (Figura 1 e Tabela 3). Esses achados confirmam a correlação entre os BGCs anotados e os produtos naturais sintetizados, validando a abordagem de integração entre genômica e metabolômica.

A avaliação *in silico* complementou os resultados. A predição de toxicidade oral aguda (Tabela 4) classificou a maioria dos compostos nas classes 4 e 5 da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), indicando baixa toxicidade (LD_{50} entre 800 e 2500 mg/kg), especialmente para derivados de leucina, enquanto compostos contendo prolina e resíduos aromáticos apresentaram valores mais baixos de LD_{50} , sugerindo maior cautela em futuros ensaios.

Os estudos de docking molecular revelaram interações significativas entre os peptídeos avaliados e proteínas-alvo essenciais de *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* e *Acinetobacter baumannii*, sugerindo um potencial mecanismo de ação antimicrobiano baseado na inibição enzimática ou interferência na função proteica, sobretudo em proteínas de membrana. De modo geral, os compostos ciclo(Leu) $_4$, ciclo(Leu) $_6$ e termoactinoamida J apresentaram os melhores valores de energia de ligação (Figura 2),

indicando elevada afinidade pelos alvos moleculares testados. Destacam-se também as interações da termoactinoamida J com OmpK6 de *K. pneumoniae* (–9,4 kcal/mol), FadL de *E. coli* (–8,7 kcal/mol) e AdeG de *A. baumannii* (–8,9 kcal/mol). As análises revelaram múltiplas interações hidrofóbicas e aromáticas estáveis, compatíveis com o bloqueio de canais de membrana e de proteínas transportadoras, o que pode comprometer a homeostase celular bacteriana. Esses achados sugerem que os peptídeos podem atuar por mecanismos combinados de inibição enzimática e desestabilização de membranas, reforçando o seu potencial como candidatos a novos agentes antimicrobianos.

Em conjunto, os dados demonstram que BD165 combina rotas conservadas de biossíntese de peptídeos antimicrobianos. A correlação entre mineração genômica, análises metabolômicas e estudos *in silico* destaca os compostos ciclo(Leu)₄, ciclo(Leu)₆ e termoactinoamida J como candidatos promissores na busca por novos agentes antimicrobianos contra patógenos multirresistentes.

Conclusão

Conclusões

O presente estudo investigou o potencial biossintético da cepa *Bacillus paralicheniformis* BD165, isolada do consórcio de amostras de sedimento de areia contaminada com petróleo, para a produção de peptídeos antimicrobianos, integrando análises genômicas, metabolômicas e predições *in silico*. A mineração genômica revelou clusters do tipo NRPS compatíveis com a síntese de peptídeos cíclicos, os quais foram confirmados por UPLC-QTOF-MS/MS, dentre eles ciclo(Leu)₄, ciclo(Leu)₆, isômero da termoactinoamida J, e os dipeptídeos cíclicos ciclo(Pro-Val), ciclo(Pro-Leu), ciclo(Pro-Tyr) e ciclo(Leu-Leu). As predições de toxicidade indicaram perfis favoráveis, especialmente para derivados de leucina, enquanto as simulações de docking mostraram elevada afinidade desses compostos com proteínas de membrana de *K. pneumoniae*, *E. coli* e *A. baumannii*. Dessa forma, os resultados confirmam a capacidade da cepa em produzir metabólitos bioativos e destacam esses peptídeos como candidatos promissores na prospecção de novos agentes antimicrobianos frente a patógenos multirresistentes e em futuros ensaios *in vitro*.

Referências

Ho, C. S., Wong, C. T. H., Aung, T. T., Lakshminarayanan, R., Mehta, J. S., Rauz, S., McNally, A., Kintses, B., Peacock, S. J., de la Fuente-Nunez, C., Hancock, R. E. W., & Ting, D. S. J. (2024). Antimicrobial resistance: a concise update. *The Lancet. Microbe*, 100947. <https://doi.org/10.1016/j.lanmic.2024.07.010>

Khazaal, M. T., Faraag, A. H. I., & El-Hendawy, H. H. (2024). In vitro and in silico studies of enterobactin-inspired Ciprofloxacin and Fosfomycin first generation conjugates on the antibiotic resistant *E. coli* OQ866153. *BMC Microbiology*, 24(1). <https://doi.org/10.1186/s12866-024-03248-x>

Mitku, M. L., Simegn, W., Chanie, G. S., Mohammed Seid, A., Beyna, A. T., Kead Mengesha, A., Melese, M., Esubalew, D., Gela, Y. Y., Ayenew, W., & Limenh, L. W. (2024). 3D-QSAR, ADMET, and molecular docking studies of aztreonam analogs as *E. coli*s inhibitors. *SAGE Open Medicine*, 12. <https://doi.org/10.1177/20503121241271810>

Ouyang, Z., He, W., Wu, D., An, H., Duan, L., Jiao, M., He, X., Yu, Q., Zhang, J., Qin, Q., Wang, R., Zheng, F., Hwang, P. M., Hua, X., Zhu, L., & Wen, Y. (2025a). Cryo-EM structure and complementary drug efflux activity of the *Acinetobacter baumannii* multidrug efflux pump AdeG. *Structure*, 33(3), 539-551.e4. <https://doi.org/10.1016/j.str.2024.12.009>

Anexos



Tabela 1. Proteínas utilizadas no docking molecular



Tabela 2. Resultados para a busca flexível por BGCs via plataforma AntiSMASH para o genoma completo do isolado BD165 (*Bacillus paralicheniformis*)



Tabela 3. Compostos sugeridos por UPLC-MS/MS (ESI-Q-TOF) da amostra BD165.2 Ac18



Tabela 4. Predição in silico da toxicidade aguda oral dos compostos identificados, utilizando a plataforma ProTox 3.0



Figura 1. Estrutura dos compostos (1-7) sugeridos por MS² (ESI-Q-TOF) da amostra BD165.2Ac18



Tabela 2. Resultados para a busca flexível por BGCs via plataforma AntiSMASH para o genoma completo do isolado BD165 (*Bacillus paralicheniformis*)

CÓDIGO: ET1668

AUTOR: YURI PATRICK PESSOA DA SILVA

ORIENTADOR: LARA DE MELO BARBOSA ANDRADE

TÍTULO: A produtividade agrícola e os índices dos extremos climáticos: um enfoque no Rio Grande do Norte

Resumo

O Rio Grande do Norte (RN) é marcado por elevada variabilidade pluviométrica, impondo riscos à agricultura de sequeiro. Este estudo analisa quantitativamente a relação entre a precipitação anual e a produtividade de milho, feijão e mandioca nos municípios do RN em 2017. Integraram-se dados de produtividade (t/ha; convertida de kg/ha) do Censo Agropecuário/IBGE e precipitação anual (mm). A análise incluiu correlações de Pearson, Spearman e Kendall, regressão linear simples e um índice de eficiência relativa baseado em escores-z. Encontrou-se associação positiva e estatisticamente significativa para as três culturas, mais forte para feijão ($\rho_S=0,510$) e milho ($\rho_S=0,534$) do que para mandioca ($\rho_S=0,308$; significância confirmada por testes de postos). Os modelos lineares explicaram 38,6% da variabilidade da produtividade do feijão, 6,2% do milho e 3,3% da mandioca; as inclinações estimadas correspondem, aproximadamente, a +0,631 t/ha por 1000 mm (feijão), +0,431 t/ha por 1000 mm (milho) e +2,247 t/ha por 1000 mm (mandioca; coeficiente limítrofe). A análise de eficiência revelou um padrão espacial consistente: municípios mais secos apresentaram desempenho acima do esperado para a chuva recebida, enquanto parte da faixa litorânea úmida exibiu baixa eficiência. Conclui-se que a precipitação é fator-chave, mas a eficiência no uso da água varia fortemente no espaço, sugerindo papel crítico de manejo, tecnologia e condições locais para a resiliência agrícola.

Palavras-chave: Produtividade agrícola; Precipitação; Extremos climáticos; RN.

TITLE: Agricultural productivity and climate extreme indices: a focus on Rio Grande do Norte.

Abstract

Rio Grande do Norte (RN) features high rainfall variability, posing risks to rainfed agriculture. We quantitatively assess the relationship between annual precipitation and the productivity of corn, beans, and cassava across RN municipalities in 2017. We integrated Agricultural Census (productivity; t/ha converted from kg/ha) and annual precipitation (mm). Methods included Pearson, Spearman and Kendall correlations,

simple linear regressions, and a relative efficiency index using z-scores. Positive significant associations were found for all crops, stronger for beans ($\rho_S=0.510$) and corn ($\rho_S=0.534$) than for cassava ($\rho_S=0.308$; significance from rank-based tests). Linear models explained 38.6% of bean productivity variance, 6.2% for corn and 3.3% for cassava; slopes correspond to roughly +0.631 t/ha per 1000 mm (beans), +0.431 t/ha per 1000 mm (corn) and +2.247 t/ha per 1000 mm (cassava; borderline). The efficiency analysis revealed a consistent pattern: drier municipalities outperformed expectations for the rainfall received, whereas part of the humid coastal strip presented lower efficiency. While precipitation is key, spatially varying water-use efficiency suggests that management and local factors are crucial for resilience.

Keywords: Agricultural productivity; Precipitation; Climate extremes; RN.

Introdução

O estado do Rio Grande do Norte (RN), no Nordeste do Brasil, apresenta climatologia complexa e heterogênea, constituindo um laboratório natural para estudos clima-agricultura. Grande parte do território integra o polígono das secas, com chuvas irregulares concentradas em poucos meses. Essa variabilidade é modulada por sistemas de grande escala, tais como a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), vórtices ciclônicos de altos níveis (VCANs) e distúrbios ondulatórios de leste, cuja atuação define anos extremos. Como sintetizam Diniz e Pereira, há nítido contraste entre o litoral úmido e o interior semiárido, com déficits hídricos recorrentes e acentuados (DINIZ; PEREIRA, 2015).

A agricultura de sequeiro, majoritariamente de pequenos produtores e centrada em milho, feijão e mandioca, sustenta parcelas relevantes da segurança alimentar, mas é altamente sensível ao regime pluviométrico. A seca 2010–2016, uma das mais severas do registro recente, expôs essa vulnerabilidade com perdas de safra e impactos socioeconômicos (MARENGO; TORRES; ALVES, 2016; MARENGO et al., 2017). Projeções climáticas para o Nordeste indicam tendência de aridificação, uma combinação de aquecimento e possíveis reduções de precipitação, com implicações sobre a frequência de secas futuras (MARENGO; BERNASCONI, 2015).

Embora a relação positiva entre chuva e produção seja conhecida, faltam para o RN análises comparativas de eficiência hídrica espacialmente explícitas, ou seja, avaliar se municípios com volumes de chuva semelhantes convertem água em produtividade com eficácias distintas, moduladas por tipo de solo, tecnologia empregada e práticas de manejo. À luz desse quadro, o objetivo deste trabalho é (i) quantificar a relação entre precipitação anual e produtividade de milho, feijão e mandioca no ano de 2017 e (ii) mapear padrões espaciais de eficiência produtiva, identificando áreas de alto/baixo desempenho relativo. Esses diagnósticos oferecem subsídios para políticas agrícolas adaptadas às realidades locais, fortalecendo a resiliência produtiva frente à variabilidade climática.

Metodologia

A metodologia deste estudo foi estruturada em três etapas principais: coleta e tratamento dos dados, cálculo de variáveis e análise estatística. Todo o processamento foi realizado no ambiente de software R, com o suporte dos pacotes do ecossistema tidyverse para manipulação de dados, sf para processamento geoespacial e ggplot2 para a criação de visualizações.

Fontes e Tratamento dos Dados: Foram integradas três bases de dados primários referentes ao ano de 2017: (i) dados agrícolas contendo área colhida (ha) e produção (kg), derivados do Censo Agropecuário (IBGE) e organizados em uma planilha consolidada; (ii) dados de precipitação diária para cada município, que foram agregados para compor o total pluviométrico anual (mm); e (iii) dados vetoriais dos limites municipais do Rio Grande do Norte (shapefile). Para viabilizar a união das diferentes fontes, foi utilizado um dicionário que mapeia o nome de cada município ao seu respectivo código IBGE, com harmonizações pontuais para corrigir códigos divergentes.

Variáveis e Análise Estatística: A variável central, produtividade agrícola, foi calculada como a razão entre a produção (convertida de kg para toneladas) e a área colhida (ha), resultando na unidade padrão de toneladas por hectare (t/ha).

A relação entre a precipitação e a produtividade foi examinada através de múltiplos testes estatísticos. Foram aplicadas as correlações de Pearson (para avaliar a tendência linear) e as de Spearman e Kendall (para avaliar a tendência monotônica, mais robustas a outliers e à assimetria dos dados). Adicionalmente, ajustaram-se modelos de regressão linear simples (Produtividade ~ Precipitação) para cada cultura. Para facilitar a interpretação, os municípios também foram estratificados em quatro quartis (Q1-Q4) com base no total de chuva anual.

Para avaliar o desempenho produtivo ajustado à condição hídrica local, foi calculado um índice de eficiência relativa. Ambas as variáveis (produtividade e precipitação) foram padronizadas (transformadas em Z-score) e o índice foi definido pela fórmula: $Eficiência = z(Produtividade) - z(Precipitação)$. Valores positivos neste índice indicam um desempenho acima do esperado para o nível de chuva do município, enquanto valores negativos indicam o contrário.

Resultados e Discussões

A análise da precipitação anual em 2017 revelou uma distribuição espacial consistente com o padrão climatológico do Rio Grande do Norte, caracterizada por maiores volumes no litoral leste (superiores a 900 mm) e menores no interior, com núcleos de aridez no Seridó e Alto Oeste (inferiores a 400 mm). Este padrão, corroborado por estudos de estimativas satelitais e pluviométricas (SANTOS E SILVA; LÚCIO; SPYRIDES, 2012), serve como base para a análise da produtividade agrícola. Os mapas temáticos de produtividade (Anexo, Figura 1) indicaram uma clara correspondência visual: as manchas

de maior rendimento para o feijão e o milho acompanham de perto as isoeitas de maior precipitação no leste do estado. A análise de frequência dos dados (Anexo, Figura 2) demonstrou uma forte assimetria para as três culturas, com a maioria dos municípios apresentando baixos rendimentos, o que justifica a ênfase em testes estatísticos não paramétricos, mais robustos a outliers.

A dependência positiva do rendimento à disponibilidade hídrica foi quantificada pela análise de quartis de precipitação. Esta dependência é visualmente confirmada nos boxplots (Anexo, Figura 3), onde a mediana da produtividade para todas as culturas exibe um aumento progressivo de Q1 (quartil mais seco) para Q4 (quartil mais úmido). Numericamente, a produtividade média do feijão quase triplicou, passando de 0,189 t/ha em Q1 para 0,533 t/ha em Q4. O milho seguiu padrão similar (0,171 t/ha para 0,432 t/ha), assim como a mandioca (8,07 t/ha para 10,4 t/ha), evidenciando que, em termos gerais, maior volume de chuva se traduz em maior produtividade média.

Os testes de correlação refinaram essa observação. Para o milho, a análise revelou uma nuance importante: a correlação linear de Pearson foi apenas fraca a moderada ($r = 0.26$, $p = 0.0011$), enquanto a correlação monotônica de Spearman foi forte ($\rho = 0.53$, $p < 0.001$). Essa discrepância é um forte indicativo de que a relação, embora consistentemente positiva, não é perfeitamente linear, sendo melhor capturada por métodos baseados em postos. A relação para o feijão foi igualmente forte e mais linear (r de Pearson = 0.62; ρ de Spearman = 0.51). Já a mandioca, como esperado para uma cultura mais resiliente, mostrou uma associação positiva mais moderada, porém ainda significativa (ρ de Spearman = 0.31, $p = 0.0049$), mesmo quando o teste de Pearson foi limítrofe ($p = 0.056$).

Os modelos de regressão linear, que avaliam o poder explicativo da precipitação como variável isolada, reforçam as diferenças entre as culturas. O modelo foi mais robusto para o feijão, explicando 38.6% de sua variabilidade produtiva (R^2 ajustado), um poder explicativo considerável para um modelo univariado em ciências agrárias. Em forte contraste, o poder explicativo foi baixo para o milho (6.2%) e para a mandioca (3.3%), indicando que a maior parte da variabilidade produtiva (>90%) destas culturas é governada por outros fatores não climáticos ou por aspectos da chuva não capturados pelo total anual (como a ocorrência de veranicos).

A análise mais aprofundada, através do índice de eficiência relativa (Anexo, Figura 4), revelou um padrão espacial robusto e paradoxal. Municípios localizados no semiárido, como na região do Alto Oeste, frequentemente superaram o desempenho produtivo esperado para seus baixos volumes de chuva (eficiência > 0). Inversamente, municípios da faixa litorânea úmida exibiram ineficiências (eficiência < 0). Este "paradoxo da eficiência" sugere duas hipóteses não excludentes. A primeira é a existência de um capital de adaptação no semiárido. Esta resiliência pode ser atribuída a um conjunto de fatores, como o uso de cultivares crioulas mais adaptadas a veranicos, técnicas de plantio que maximizam a retenção de umidade no solo, e um conhecimento tradicional sobre o calendário agrícola que otimiza a janela de plantio. A segunda hipótese é a dominância de outros fatores limitantes na faixa úmida. Na ausência de estresse hídrico, a alta umidade pode favorecer a proliferação de doenças fúngicas; adicionalmente, solos podem apresentar problemas de drenagem ou baixa fertilidade que não são compensados apenas pelo excesso de chuva.

Ainda que a análise se restrinja ao ano de 2017, os resultados são consistentes com a literatura sobre os contrastes climáticos do estado e se mostram robustos, especialmente nos testes não paramétricos. Como extensão, e em linha com o projeto da bolsa, a próxima etapa deverá incorporar índices de extremos climáticos (ETCCDI) para avaliar explicitamente os efeitos de veranicos e chuvas intensas na produtividade.

Conclusão

Este estudo estabeleceu uma base quantitativa para a relação entre a precipitação anual e a produtividade das culturas de milho, feijão e mandioca no Rio Grande do Norte para o ano de 2017, mapeando também a eficiência relativa em nível municipal. As principais conclusões confirmam e aprofundam o entendimento sobre a dinâmica clima-agricultura na região.

Primeiramente, confirmou-se a existência de uma associação positiva e estatisticamente significativa entre a precipitação e a produtividade para as três culturas. A análise demonstrou, no entanto, diferentes graus de sensibilidade: a dependência hídrica é mais acentuada para o feijão e o milho, enquanto para a mandioca, a associação é mais moderada, um resultado consistente com o conhecimento agrônomo sobre a maior resiliência desta cultura a condições de estresse hídrico.

O achado mais significativo do trabalho, contudo, é que a produtividade não depende apenas do volume total de chuva, mas também da eficiência no uso da água, que varia drasticamente pelo espaço. A análise revelou um "paradoxo da eficiência": municípios localizados no semiárido frequentemente exibem um desempenho produtivo acima do esperado para a chuva que recebem, enquanto parte do litoral úmido apresenta ineficiências. Isso evidencia de forma robusta que a precipitação, embora fundamental, não é o único fator determinante, e que o manejo, a tecnologia e as condições edáficas e fitossanitárias locais modulam significativamente o resultado final da safra. A métrica de eficiência relativa, baseada em escores-z, provou ser uma ferramenta informativa e poderosa para dissociar o volume pluviométrico do desempenho produtivo, revelando padrões não evidentes em análises diretas.

Com base nestes resultados, recomendam-se os seguintes passos para a continuidade e aprofundamento da pesquisa. É fundamental ampliar a análise temporal para incluir mais anos, o que permitiria avaliar a consistência desses padrões sob diferentes condições sinóticas. Em linha com os objetivos do projeto, a próxima etapa deverá incorporar índices de extremos climáticos (ETCCDI), como o Número de Dias Secos Consecutivos (CDD) e a Precipitação Intensa (R95p), para avaliar explicitamente os efeitos de veranicos e chuvas concentradas. Por fim, para refinar as inferências e explicar a variabilidade residual, sugere-se a inclusão de variáveis de solo e insumos, bem como a aplicação de métodos estatísticos complementares, como regressões quantílicas e diagnósticos de autocorrelação espacial.

Referências

COHEN, J. C. P. et al. Linhas de instabilidade na costa N-NE da América do Sul. In: CAVALCANTI, I. F. A. et al. (Org.). Tempo e clima no Brasil. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. p. 75–93.

CUNHA, A. P. M. A. et al. Changes in the spatial–temporal patterns of droughts in the Brazilian Northeast. *Atmospheric Science Letters*, v. 19, e855, 2018. doi:10.1002/asl.855.

DINIZ, M. M. T.; PEREIRA, C. V. H. Climatologia do estado do Rio Grande do Norte, Brasil: sistemas atmosféricos atuantes e mapeamento de tipos de clima. *Boletim Goiano de Geografia*, v. 35, n. 3, p. 488–506, 2015. doi:10.5216/bgg.v35i3.38839.

KANGALAWA, R. Y. M. et al. Climate change and variability: impacts on agricultural production and livelihood systems in Western Tanzania. *Climate and Development*, v. 9, n. 3, p. 202–216, 2017. doi:10.1080/17565529.2016.1146119.

KAYANO, M. T.; ANDREOLI, R. V. Clima da Região Nordeste do Brasil. In: CAVALCANTI, I. F. A. et al. (Org.). Tempo e clima no Brasil. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. p. 213–233.

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, p. 103–115, 2015. doi:10.1007/s10584-014-1310-1.

MARENGO, J. A.; TORRES, R. R.; ALVES, L. M. Drought in Northeast Brazil—past, present, and future. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 129, p. 1189–1200, 2016. doi:10.1007/s00704-016-1840-8.

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. 2), p. 1973–1985, 2018. doi:10.1590/0001-3765201820170206.

MINGOTI, S. A. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada*. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

MOLION, L. C. B.; BERNARDO, S. O. Uma revisão da dinâmica das chuvas no Nordeste Brasileiro. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 17, n. 1, p. 1–10, 2002.

SILVA, C. M. S.; LÚCIO, P. S.; SPYRIDES, M. H. C. Distribuição espacial da precipitação sobre o Rio Grande do Norte: estimativas via satélites e medidas por pluviômetros. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 27, n. 3, p. 337–346, 2012. doi:10.1590/S0102-77862012000300008.

SILVA, B. K. N.; LÚCIO, P. S. Characterization of risk/exposure to climate extremes for the Brazilian Northeast—case study: Rio Grande do Norte. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 122, n. 1–2, p. 59–67, 2015. doi:10.1007/s00704-014-1275-z.

TORRES, R. R.; FERREIRA, N. J. Case studies of easterly wave disturbances over Northeast Brazil using the Eta model. *Weather and Forecasting*, v. 26, p. 225–235, 2011. doi:10.1175/2010WAF2222425.1.

ZHANG, X.; YANG, F. RClmDex (1.0) — User manual. Climate Research Branch, Environment Canada, Downsview, 2004.

Anexos



Figura 1 - Distribuição espacial da precipitação anual (mm) e da produtividade (t/ha) de milho, feijão e mandioca no RN (2017).



Figura 2 - Histogramas de produtividade (t/ha) por cultura (2017), evidenciando assimetria com concentração em baixos rendimentos.



Figura 3 - Boxplots de produtividade (t/ha) por quartis de precipitação anual (Q1–Q4); tendência de aumento do rendimento médio em regimes mais úmidos.



Figura 4 - Mapas do índice de Eficiência = $z(\text{produtividade}) - z(\text{precipitação})$; valores positivos (azul) indicam desempenho acima do esperado para a chuva local.



Figura 5 - Dispersão $z(\text{produtividade})$ vs $z(\text{precipitação})$ (facetas por cultura); cor = Eficiência ($z_{\text{prod}} - z_{\text{prec}}$). Pontos acima da diagonal 1:1: desempenho acima do esperado para a precipitação recebida.

CÓDIGO: ET1705

AUTOR: JOÃO HEITOR DE LIMA SOUZA

ORIENTADOR: FARINALDO DA SILVA QUEIROZ

TÍTULO: Matéria Escura: CMB até Formação de Estruturas

Resumo

A pesquisa em matéria escura e astropartículas é, sem dúvidas, uma das áreas mais multidisciplinares da Física, relacionando a compreensão do universo nas menores escalas (Física de Partículas) com a do universo nas maiores escalas (Cosmologia e Astrofísica). Assim, é fundamental que a formação de um aluno interessado nessa área comece desde a graduação, com introduções ao Modelo Padrão (MP) e ao Lambda-CDM; os principais modelos teóricos que regem a Física de Partículas e a Cosmologia, respectivamente. Nesse sentido, este relatório tem como objetivo descrever os principais resultados obtidos ao longo do período da Iniciação Científica (IC) em matéria escura, onde foram estudadas as principais evidências e motivações para a sua existência, do ponto de vista cosmológico e astrofísico. Também, foram estudadas paralelamente as bases teóricas do MP a fim de complementar o conhecimento necessário para se trabalhar com detecção e fenomenologia de matéria escura; uma área atual de fronteira da Física que busca descrever a matéria escura como ela interage com a matéria bariônica.

Palavras-chave: Astropartículas, Matéria Escura, Cosmologia, Física de Partículas

TITLE: Dark Matter: from CMB to Large Structure Formation

Abstract

The research in dark matter and astroparticles is most certainly one of the most multidisciplinary fields of Physics, where the comprehension of the universe at its smallest scales (Particle Physics) is associated with that of it at its biggest scales (Cosmology and Astrophysics). So, it is essential for a student interested in this field to begin their studies in undergraduate level, with introductions to the Standard Model

(SM) and Lambda-CDM; the main theoretical models that govern Particle Physics and Cosmology, respectively. In this sense, this report aims to describe the major results achieved during the Scientific Initiation period regarding dark matter, the motivations behind its existence and the most relevant evidence for it. Also, SM's foundations were studied in parallel in order to complement the knowledge needed to work with dark matter detection and phenomenology; a current frontier field in Physics that seeks to describe dark matter and how it interacts with baryonic matter.

Keywords: Astroparticles, Dark Matter, Cosmology, Particle Physics

Introdução

Segundo o nosso atual modelo cosmológico de referência, o Lambda-CDM, há uma predominância massiva de energia escura na composição total do universo; aproximadamente 70% de todo seu conteúdo de massa-energia, seguida da matéria escura (ME), com 25% do total. Isso quer dizer que a grande maioria do conteúdo do universo, ~95%, é ainda incompreendida pelos cientistas, e portanto, é adotado o adjetivo “escura”. Nesse sentido, restam a matéria observável, ou “bariônica”, e a radiação; a primeira completa os 5% restantes e a segunda possui uma densidade de energia irrisória em relação às outras componentes do universo, sendo desconsiderada. Esses valores previstos pelo Lambda-CDM são amplamente corroborados por observações astrofísicas de diferentes fontes e revelam a escuridão cósmica na qual estamos inseridos: tudo que conseguimos observar compõe apenas 5% de todo o cosmos.

Comparativamente, a ME constitui ~84% de toda a matéria e possui as mesmas propriedades gravitacionais da matéria bariônica, porém, ela não interage com os fótons, sendo impossível observá-la diretamente por observações astronômicas. Contudo, é possível inferir a existência de ME através da sua interação gravitacional com a matéria bariônica em diferentes escalas do universo, e com isso, confirmar observacionalmente a quantidade de matéria total prevista pelo modelo teórico. Em outras palavras: há mais gravidade que matéria (observável) nas galáxias e nos aglomerados de galáxias, o que leva a inferência de distribuições de ME responsáveis por prover a gravidade excedente, mantendo as estruturas cósmicas coesas gravitacionalmente. Além disso, a ME desempenha um papel crucial na formação de estruturas no universo primordial, já que, por não interagir com a luz, foi a responsável por acumular a matéria bariônica em regiões que hoje são os grandes aglomerados.

Por fim, também é de extremo interesse dos físicos entender as interações da ME com a matéria bariônica e consigo mesma, entrando em cena a abordagem de Física de Partículas. Em primeiro plano, temos as observações de raios gamma do centro galáctico (e de outras fontes) que denunciam a possível interação de aniquilação de ME, responsável pela intensa emissão desses raios cósmicos. Essa forma de detectar ME, chamada “detecção indireta” mistura física de partículas com astrofísica na busca de sondar parâmetros como a massa da ME e a taxa de acoplamento entre ME e matéria bariônica. Em segundo plano, a detecção direta investiga como partículas viajantes de

ME, que cruzam a Terra a altas velocidades, interagem com a matéria bariônica em laboratórios e colisores.

Entender a natureza da ME e como ela interage é uma das principais motivações da Física atual, e, sobretudo, deste trabalho de IC. Nesse contexto, foi realizado um estudo contínuo e simultâneo das áreas de Cosmologia e Física de Partículas, visando a formação de uma base teórica coerente ao nível de graduação e fundamental para entender a pesquisa em matéria escura.

Metodologia

Os estudos foram conduzidos através de livros-texto introdutórios de Cosmologia e Física de Partículas, com a escrita periódica de relatórios de estudo e apresentações (em inglês) nas reuniões do grupo de pesquisa. Além disso, foi feita uma série de exercícios em Física de Partículas para fixar as bases da teoria matemática do Modelo Padrão. Por fim, houve a participação e apresentação de pôster em diferentes eventos da SBF: Encontro de Física do Norte e Nordeste (2024 e 2025) e Encontro de Primavera da SBF (2025).

Resultados e Discussões

Através do estudo de toda a literatura apresentada, foi possível entender, principalmente, as diferentes justificativas para a existência de ME, do modo como é previsto no Lambda-CDM. Do ponto de vista da Cosmologia, é possível extrair muita informação sobre ME a partir da Radiação Cósmica de Fundo (CMB, na sigla em inglês), mais especificamente, sobre o papel fundamental da ME na formação de estruturas no início do universo. A CMB é uma radiação proveniente de todas as direções do céu, emitida pouco tempo depois do Big Bang e que chega até nós na faixa do micro-ondas, com uma temperatura quase isotrópica. Mas, o ponto está em analisar as anisotropias da CMB ao longo de diferentes escalas de tamanho do céu, o chamado espectro de potência da CMB (Figura 1, anexa).

No gráfico, a variável angular “ l ” é inversamente proporcional ao tamanho angular observado no céu, e nesse sentido, o gráfico mostra que, para valores pequenos de tamanho angular, há uma oscilação no valor da anisotropia da CMB. Esse comportamento é uma relíquia cósmica das Oscilações Acústicas dos Bárions (BAOs, na sigla em inglês), que ocorriam antes da CMB ser emitida, quando o universo era bem mais denso energeticamente e a radiação estava fortemente acoplada aos bárions (muito mais que hoje). Assim, o fluido composto de bárion-fóton possuía uma pressão radiativa dos fótons somada a uma tendência de aglomeração gravitacional dos bárions, que resultava em oscilações semelhantes às de uma onda estacionária, as BAOs.

Por outro lado, a ME por definição não se acopla aos fótons, e dessa forma, sabemos que as variações de sua densidade no universo primordial foram responsáveis por dar origem aos aglomerados de matéria na larga escala observados hoje. Os poços de potencial gravitacional provocados pela ME são vistos no espectro de potência da CMB principalmente na região de grandes tamanhos angulares, onde os efeitos das BAOs são irrelevantes, e observamos um “platô” no gráfico. Fisicamente, isso é explicado pelo efeito Sachs-Wolffe: os fótons da CMB que saem de um potencial gravitacional de ME sofre redshift ao passo que perdem energia no processo, e a temperatura observada da CMB é menor; o fóton saiu “frio” do poço de potencial. O comportamento constante dessa região do gráfico mostra que as variações de densidade de ME, responsáveis pelas variações no potencial gravitacional, são aproximadamente constantes ao longo de diferentes escalas angulares.

A posição do primeiro pico no espectro de potência está em concordância com um universo plano, e sua magnitude permite calcular a abundância de bárions no momento que a CMB foi emitida. Todas essas informações corroboram fortemente para o modelo Lambda-CDM, restringindo com precisão os parâmetros de curvatura (plana), matéria bariônica, matéria total e consequentemente, matéria escura. Ao considerar os parâmetros do universo obtidos pela CMB e pelas supernovas do tipo Ia (velas-padrão usadas em Cosmologia), obtemos um espaço de parâmetros que apontam para um universo plano com $\sim 30\%$ de matéria total e $\sim 70\%$ de energia escura (Figura 2, anexa). Na Figura 2, a elipse clara é a área de 95% de confiança dos dados obtidos a partir de supernovas, a elipse escura é a mesma área de confiança para os dados obtidos da CMB, a linha tracejada tem todos os pontos do espaço de parâmetros correspondentes a um universo plano. Assim, fica evidente como a combinação dos dados das duas fontes diferentes restringe os parâmetros para 0,3 de matéria e 0,7 de energia escura, num universo plano. À medida que temos confiança na quantidade de matéria bariônica e matéria total, temos também confiança na abundância de matéria escura presente no universo.

Essa análise da CMB mostra que a ME existe de uma forma quase que uniforme e em grandes quantidades nos aglomerados de galáxias, contudo, também é possível se chegar a essa conclusão a partir do teorema do virial. Na década de 1930, Fritz Zwicky aplicou esse teorema à aglomerados de galáxias e percebeu que a velocidade com a qual elas se moviam através do aglomerado era em média mais alta que o esperado, dada a gravidade total gerada pela matéria bariônica observada. Nesse sentido, é possível calcular a abundância de ME nos aglomerados com base na quantidade de matéria não observável extra necessária para mantê-los coesos gravitacionalmente, e ao final, é chegado em parâmetros de matéria bariônica e ME que concordam com o Lambda-CDM.

Além disso, na escala de galáxias, é possível inferir a existência de ME com a análise das curvas de rotação das galáxias espirais, isto é, um gráfico da velocidade orbital dos corpos na galáxia em função dos respectivos raios de órbita (Figura 3, anexa). Na Figura 3, a linha contínua é a curva de rotação observada e as demais são curvas projetadas segundo a influência gravitacional independente das diferentes componentes da galáxia: a linha tracejada corresponde à matéria luminosa; a linha pontilhada, ao gás (bariônico) intergalático; a linha ponto-tracejada, à matéria escura. Famosamente, Vera Rubin e Kent Ford foram os primeiros a conseguir dados robustos de matéria escura a partir de

curvas de rotação de galáxias, em 1970. Então, a partir dos dados, se observa um comportamento anômalo na curva de rotação de diferentes galáxias espirais: velocidades orbitais maiores que o esperado para as estrelas que ficam na borda das galáxias. Ao considerar apenas a matéria bariônica de uma galáxia espiral, é esperado um comportamento de decaimento da curva de rotação (como visto na Figura 3), no entanto, o teor constante das curvas observadas revela uma distribuição uniforme de ME ao longo da galáxia, mantendo-a coesa gravitacionalmente e explicando a anomalia das altas velocidades orbitais.

No que tange a Física de Partículas, foi explorado na IC o setor eletrofraco do Modelo Padrão (MP), mais especificamente, o mecanismo de Higgs. A compreensão das partículas fundamentais como oscilações em campos quântico relativísticos foi o ponto de partida para os estudos de Teoria Quântica de Campos, base teórica do MP. Nesse sentido, as equações de Dirac, Proca e Klein-Gordon somadas à formulação lagrangiana dos campos deu sentido às interações fundamentais como uma troca de partículas mediadoras (bósons) que entram na teoria como um termo extra na lagrangiana para manter uma determinada simetria. Então, a mais simples das interações foi desenvolvida matematicamente, a eletrodinâmica quântica, onde a interação eletromagnética se torna, na escala quântica, a troca de um fóton por dois férmions carregados.

Contudo, nem os férmions, nem os bósons de gauge podem ter massa uma vez que tal termo de massa na lagrangiana quebraria a simetria proposta inicialmente. Esse problema das massas das partículas foi resolvido com o mecanismo de Higgs, que aplica o conceito de Quebra Espontânea de Simetria ao MP e permite a existência de partículas massivas sem que a simetria seja quebrada explicitamente. Esse mecanismo também previa a existência de um novo bóson escalar no MP, o bóson de Higgs, detectado em 2012 no LHC e um elemento chave na consolidação do MP como uma teoria altamente precisa para descrever as partículas fundamentais.

Conclusão

Portanto, toda a contextualização feita na IC em Cosmologia Moderna foi imprescindível para entender as principais evidências e justificativas por trás da matéria escura, além de toda a motivação que existe para a área de pesquisa. A porção de Física de Partículas também foi crucial para entender as interações fundamentais da natureza e como são feitos os cálculos no mundo quântico-relativístico. Toda essa base teórica foi exatamente direcionada para a pesquisa atual de ME no contexto de astropartículas, onde é necessário o domínio dessas duas áreas da física para investigar a detecção das partículas de ME e, em última instância, determinar um modelo teórico para essas partículas.

Além de toda a base teórica necessária para trabalhar com a fenomenologia de ME, foram desenvolvidas habilidades típicas de um pesquisador como escrita científica, estruturação e apresentação oral de um trabalho científico, noções básicas de softwares utilizados no meio científico, como Latex e Python, etc. A prática da apresentação oral, especificamente, foi feita em inglês, o que tem adiantado o traquejo no idioma

necessário para qualquer físico que deseje se comunicar com a comunidade internacional. A participação em eventos também teve grande importância na IC, onde houveram trocas de conhecimento, ideias, experiências e principalmente, a mostra de perspectivas profissionais na carreira acadêmica de pesquisa em Física.

Referências

- [1] BARBARA SUE RYDEN. Introduction to cosmology. Second ed. New York, Ny: Cambridge University Press, 2017.
- [2] LIDDLE, A. An Introduction to Modern Cosmology, 3rd Edition. [s.l.] John Wiley & Sons, 2015.
- [3] THOMSON, M.; CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. Modern particle physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2018.
- [4] BEGEMAN, K. G.; BROEILS, A. H.; SANDERS, R. H. Extended rotation curves of spiral galaxies: dark haloes and modified dynamics. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 249, n. 3, p. 523–537, 1 abr. 1991.
- [5] HEINZ ANDERNACH; ZWICKY, F. English and Spanish Translation of Zwicky's (1933) The Redshift of Extragalactic Nebulae. arXiv (Cornell University), 1 jan. 2017.
- [6] RUBIN, V. C.; FORD, W. K., Jr. Rotation of the Andromeda Nebula from a Spectroscopic Survey of Emission Regions. The Astrophysical Journal, v. 159, p. 379, fev. 1970.

Anexos



Figura 1: Espectro de potência da CMB (fonte: referência [1])



Figura 2: Espaço de parâmetros do universo. Eixo horizontal é o parâmetro de matéria total. Eixo vertical é o parâmetro da energia escura. (fonte: referência [1])



Figura 3: Curva de rotação da galáxia NGC 6503 (fonte: referência [4])

CÓDIGO: ET1722

AUTOR: JOAO MARCELO GALVAO FILGUEIRA DOS SANTOS

ORIENTADOR: IZAN DE CASTRO LEÃO

TÍTULO: Um estudo cinemático sobre o aglomerado das Híades.

Resumo

O estudo da morfologia e cinemática de aglomerados estelares é importante para compreender a estrutura e evolução tanto dos próprios aglomerados e de suas estrelas quanto da nossa galáxia. Um trabalho recente determinou características cinemáticas do aglomerado das Híades comparando medidas de velocidade radial de suas estrelas obtidas por duas técnicas diferentes. Uma por espectroscopia, com base em observações do espectrômetro HARPS, e outra por astrometria, com base em observações do satélite Gaia. A comparação entre as técnicas permite separar os efeitos de determinados fenômenos físicos, como a rotação e expansão do aglomerado, bem como desvios convectivos para o azul e desvios gravitacionais para o vermelho produzidos pelas estrelas. O presente trabalho revisita os resultados do referido estudo com base em novas observações da missão Gaia. A análise aqui apresentada propõe que medidas espectroscópicas de velocidade radial obtidas diretamente de dados públicos da missão Gaia podem ser usados como alternativa àqueles do espectrômetro HARPS

Palavras-chave: Aglomerados estelares, Híades, Gaia, Velocidade radial.

TITLE: A kinematic study of the Hyades cluster.

Abstract

Studying the morphology and kinematics of star clusters is important for understanding the structure and evolution of both the clusters themselves and their stars, as well as our Galaxy. A recent work determined kinematic characteristics of the Hyades cluster by comparing radial velocity measurements of its stars obtained from two different techniques. One technique is based on spectroscopy, using observations from the HARPS spectrometer, and the other is based on astrometry, using observations from the Gaia satellite. The comparison between those techniques allows to separate the effects of certain physical phenomena, such as the cluster's rotation and expansion, as well as convective blueshifts and gravitational redshifts produced by the stars. This work revisits the results of the referred study based on new observations from the Gaia mission. The analysis presented here proposes that spectroscopic radial velocity measurements obtained directly from public Gaia data can be used as an alternative to those from the HARPS spectrometer.

Keywords: Star clusters, Hyades, Gaia, Radial velocity.

Introdução

Aglomerados estelares são laboratórios ricos para estudar não só a origem e a evolução estelar, mas também servem de importante fonte para a compreensão da física do universo. Uma das maneiras de estudar esses objetos é através das diferentes formas de obtenção para a velocidade radial de suas componentes. Embora estimem a mesma grandeza, podem existir diferenças em seus resultados em vista de que efeitos físicos distintos podem afetar uma forma de medição e não a outra. Então, comparando os métodos, é possível isolar e estudar os agentes que interferem em cada medida separadamente (Leão et al., 2019). O desvio gravitacional para o vermelho, previsto para relatividade geral, é um exemplo de fenômeno passível de ser detectado através dessa metodologia, reafirmando a importância do estudo desses objetos para a física fundamental.

A velocidade radial (RV) do movimento de uma estrela é o termo atribuído à componente de sua velocidade espacial decomposta na linha de visada do observador. Para determinar essa medida, duas abordagens principais podem ser utilizadas, sendo elas “velocidade radial astrométrica” e “velocidade radial espectroscópica”. A RV espectroscópica é estimada por meio do deslocamento das linhas de emissão e absorção de uma estrela. Devido ao efeito Doppler agindo sobre seu espectro, para um alvo na linha de visada de um espectrômetro as linhas espectrais sofrem um deslocamento para o vermelho ou para o azul à medida que realiza o movimento de afastamento ou aproximação, respectivamente (Lindgren & Dravins, 2003). Uma exemplificação esquemática está disposta na Figura 1.

Por outro lado, a velocidade radial astrométrica é determinada puramente a partir de dados astrométricos dos alvos. Para um aglomerado estelar, tal medida é determinada a partir da velocidade espacial do aglomerado e das coordenadas ascensão reta α , e declinação δ das estrelas. Com esses parâmetros, é possível inferir a velocidade radial astrométrica a partir de um modelo geométrico simples, assumindo como aproximação que as estrelas estejam se movendo com velocidade igual à velocidade do centro de massa do aglomerado. Um dos efeitos que mais impactam esse tipo de medida é a possível rotação aparente do aglomerado, visto que tal rotação afeta a medida de posição das estrelas (Leão et al., 2019).

Entre os efeitos que afetam apenas as medidas de RV espectroscópicas, e não as de origem astrométricas, está o desvio gravitacional para o vermelho. Como pela relatividade geral, o comprimento de onda da radiação eletromagnética será alongado na medida em que ela se desloca de um campo gravitacional mais intenso para um menos intenso (Souza Netto, 2019). De forma geral, um maior comprimento de onda significa um desvio para o vermelho nas linhas espectrais do alvo, afetando as medidas espectroscópicas de velocidade radial.

Um segundo efeito que afeta apenas as medidas espectroscópicas são os desvios convectivos para o azul. Como as atmosferas estelares não estão em equilíbrio

hidrostático, os fenômenos de rotação, oscilação, convecção, entre outros, afetam a estrutura aparente da superfície da estrela. Em especial, a convecção tende a provocar um alargamento nas linhas de absorção do espectro estelar, introduzindo um desvio sistemático das linhas para a região do azul (Prieto et al., 2013). Embora tenham um grande efeito sobre as medidas de velocidade radial, desvios convectivos para o azul apenas compensam em parte o desvio gravitacional para o vermelho (Leão et al., 2019).

O presente trabalho tem como principal objetivo revisitar os resultados obtidos por Leão et al. (2019) utilizando somente os dados públicos da missão Gaia para ambas as medidas de velocidade radial. A sugestão é que os dados mais novos do Gaia possam ser utilizados para os estudos aqui abordados sem a necessidade dos dados espectroscópicos do HARPS.

Metodologia

No presente trabalho, são utilizadas as medidas de RV astrométrica obtidas por Leão et al. (2019) para uma subamostra de 71 estrelas, extraída do referido trabalho. Diferente da abordagem do artigo, que utiliza dados espectroscópicos de velocidade radial obtidos com o espectrômetro HARPS (Mayor et al., 2003), o presente trabalho utiliza dados recentes da missão Gaia. Especificamente, foi utilizado o terceiro lançamento de dados do Gaia (do inglês, “Data release 3” - DR3), disponibilizado em 12 de junho de 2022, que contém informações de RV espectroscópica para 63 estrelas da subamostra selecionada (Gaia Collaboration et al., 2023).

AGLOMERADO DAS HÍADES

O aglomerado das Híades é relativamente jovem, com cerca de 625 ± 50 Mega-anos (Perryman M. A. C. 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 no descobrimento de um planeta gigante orbitando uma das quatro estrelas gigantes de sua formação. As Híades são um laboratório extremamente rico para o estudo da física de aglomerados estelares por ter 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.

MISSÃO GAIA

A sonda espacial Gaia foi lançada em 2013 com o objetivo de estudar a origem e evolução da Via-Láctea ao realizar um mapeamento tridimensional completo e o mais acurado até a atualidade 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 pelo primeiro lançamento de dados da missão Gaia (Gaia collaboration et al., 2017) para calcular a velocidade radial astrométrica de 131 estrelas do aglomerado. Além disso, os dados públicos da missão Gaia também fornecem medidas espectroscópicas de velocidade radial, as quais são utilizadas no presente trabalho como alternativas às observações do HARPS utilizadas por Leão et al. (2019).

Resultados e Discussões

A primeira análise do presente trabalho consiste em comparar as medidas de RV obtidas com o espectrômetro HARPS, utilizadas por Leão et al. (2019), e os dados públicos de RV espectroscópicos da missão Gaia. Das 71 estrelas extraídas do referido artigo, 63 possuem dados públicos do Gaia DR3 de com medidas de RV disponíveis. Dessa forma, uma análise comparativa entre as medidas de RV espectroscópicas do HARPS e da missão Gaia foi realizada para essas 63 estrelas. Os dados do HARPS foram corrigidos de erros sistemáticos de “ponto zero” (do inglês, zero point – ZP), de acordo com a metodologia do artigo e passam a ter o sobrescrito “ZP”, para essa identificação.

Figura 2 apresenta o resultado dessa comparação, com as medidas do HARPS no eixo horizontal, RV_HARPS, e diferença ΔRV entre as medidas espectroscópicas do Gaia e do HARPS. A figura inclui um ajuste linear na forma $\Delta RV = a \times RV_HARPS + b$, com $a = -0,0021 \pm 0,0056$ e $b = 0,0147 \pm 0,2159$ km/s. A inclinação “a” do ajuste linear indica que uma diferença entre as medidas pouco significativa em comparação com as barras de erro. O parâmetro “b” indica um desvio sistemático muito baixo entre os dados em comparação com as barras de erro. O coeficiente de determinação R^2 próximo a zero significa que a diferença entre as medidas é pequena. Levando em consideração os intervalos de erro, estes resultados indicam uma compatibilidade aceitável entre as medidas espectroscópicas do HARPS e aquelas disponibilizadas pela missão Gaia

Outra análise do presente trabalho consistiu em revisar o resultado da figura 3 de Leão et al. (2019). Tal figura relaciona a diferença entre as medidas astrométricas e espectroscópicas de RV disposta em função da ascensão reta das estrelas. Em Leão et al. (2019), as medidas astrométricas de RV foram obtidas do primeiro lançamento de dados públicos do Gaia e as medidas espectroscópicas foram obtidas com o HARPS. Para o presente trabalho, são utilizadas as medidas espectroscópicas do terceiro lançamento de dados da missão Gaia. Como o DR3 fornece dados para somente 63 das 71 estrelas estudadas por Leão et al. (2019), as 8 medidas restantes foram preenchidas com os dados HARPS para dar uma ideia geral. A comparação entre os resultados obtidos por Leão e colaboradores e o obtido no presente trabalho é apresentada na Figura 3.

O ajuste linear, na forma $\Delta RV = a \times RA + b$, onde RA é a ascensão reta e ΔRV é a diferença entre as velocidades radiais, foi realizado utilizando a mesma metodologia descrita por Leão et al. (2019). Os valores obtidos para os coeficientes “a” e “b” no presente trabalho são $a = 0,0305 \pm 0,0083$ km/s/grau e $b = -1,9599 \pm 0,5457$ km/s, o que está dentro do intervalo obtido pelo trabalho original, que foi de $a = 0.0340 \pm$

0.0032 km/s/grau e $b = -(2.12 \pm 0.21)$ km/s. Dessa forma, é entendido que os resultados obtidos utilizando os dados do Gaia DR3 para os dados espectroscópicos são compatíveis com aqueles obtidos utilizando a metodologia original. Leão et al. (2019) explicam que a dependência entre os eixos, determinada na figura 3 deste trabalho, é provocada pelo movimento de rotação do aglomerado. No mesmo trabalho, essa dependência é convertida em um gradiente de velocidade assumindo uma distância do aglomerado de 46,09 parsecs (Reino et al., 2018), resultando em uma velocidade de rotação de 42.27 m/s/pc (Leão et al., 2019). No presente trabalho, obtém-se uma velocidade de rotação de aproximadamente 41,34 m/s/pc.

Conclusão

No presente trabalho, foi verificado que é possível obter resultados compatíveis com aqueles encontrados por Leão et al. (2019) no que se refere à cinemática do aglomerado das Híades. Além de verificar a proximidade entre as medidas, dentro dos intervalos de erro previstos, as correlações encontradas na figura 3 mostram a compatibilidade entre o presente resultado e aquele obtido por Leão et al. (2019) sobre um movimento aparente de rotação do aglomerado de aproximadamente 41-42 m/s/pc. Tal fato confirma a possibilidade de substituir os dados espectroscópicos de velocidade radial obtidos com o espectrômetro HARPS pelos dados públicos mais recentes disponibilizados pela missão Gaia. Tendo verificado a validade desses resultados, a próxima etapa do presente trabalho é expandir a metodologia aqui descrita para o estudo da cinemática de outros aglomerados estelares utilizando somente dados públicos da missão Gaia.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201220064>. Acesso em: 21 Ago. 2025.

COCHRAN, WILLIAM D.; HATZES, ARTIE P.; PAULSON, DIANE 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. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/341170>. Acesso em: 27 Ago. 2025.

FRAKNOI, A.; MORRISON, D.; WOLFF, S. 2022. *Astronomy 2e*. OpenStax. <https://openstax.org/books/astronomy-2e/pages/1-introduction>

GAIA Collaboration et al. Gaia Data Release 1: Open cluster astrometry: performance, limitations, and future prospects. *Astronomy & Astrophysics*, v. 601, p. A19, 2017. DOI: 10.1051/0004-6361/201730552. Disponível em: https://www.aanda.org/articles/aa/full_html/2017/05/aa30552-17/aa30552-17.html. Acesso em: 27 Ago. 2025.

GAIA Collaboration et al. Gaia Data Release 3: Summary of the content and survey properties. *Astronomy & Astrophysics*, [S. l.], v. 674, p. A1, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202243940>. Acesso em: 25 Ago. 2025.

GAIA Collaboration et al. The Gaia mission. *Astronomy & Astrophysics*, [S. l.], v. 595, p. 1–36, 2016. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1609.04153>. Acesso em: 24 Ago. 2025.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/mnras/sty3215>. Acesso em: 21 Ago. 2025.

LINDEGREN, L.; DRAVINS, D. The fundamental definition of “radial velocity”. *Astronomy & Astrophysics*, v. 401, p. 1185–1201, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20030181>. Acesso em: 27 Ago. 2025.

MAYOR, M. et al. Setting new standards with HARPS. *The Messenger*, [S. l.], n. 114, p. 20–24, dez. 2003. Disponível em: <https://www.eso.org/sci/publications/messenger/archive/no.114-dec03/messenger-no114-20-24.pdf>. Acesso em: 27 Ago. 2025.

PAULSON, DIANE B.; SAAR, STEVEN H.; COCHRAN, WILLIAM D.; HENRY, GREGORY 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. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/382905>. Acesso em: 25 Ago. 2025.

PERRYMAN, M. A. C. et al. The Hyades: distance, structure, dynamics, and age. *Astronomy & Astrophysics*, [S. l.], v. 331, p. 81–120, 1998. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1998A%26A...331...81P/abstract>. Acesso em: 25 Ago. 2025.

SOUZA NETTO, Milton Gomes 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. et al. 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. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2009A%26A...497..209V/abstract>. Acesso em: 27 ago. 2025

Anexos



Figura 2. Comparação entre as medidas espectroscópicas de velocidade radial da missão Gaia e do HARPS. As barras de erro no eixo horizontal são omitidas por serem muito pequenas na escala considerada. A linha tracejada representa um ajuste linear.



Figura 3. Diferença entre as medidas espectroscópicas e astrométricas de velocidade radial dispostas em função da ascensão reta das estrelas do aglomerado das Híades. Painel esquerdo: presente trabalho. Painel direito: Leão et al. (2019).



Figura 1. Esquema ilustrando o deslocamento para o vermelho (faixa colorida superior) e azul (faixa colorida inferior) provocado pelo efeito Doppler nas linhas de um espectro de absorção estacionário (faixa colorida central). Fonte: Fraknoi et al. (2022).

CÓDIGO: ET1726

AUTOR: ANDREZA RAISSA DE ALMEIDA PEREIRA

COAUTOR: TIAGO RAFAEL DE BARROS PEREIRA

ORIENTADOR: HELENICE VITAL

TÍTULO: Apoio ao mapeamento geológico e geofísico da margem equatorial brasileira, adjacente ao Platô do Rio Grande do Norte

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. Inserido na Rede Amazonia

Azul RN 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: Support for 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 Blue Network, 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 incised paleochannels that suggest erosional episodes and variations in the local hydrodynamic 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 importância científica e estratégica, especialmente no Brasil, que detém uma das maiores zonas econômicas exclusivas do planeta, a Amazônia Azul. Essa área, correspondente a cerca de 67% do território terrestre nacional, concentra recursos minerais, reservas de petróleo e gás, biodiversidade e rotas estratégicas de transporte, além de influenciar o clima e a dinâmica costeira. Diante dessa relevância, torna-se essencial aprofundar o conhecimento sobre seus processos geológicos, físicos e biológicos, subsidiando políticas de uso sustentável e gestão marinha. Nesse contexto, a Rede Amazônia Azul RN consolida-se como iniciativa multidisciplinar voltada à integração de grupos de pesquisa e ao uso de tecnologias

inovadoras no mapeamento e monitoramento do ambiente marinho no Rio Grande do Norte. Seu objetivo é ampliar o conhecimento sobre a Amazônia Azul, abrangendo desde a morfologia submarina até a caracterização de solos, rochas e biodiversidade. Essa integração favorece a produção de dados estratégicos, a formação de recursos humanos qualificados e o fortalecimento da visibilidade acadêmica em escala nacional e internacional. A iniciativa alinha-se à Agenda 2030 da ONU, em especial ao ODS 14 – Vida na Água, que busca conservar e promover o uso sustentável dos oceanos e recursos marinhos. Esse compromisso reforça a urgência destacada pela Avaliação Mundial dos Oceanos (2016) e pela Década da Ciência Oceânica para o Desenvolvimento Sustentável (2021–2030). No Brasil, tais esforços se articulam por meio do programa Ciência no Mar, coordenado pelo MCTI, que amplia a compreensão dos processos oceânicos e suas implicações socioambientais. No campo das geociências, a Margem Equatorial Brasileira é uma das principais províncias do Atlântico Sul, estendendo-se do Amapá ao Rio Grande do Norte. Formada durante a abertura do Atlântico no Cretáceo, abriga diversas feições geomorfológicas, como canhões, cânions e platôs. Entre elas destaca-se o Platô do Rio Grande do Norte, situado na transição entre as margens Equatorial e Leste. Sua

6

origem relaciona-se a processos tectônicos, sedimentares e magmáticos, influenciando diretamente a deposição sedimentar e a evolução das bacias marginais, sendo estratégico para compreender a história geológica regional. Assim, ao integrar os objetivos da Rede Amazônia Azul RN, os compromissos internacionais da Agenda 2030 e os avanços em geofísica marinha, esta pesquisa reforça a importância científica e estratégica da Margem Equatorial. Seus resultados oferecem subsídios para o uso sustentável do ambiente marinho brasileiro, fortalecendo a convergência entre ciência, gestão territorial e desenvolvimento sustentável.

Metodologia

As atividades desenvolvidas neste estudo foram organizadas em cinco etapas complementares: gabinete, campo, laboratório, análise/integração e divulgação. Inicialmente, foram realizados levantamentos bibliográficos, com ênfase nos processos deposicionais de talude, nas aplicações da sismoestratigrafia em ambientes marinhos rasos e aplicações de sísmica de alta resolução. Além de artigos científicos, também foram consultados relatórios técnicos, dissertações, teses, cartas batimétricas e geológicas previamente disponíveis para a área da margem equatorial, fornecendo a base teórica para o planejamento das etapas subsequentes.

A aquisição de dados ocorreu durante campanhas oceanográficas a bordo de embarcações de pesquisa, como o Navio-Hidrográfico e Oceanográfico da Marinha do Brasil. O monitoramento da navegação foi realizado em tempo real por meio do software Hypack, assegurando o posicionamento preciso da embarcação nos perfis estabelecidos. Nessa etapa, foram utilizados diferentes equipamentos, incluindo o ecobatímetro multifeixe, responsável pela geração de modelos digitais de terreno

7

submarino em alta resolução; o sonar de varredura lateral, empregado na identificação de feições morfológicas e na caracterização de padrões texturais do fundo marinho; o perfilador de subfundo sísmico, destinado à investigação das sequências deposicionais e estruturas sedimentares; além de amostradores geológicos, que possibilitaram a coleta de sedimentos superficiais posteriormente correlacionados aos dados acústicos.

Os dados obtidos foram processados no Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha (GGEMMA/UFRN). As informações batimétricas passaram por correções de profundidade, remoção de ruídos, filtragem e geração de superfícies digitais. Já os dados sísmicos foram submetidos a rotinas de correção estática, filtragem de múltiplos e amplificação do sinal, o que possibilitou a obtenção de seções mais nítidas para interpretação. Na etapa seguinte, os resultados foram integrados em reuniões periódicas com a equipe de pesquisa. Por fim, os resultados foram sistematizados em relatórios técnicos, apresentados em congressos e transformados em artigos científicos, contribuindo para a divulgação e consolidação do conhecimento sobre a área de estudo.

Resultados e Discussões

A imagem sísmica analisada corresponde a um perfil de sísmica de alta resolução (SHR) adquirido na margem leste do Platô Potiguar, setor da Margem Equatorial Brasileira. A SHR é uma ferramenta essencial na caracterização de depósitos superficiais e da estratigrafia rasa, pois utiliza frequências elevadas, capazes de fornecer boa resolução vertical (detalhamento de camadas delgadas), ainda que com menor capacidade de penetração em profundidade quando comparada à sísmica convencional. Essa limitação é compensada pela precisão com que permite identificar superfícies erosivas, padrões de empilhamento e feições

deposicionais em ambientes de plataforma continental. No processamento da seção sísmica foram aplicados atributos que impactam diretamente a qualidade do sinal. O comando Enable Auto TVG (Time Varying Gain) ajusta automaticamente o ganho dos sinais em função do tempo de percurso, compensando a atenuação com a profundidade e realçando refletores mais profundos. O Enable Stacking

8

corresponde à sobreposição e média de múltiplos disparos no mesmo ponto, reduzindo ruído randômico e aumentando a razão sinal/ruído. Já o Static Gain Scalar aplica um ganho fixo em toda a seção, homogeneizando a intensidade do sinal e facilitando a comparação entre diferentes níveis estratigráficos. Esses recursos foram fundamentais para evidenciar as superfícies internas do pacote sedimentar e destacar as diferenças entre sismofácies.

A análise do perfil permite distinguir três unidades sísmicas principais (Figura 1). A camada superior, localizada entre 100–120 m de profundidade (em azul claro), apresenta refletores subparalelos, contínuos e de alta amplitude, sugerindo um processo de deposição em ambiente de baixa energia, com predomínio de sedimentos finos e homogêneos. Essa configuração é interpretada como depósitos de plataforma externa associados a condições de mar alto, estáveis e com baixo retrabalhamento. A camada intermediária, entre 120–140 m (em verde), é marcada por refletores inclinados, de padrão progradacional e boa continuidade lateral, indicando avanço de sedimentos sobre o platô em um ambiente com maior aporte clástico. Essa fácies é associada a fases regressivas, representando períodos de queda relativa do nível do mar, nos quais depósitos costeiros ou deltaicos se progradaram em direção ao oceano. Por fim, a camada basal, abaixo de 140 m (delimitada em vermelho e azul), corresponde a uma depressão alongada preenchida por refletores caóticos e descontínuos. Esse padrão é interpretado como um paleocanal inciso, formado por correntes concentradas durante um episódio erosivo relacionado à queda do nível relativo do mar, posteriormente preenchido de maneira desorganizada por sedimentos de granulometria variada, depositados sob condições de energia elevada e regime hidrodinâmico instável.

Em síntese, o perfil revela uma arquitetura deposicional composta por: (i) depósitos subparalelos de plataforma externa; (ii) pacotes progradacionais relacionados a regressões marinhas; e (iii) paleocanais erosivos preenchidos, vinculados a quedas abruptas do nível do mar. Essa organização estratigráfica contribui para o entendimento da dinâmica sedimentar do Platô Potiguar, ressaltando o papel da sísmica de alta resolução como ferramenta para a análise de superfícies rasas e para o mapeamento detalhado da margem continental brasileira.

Conclusão

A interpretação da sísmica de alta resolução na borda leste do Platô Potiguar evidenciou a presença de um paleocanal inciso na base do perfil (abaixo de ~140

m), preenchido por sedimentos de geometria irregular e refletores caóticos. A feição apresenta uma depressão alongada, com ausência de continuidade lateral e variação na amplitude sísmica, sugerindo deposição sob condições hidrodinâmicas instáveis. A interpretação mais provável é que o canal tenha sido formado durante um episódio de queda relativa do nível do mar, quando correntes mais concentradas incidiram sobre o substrato e promoveram incisão. Posteriormente, com a retomada da subida do nível do mar, esse espaço foi progressivamente preenchido por sedimentos de granulometria variada, depositados de forma desorganizada. O padrão caótico dos refletores internos sugere retrabalhamento associado a fluxos de maior energia e rápidas mudanças no regime deposicional.

Embora não seja possível identificar limites de sequência estratigráfica de maneira clara, a feição observada fornece importantes indícios sobre os processos sedimentares atuantes na plataforma. Ela revela fases erosivas, seguidas por etapas de soterramento, refletindo a influência de oscilações do nível relativo do mar e das condições oceanográficas locais na dinâmica deposicional. Essa interpretação contribui para compreender como os processos recentes moldaram a superfície do Platô Potiguar e reforça o valor da sísmica de alta resolução na investigação de feições rasas e heterogêneas.

Além da relevância científica, os resultados se inserem no contexto estratégico da Amazônia Azul, que reúne recursos energéticos, minerais e biológicos fundamentais para o Brasil. A caracterização de depósitos e feições erosivas contribui diretamente para a avaliação de processos sedimentares ativos, fundamentais para o planejamento do uso sustentável da plataforma continental. Dessa forma, a pesquisa dialoga com os princípios da Agenda 2030 da ONU e com o ODS 14 – Vida na Água, ao produzir conhecimento aplicado para a conservação e gestão responsável dos recursos marinhos. Ao revelar a dinâmica deposicional do Platô Potiguar, este estudo reforça a importância de integrar ciência e gestão para a valorização e proteção do espaço oceânico brasileiro.

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. de; 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.
- ARAÚJO, I. R. F. de; VITAL, H.; GOMES, M. P.; NASCIMENTO NETO, F. C. do; BEZERRA, F. H.; CASTRO, D. L.; JOVANE, L. Análise sismoestratigráfica do Platô do Ceará e bacia adjacente, margem continental do Nordeste brasileiro: resultados

preliminares.

AYRES NETO, A. Uso da Sísmica de reflexão de alta resolução e da sonografia na exploração mineral submarina. *Brazilian Journal of Geophysics*, v. 18, n. 3, p. 241-256, 2001.

BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHET, S. E. (Org.). *Introdução à geologia marinha*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. 279 p.

BUARQUE, B. V. *Caracterização de feições vulcânicas presentes na sucessão sedimentar do*

Platô de Pernambuco a partir de dados de sísmica de reflexão. 105 f. Dissertação (Mestrado

em Geodinâmica e Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de

Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2016.

CATUNEANU, O. *Principles of Sequence Stratigraphy*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 375 p.

CATUNEANU, O.; GALLOWAY, W. E.; KENDALL, C. G. S. T. C.; MIAL, A. D.; POSAMENTIER, H. W.; STRASSER, A.; TUCKER, M. *Sequence Stratigraphy: Methodology and Nomenclature*. *Newsletters on Stratigraphy*, v. 44, n. 03, p. 73-245, 2011.

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.

11

MOHRIAK, W. U. *Bacias sedimentares da margem continental Brasileira*. In: BIZZI, L. A.;

SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (Eds.). *Geologia, Tectônica*

e Recursos Minerais do Brasil: textos, mapas & SIG. Brasília: Companhia de Pesquisa de

Recursos Minerais, 2003. p. 87-165.

PESSOA NETO, O. C.; SOARES, U. M.; SILVA, J. G. F.; ROESNER, E. H.; FLORENCIO,

C. P.; SOUZA, C. A. V. *Bacia Potiguar*. Rio de Janeiro: Petrobrás, *Boletim de Geociências*,

v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.

SILVA FILHO, W. F. da; CASTRO, D. L.; CORRÊA, I. C. S. *Estruturas rasas na margem*

equatorial ao largo do Nordeste brasileiro (Estado do Ceará): análise de relevo e anomalias

gravimétricas residuais. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 25, suplemento 1, p. 65–77, 2007.

Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-261X2007000500007>. Acesso em: 12 Fev.

2025.

SOUZA, L. A. P. Revisão Crítica da Aplicabilidade dos Métodos Geofísicos na Investigação de Áreas Submersas Rasas. 311 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2006.

VITAL, H.; STATTEGGER, K.; AMARO, V. E.; SCHWARZER, K.; 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. (Eds.). Recent Advances in Models of Siliciclastic Shallow-Marine Stratigraphy, SEPM Special Publication 90, p. 177–190, 2008. ISBN 978-1-56576-131-5.

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, special issue IGCP526, p. 43-54, 2010.

VITAL, H. The North and Northeast Brazilian Tropical Shelves. Geological Society, London, Memoirs, v. 41, p. 35-46, 2014.

VERONEZ JÚNIOR, P.; BASTOS, A. C.; PIZZIN, B. F.; GAVA, R. D.; QUARESMA, V. da 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, set. 2009.

Anexos



Carta Náutica da localização do Platô

CÓDIGO: ET1732

AUTOR: JULIA MARIA AZEVEDO GUILHERMINO

ORIENTADOR: MONICA MAGALHAES PEREIRA

TÍTULO: Uma análise da participação feminina nos cursos de Computação da UFRN Campus Central

Resumo

Este estudo tem como objetivo fazer uma análise quantitativa e qualitativa da participação de estudantes mulheres nos cursos de graduação da área de Computação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte Campus Central, considerando ingressantes, taxa de conclusão, evasão através de dados fornecidos pela instituição. Para a análise qualitativa, foi realizada a aplicação de um questionário acerca da percepção dos discentes sobre as dificuldades enfrentadas no curso a fim de compreender melhor o cenário encontrado. Os resultados constataam uma baixa taxa de ingresso e altas taxas de evasão e reprovação, além de revelarem fatores que afetam especificamente as estudantes mulheres como machismo e assédio sexual que podem estar contribuindo para esses índices.

Palavras-chave: mulheres, computação, evasão.

TITLE: An Analysis of Female Participation in undergraduate Computer Science Programs at UFRN Central Campus

Abstract

This study aims to conduct a quantitative and qualitative analysis of the participation of female students in undergraduate Computing programs at Anonymous-Institution, considering enrollment rates, completion rates, and dropout rates based on data provided by the Universidade Federal do Rio Grande do Norte Campus Central. For the qualitative analysis, a questionnaire aimed to gather students' perceptions of the challenges faced to better understand the existing scenario. The results indicate a low enrollment rate and high dropout and failure rates, as well as reveal factors that specifically affect female students, such as sexism and sexual harassment, which may be contributing to these numbers.

Keywords: women, computing, student dropout.

Introdução

De acordo com o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), as mulheres são maioria entre as pessoas que cursam o ensino superior. No Censo 2022, 57,5% das 5,1 milhões de pessoas matriculadas em cursos de graduação eram mulheres [IBGE 2025a]. Apesar disto, a participação feminina nos cursos de graduação em Computação segue sendo significativamente mais baixa. Em 2022, apenas 15,7% das pessoas matriculadas em cursos de Computação eram mulheres [IBGE 2025a].

De acordo com [Medeiros e Medeiros 2021] e [Beaubouef and Zhang 2011], além da falta de reconhecimento profissional, a estereotipação do perfil de quem atua na área computacional como um homem branco, focado nos estudos e anti social acabam por afastar mulheres da Universidade e do mercado profissional, pois não geram referências com quem elas possam se identificar. [De Deus, Freire e De Farias 2020] também cita que essa estereotipação e a falta de exemplos do gênero feminino reforçam que não só a área da Computação, como a área de Ciências Exatas no geral, é exclusiva para pessoas que se identificam como do gênero masculino, o que por si só acaba dificultando a inserção e a conclusão dos cursos nas Universidades. Além destes, [Aires et al. 2019] aponta como causas o “machismo”; a ideia de que as mulheres não têm capacidade de desempenhar os papéis exigidos na carreira de tecnologia; a questão de que desde a infância os meninos são oportunizados a lidarem com brinquedos e atividades que estão mais relacionados à tecnologia, enquanto que as meninas são induzidas à brincadeiras que envolvem o perfil de cuidado e afazeres domésticos; e a maior presença masculina na área já se torna uma barreira, além da falta de equidade salarial no mercado.

Dessa forma, buscando entender o cenário local, este artigo tem por objetivo analisar a participação feminina nos cursos de graduação em Computação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) Campus Central a partir da análise das taxas de ingresso, conclusão e evasão ao longo dos anos. Bem como através da análise de respostas a um questionário aplicado aos alunos e alunas acerca da percepção dos discentes dos cursos de Computação sobre as dificuldades enfrentadas durante o curso. Este estudo visa prover dados que possam ser usados para auxiliar na criação de ações para incentivar e atrair jovens mulheres para os cursos da área de Computação e auxiliar em estratégias curriculares e extracurriculares para diminuir a evasão e aumentar a taxa de sucesso das estudantes mulheres nesses cursos.

Este artigo está organizado da seguinte forma. Seção 2 apresenta a metodologia utilizada. Seção 3 apresenta um breve histórico dos cursos investigados e uma análise quantitativa incluindo taxas de evasão e conclusão e detalhada a análise qualitativa realizada a partir de um questionário online. Por fim, a seção 4 apresenta as conclusões.

Metodologia

Para melhor compreensão do contexto dos dados foi preciso entender sobre a entrada nos cursos da área de Computação da UFRN. Assim, será apresentada uma breve contextualização das formas de ingresso ao longo do tempo.

Em seguida foi feito um estudo quantitativo a partir de dados coletados no Portal de Dados Abertos da UFRN, que disponibiliza informações públicas referentes à Instituição. Como o objetivo é analisar o número de ingressantes, conclusões e cancelamentos por curso focando na classificação por sexo, foram escolhidas colunas que nos auxiliaram a identificar esses dados descritas na Tabela 1.

A utilização da classificação “sexo” foi feita porque esta é a informação disponibilizada pela UFRN, que considera apenas duas possibilidades: “masculino” e “feminino”. Para o estudo apresentado, pessoas do sexo feminino também serão referenciadas como mulheres e pessoas do sexo masculino como homens. Porém, é importante ressaltar que a terminologia utilizada representa um recorte a partir das informações coletadas da Instituição e não representa todas as identidades de gênero que existem e como todas as pessoas que estudam na UFRN as expressam. As autoras deste artigo consideram que a atualização desta classificação é urgente e extremamente necessária.

Na literatura é possível encontrar trabalhos recentes que realizam este tipo de levantamento e fazem uma análise sobre a participação de mulheres nos cursos, como [Medeiros e Medeiros 2021], [Mello et al. 2019], [Sales et al. 2017] e vários outros. Os resultados obtidos nortearam a elaboração de uma análise qualitativa mais profunda por meio da aplicação de um questionário contendo questões sobre a percepção dos estudantes acerca das dificuldades enfrentadas durante o curso. Destas, quatro questões serão elucidadas neste trabalho conforme a Tabela 2.

É importante ressaltar que, na investigação apresentada neste artigo, a discussão dos resultados foi feita utilizando o recorte temporal de 2015 a 2023. A decisão foi tomada pois os discentes que responderam o questionário ingressaram na UFRN no período referido, logo só podem relatar vivências baseadas nesse intervalo.

Resultados e Discussões

Inicialmente será visto as formas de ingresso nos cursos de Computação da UFRN. Essas informações auxiliam na compreensão dos dados referentes ao número de ingressos, evasões e conclusões, que serão apresentados posteriormente.

O Bacharelado em Tecnologia da Informação (BTI) é um Bacharelado Interdisciplinar criado em 2013 com entrada através do SISU (Sistema de Seleção Unificada), somando 300 vagas por ano. Ao concluir o BTI, pessoas egressas podem encerrar suas atividades acadêmicas ou solicitar o reingresso nos cursos de Bacharelado em Ciência da Computação ou Bacharelado em Engenharia de Software.

O Bacharelado em Ciência da Computação (BCC) é o curso da área mais tradicional do estado. Foi criado em 1987 com 50 vagas anuais e passou a ser um curso de segundo ciclo entre 2013 e 2022. A partir de 2023 o curso voltou a ter entrada direta via SISU, com 30 vagas, totalizando 80 vagas por ano. Já o curso de Bacharelado em Engenharia

de Software (BES) é um curso de segundo ciclo desde 2014, com oferta de 60 vagas por ano.

O curso de Engenharia de Computação (EC) foi criado em 1996 e ofertado como curso de segundo ciclo entre 2015 e 2020 vinculado ao Bacharelado Interdisciplinar denominado Bacharelado em Ciências e Tecnologia, com 80 vagas via reingresso por ano. Em 2021, o curso voltou a ter entrada direta via SISU, mantendo as duas formas de ingresso. Assim a quantidade de vagas passou a 120 por ano.

Entre 2015 e 2023 ingressaram um total de 4107 alunos nos cursos de Ciência da Computação, Engenharia da Computação, Engenharia de Software e Tecnologia da Informação. Dentre estes, apenas 13,3% se identificam como do sexo feminino, conforme ilustrado na Figura 1(A). Também foi possível identificar que o BTI possui a menor taxa de ingressantes do sexo feminino, como mostra a Figura 1(B), mesmo com um número de ingressos superior aos outros curso analisados conforme a Figura 1(C).

A situação geral do ingresso de mulheres vem se mantendo com pouca alteração ao longo dos anos, como mostram as Figura 3(A) e (B).

Em meio a números expressivos quanto à baixa taxa de ingresso de mulheres, decidiu-se olhar para as taxas de conclusão e evasão destas alunas nos cursos analisados e compará-las às taxas de conclusão e evasão dos alunos do sexo masculino. Vale salientar que é contabilizado como evasão as pessoas discentes com status de “cancelado”. Porém, este estudo não considerou o motivo que pode ter sido por desistência, mudança de curso, extrapolação do prazo máximo de integralização do curso, desligamento por falta de matrícula no semestre, etc. Sendo assim, o estudo considera somente o total de alunos que já estão desligados dos cursos, seja por conclusão ou evasão. Para os 100% dos alunos que já se desligaram dos cursos analisados através de cancelamento, temos que as mulheres foram as que mais cancelaram o vínculo, totalizando 44,14%, enquanto os homens tiveram uma taxa de cancelamento de 33,73%, como ilustrado nas Figuras 5 (A) e (B). Já em relação aos 100% de alunos que conseguiram concluir seus cursos, os homens também tiveram porcentagem maior, 66,27%, em relação às mulheres, 55,86%.

Ao analisar os cursos individualmente, Engenharia de Software tem o maior índice de conclusão, com 89,47%, como mostra a Figura 6(A). Além disso, quando comparamos as taxas de conclusão e cancelamento dos alunos do sexo masculino com o feminino (Figuras 6A e B), percebemos que o BES é o único que possui a percentagem de conclusão de mulheres, maior em relação aos homens. Em todos os demais é possível verificar que a taxa de cancelamento das discentes é superior.

É importante mencionar que a alta evasão em cursos de engenharia, tecnologia e exatas é algo observado em diferentes estudos, conforme descrito por Garcia e Gomes [2022]. Outros estudos mais específicos sobre estudantes mulheres nos cursos de Computação a taxa de evasão entre discentes do sexo feminino é superior a de discentes do sexo masculino [Sales et al. 2017] e [Santos 2022]. Visando realizar uma análise mais profunda sobre essas taxas de evasão e conclusão foi aplicado um questionário que busca identificar os principais problemas enfrentados pelas pessoas discentes durante o curso que possam estar refletindo nos números encontrados.

O questionário ficou disponível para resposta durante o mês de outubro de 2023, no qual foram apuradas 78 respostas de pessoas discentes dos Bacharelados em Ciência da Computação (BCC), Engenharia de Software (BES) e Tecnologia da Informação (BTI) e Engenharia da Computação (EC). Destas 78 pessoas respondentes, 46,2% se identificaram como mulheres cis, 48,7% homem cis, 3,8% não-binário e 1,3% afirma que está em processo de compreender sua identidade de gênero, conforme a Figura 7(A). Na Figura 7(B) é possível observar a distribuição de respostas por gênero e curso.

A fim de compreender possíveis barreiras que possam estar refletindo nos índices de evasão apresentados anteriormente, as pessoas discentes foram questionadas acerca da quantidade de reprovações ao longo do curso. Das 78 pessoas respondentes, aproximadamente 68% reprovaram pelo menos uma vez. Conforme a Figura 8(A) e (B) é possível observar que as mulheres possuem uma taxa de reprovação superior aos homens em 6,29%.

Ainda com relação à reprovação, das 25 pessoas discentes que marcaram que não reprovaram, 23 encontravam-se no 1º período do curso. Portanto, não foram aprovadas em nenhuma disciplina. Se forem consideradas apenas estudantes do 2º período em diante, o índice geral de reprovação entre as pessoas respondentes é de 96,2%.

Com relação aos fatores que impedem o cumprimento da carga horária média de disciplinas sugeridas, 79,47% das pessoas estudantes afirmam possuir alguma dificuldade. Quando comparado em função do gênero, a proporção de dificuldade entre homens e mulheres não possui diferença expressiva, como consta na Figura 9.

Destaca-se também que os 2,78% que indicam o ambiente e as pessoas não amigáveis como fator de dificuldade são exclusivamente mulheres. Das 4 respostas que marcaram a opção “Outro” (11,11% da porcentagem de mulheres), 3 destacam mais de um dos fatores listados. A 4ª resposta aponta ainda a saúde mental como um fator que impacta o cumprimento da carga horária média sugerida.

Para avaliar as barreiras enfrentadas no ambiente universitário, as pessoas discentes deveriam classificar o grau de impacto dos fatores listados. As Figuras 10 (A) e (B) representam o resultado das respostas para mulheres e homens, respectivamente. Nelas é possível observar que a cobrança nos componentes curriculares, carga horária elevada por semestre e dificuldade em organizar o cronograma de aulas estão entre os principais problemas apontados por ambos os grupos. Entretanto, dentre as mulheres, bullying, falta de apoio familiar, assédio sexual e docentes pouco acessíveis são identificados com algum grau de problema por mais de 50% das respondentes. Dentre eles, o bullying é o 4º mais expressivo e o mais apontado como motivo para desistência do curso, reforçando a existência de um preconceito atrelado à presença de mulheres nos cursos de computação.

As pessoas discentes também foram questionadas sobre os principais desafios enfrentados pelas mulheres na área da computação. Dentre as respostas apenas 1,3%, que representa um homem cis, afirma não saber responder a pergunta (resposta descrita em Outros). A Figura 11 representa a taxa de percepção em cada uma das categorias elencadas por gênero. O machismo é o principal fator apontado entre mulheres e homens com taxas de 30,56% e 44,47%, respectivamente. Dentre as mulheres, ele é

seguido da pressão para conciliar atividades associadas a cuidados familiares (22,22%) e falta de integração em grupos de trabalhos (19,44%). Enquanto 26,32% dos homens indicam que as dificuldades enfrentadas pelas mulheres são as mesmas que as deles como o segundo fator mais votado.

A partir da análise qualitativa apresentada nesta seção, é possível observar que os problemas apontados pelas pessoas respondentes coincidem com os fatores que levam à evasão identificados na literatura [Garcia e Gomes 2022] e [Santos e Marczak 2023].

Com estes resultados, é possível traçar estratégias que priorizem e intensifiquem o combate ao assédio sexual e ao bullying. Bem como o uso de metodologias e ferramentas de acompanhamento da jornada acadêmica das pessoas discentes. Algumas destas iniciativas já estão sendo realizadas na UFRN e poderão ser avaliadas em sua efetividade ao longo dos anos.

Além destes desafios, outros fatores como afazeres domésticos e cuidados com pessoas também causam grande impacto na carga horária e mental das mulheres. Sendo ainda maior em determinadas regiões do país (IBGE 2025b). Desta forma, visando uma análise aprofundada da situação local, para além do questionário online, pretende-se realizar uma etapa de entrevistas com estudantes mulheres dos cursos de Computação da UFRN para entender melhor a influência de cada um desses fatores na trajetória acadêmica destas mulheres e traçar estratégias que possam ser ainda mais efetivas considerando a realidade local.

Conclusão

Este artigo apresentou uma análise comparativa da participação de pessoas do sexo feminino e masculino nos cursos de Ciência da Computação, Engenharia de Software, Tecnologia da Informação e Engenharia de Computação da UFRN, focando em entender o perfil de ingressantes, as taxas de conclusão, evasão dos cursos e a percepção dos discentes a cerca dos desafios enfrentados na graduação.

A realidade, já constatada em diversos estudos de instituições de ensino superior brasileiras, também não se mostrou diferente para os casos avaliados na UFRN. Foi observado que apenas 13,3% dos ingressantes entre os anos de 2015 e 2023 são mulheres. Ao analisar as taxas de evasão constatamos que elas apresentam índices de sucesso menores quando comparamos com homens em 3 dos 4 cursos analisados. Além da taxa de reprovação de 69,45% que excede a dos homens em 6,29%. Esse cenário pode ser reflexo dos diversos fatores apontados pelas discentes mulheres durante a jornada acadêmica como: machismo, bullying, falta de integração em grupos de trabalho e de conciliar o curso com outras demandas.

Entretanto, os dados obtidos no estudo qualitativo não são suficientes para identificar quais fatores de fato impactam as taxas de conclusão e evasão. Assim, trabalhos futuros incluem analisar outros dados relacionados com raça, etnia e situação socioeconômica.

Além de realizar uma análise mais profunda através de entrevistas para melhor identificar o perfil das pessoas ingressantes, suas dificuldades e expectativas em relação aos cursos e se motivos por trás da alta evasão nos cursos estão relacionados aos dados encontrados neste trabalho.

Referências

AIRES, Josilene; MATTOS, Giorgia; OLIVEIRA, Chaenne; BRITO, Andréa; ARAGÃO, Ana Flávia; ALVES, Sanny; COELHO, Thiago; MOREIRA, Gabriel. Barreiras que Impedem a Opção das Meninas pelas Ciências Exatas e Computação: Percepção de Alunas do Ensino Médio. In: WOMEN IN INFORMATION TECHNOLOGY (WIT), 12. , 2018, Natal. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2018 . ISSN 2763-8626. DOI: <https://doi.org/10.5753/wit.2018.3378>.

BEUABOUEF, Theresa. and ZHANG, Wendy. Where are the women computer science students? Journal of Computing Sciences in Colleges, pages 14–20. 2011.

DE DEUS, Sarah Barbosa; FREIRE, Steffany Caroline Carvalho ; DE FARIAS, Carina Machado. Um Estudo sobre as Dificuldades de Inserção de Meninas na Computação. In: WOMEN IN INFORMATION TECHNOLOGY (WIT), 14. , 2020, Cuiabá. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2020 . p. 274-278. ISSN 2763-8626. DOI: <https://doi.org/10.5753/wit.2020.11309>.

GARCIA, Léo Manoel Lopes da Silva; GOMES, Raquel Salcedo. Causas da evasão em cursos de ciências exatas: uma revisão da produção acadêmica. Revista Educar Mais, [S. l.], v. 6, p. 937–957, 2022. DOI: 10.15536/reducarmais.6.2022.2970. Disponível em: <https://periodicos.ifsul.edu.br/index.php/educarmais/article/view/2970>. Acesso em: 17 mar. 2023.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2022 : educação : resultados preliminares da amostra / IBGE. Rio de Janeiro, 2025. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=2102161>. Acesso em: 15 mar. 2025a.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. PNAD Contínua - Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/trabalho/17270-pnad-continua.html>. Acesso em: 15 mar. 2025b.

MEDEIROS, Soraya R. S.; MEDEIROS, Inácio G.. Análise da presença de alunas dos cursos da área de Computação da UFRN. In: WOMEN IN INFORMATION TECHNOLOGY (WIT), 15. , 2021, Evento Online. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2021. p. 275-279. ISSN 2763-8626. DOI: <https://doi.org/10.5753/wit.2021.15865>.

MELLO, Aline; MELO, Amanda ; FERRÃO, Isadora . Uma análise sobre questões de gênero nos cursos de Computação do município de Alegrete/RS. In: WOMEN IN INFORMATION TECHNOLOGY (WIT), 13. , 2019, Belém. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2019. p. 61-68. ISSN 2763-8626. DOI: <https://doi.org/10.5753/wit.2019.6713>.

SALES, Angelina S. da S.; REIS, Luana S.; LIMA, M^a Dayane F. C.; SILVA, Danielle R. D.. Evasão das Mulheres dos Cursos de Computação: Um estudo de Caso na Paraíba. In: WOMEN IN INFORMATION TECHNOLOGY (WIT), 11. , 2017, São Paulo. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2017 . ISSN 2763-8626. DOI: <https://doi.org/10.5753/wit.2017.3426>.

SANTOS, Nayara Dias dos; MARCZAK, Sabrina. Fatores de Atração, Evasão e Permanência de Mulheres nas Áreas da Computação. In: WOMEN IN INFORMATION TECHNOLOGY (WIT), 17. , 2023, João Pessoa/PB. Anais [...]. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Computação, 2023 . p. 136-147. ISSN 2763-8626. DOI: <https://doi.org/10.5753/wit.2023.230789>.

SANTOS, Maria Teresa Silva et al . Análise da evasão feminina nos cursos de Ciência da Computação das universidades públicas e presenciais de Santa Catarina. RENOTE, Porto Alegre, v. 20, n. 1, p. 233–242, 2022. DOI: 10.22456/1679-1916.126669. Disponível em:<https://seer.ufrgs.br/index.php/renote/article/view/126669>. Acesso em: 12 fev. 2025.

Anexos



Tabela 1. Informações utilizadas para o tratamento dos dados



Tabela 2. Perguntas do questionário



Figura 1. A) Número total de ingressantes



Figura 1. B) Distribuição de ingressantes



Figura 1. C) Número de ingressantes por curso



Figura 3. A) Distribuição de ingressantes nos cursos de computação (2015-2023) em percentagem



Figura 3. B) Distribuição de ingressantes nos cursos de computação (2015-2023) em números absolutos



Figura 4. Número de mulheres ingressantes nos cursos de computação (2015-2023)



Figura 5. A) Média de conclusão e cancelamento (2015-2013) em números absolutos



Figura 5. B) Média de conclusão e cancelamento (2015-2013) em percentagem



Figura 6. A) Taxa de conclusão por curso



Figura 6. B) Taxa de cancelamento por curso



Figura 7. A) Número total de respostas



Figura 7. B) Distribuição de respostas por curso e gênero



Figura 8. A) Quantidade de reprovações



Figura 8. B) Distribuição de reprovações por gênero



Figura 9. Fatores que impedem o cumprimento da carga horária média por gênero



Figura 10. A) Percepção das barreiras enfrentadas no ambiente universitário para
mulheres



Figura 10. B) Percepção das barreiras enfrentadas no ambiente universitário para
homens



Figura 11. Desafios enfrentados pelas mulheres nos cursos de Computação por gênero

CÓDIGO: ET1736

AUTOR: DAVI DE MENDONCA GUIMARAES NOBRE

ORIENTADOR: JORDI JULIA CASAS

TÍTULO: Espessura crustal na região sudeste da Bacia do Parnaíba com função do receptor vertical

Resumo

A Função do Receptor tem sido amplamente utilizada para a determinação de espessura crustal e razão V_p/V_s . A função do receptor vertical é uma adaptação da função do receptor, é uma técnica geofísica utilizada para analisar a estrutura da crosta terrestre e determinar a profundidade da descontinuidade de Moho. Assim, foram usadas doze estações da rede sismográfica brasileira para o cálculo das espessuras crustais e razões V_p/V_s . São elas: BALS, BARR, BOMJ, CAGE, FLOR, GILB, IBOT, JAIC, SEAB, SENT, SMTP, SRNT. Para as estimativas de espessura crustal e a razão V_p/V_s usamos o programa HK-Stacking. Os valores preliminares de espessura crustal variaram de 35,6 a 47,8 Km, a razão V_p/V_s variou de 1,70 a 1,77. Esta variação está consistente com os valores obtidos na literatura.

Palavras-chave: estações sismográficas, função do receptor vertical

TITLE: Crustal thickness in the southeastern region of the Parnaíba Basin as a function of the vertical receiver

Abstract

The Receiver Function has been widely used to determine crustal thickness and V_p/V_s ratios. The vertical receiver function is an adaptation of the receiver function, a geophysical technique used to analyze the structure of the Earth's crust and determine the depth of the Moho discontinuity. Thus, twelve stations from the Brazilian seismographic network were used to calculate crustal thicknesses and V_p/V_s ratios. These are: BALS, BARR, BOMJ, CAGE, FLOR, GILB, IBOT, JAIC, SEAB, SENT, SMTP, and SRNT. We used the HK-Stacking program to estimate crustal thickness and the V_p/V_s ratio. Preliminary crustal thickness values ranged from 35.6 to 47.8 km, while the V_p/V_s ratio ranged from 1.70 to 1.77. This variation is consistent with the values obtained in the literature.

Keywords: seismographic stations, vertical receiver function

Introdução

A bacia do Parnaíba é uma bacia cratônica preenchida por sedimentos de idade Paleozóicas e Mesozóicas que atingem uma espessura de aproximadamente 3400m em sua parte central. Seu embasamento, ao que tudo indica, tem idade Arqueana e constitui um bloco cratônico central (bloco Parnaíba) atualmente oculto sob os sedimentos da bacia (Cordani et al., 1984). O Cráton São Francisco delimita a Bacia do Parnaíba ao longo da sua borda sudeste, que cria uma discussão que gira em torno da possibilidade de o cráton se estender sob os sedimentos da bacia, formando um único bloco cratônico com o Bloco Parnaíba, ou se há a presença de um cinturão Proterozóico que separa os dois blocos cratônicos.

Para esclarecer a natureza do contato entre a bacia do Parnaíba e o cráton São Francisco, O objetivo geral desse trabalho é realizar estimativas da espessura e razão V_p/V_s média da crosta ao longo do contato entre a bacia do Parnaíba e o cráton São Francisco com funções do receptor. A estrutura crustal e a razão V_p/V_s da crosta ao longo da zona de contato. A determinação será feita através da técnica de função do receptor (Langston, 1979) e do empilhamento hk-stacking (Zhu & Kanamori, 2000), aplicados em estações sismográficas de banda larga operadas pelo LabSis/UFRN na zona de estudo.

Metodologia

A função do receptor vertical é uma técnica geofísica utilizada para analisar a estrutura da crosta terrestre e determinar a profundidade da descontinuidade de Moho. A seleção de dados incluirá sismogramas registrados nas estações da Rede INCT-ET na região de estudo para eventos com magnitude 5.5 e acima e distâncias epicentrais maiores que 30° (excluindo a zona de sombra, entre 95° e 120°). Os sismogramas resultantes serão divididos entre aqueles com distâncias epicentrais de 30° a 95° (percurso completamente no manto) e aqueles com distâncias maiores a 120° (com parte do percurso no núcleo terrestre).

Os sismogramas selecionados serão visualmente inspecionados e pré-processados para fins de controle de qualidade. Na inspeção visual, serão selecionados sismogramas com uma onda P clara (sem influência da reflexão pP) e relação sinal-ruído elevada. A seleção será feita separadamente nos componentes vertical e radial para cada evento. Os sismogramas serão cortados 10 s antes e 60 s depois, ao redor do tempo de chegada da onda P e será removida a tendência linear e a média. Adicionalmente, os sismogramas serão filtrados a 40 amostras por segundo. A etapa de pré-processamento será realizada no Seismic Analysis Code (SAC), disponível no LabSis/UFRN.

Resultados e Discussões

Os resultados, mostrados na Tabela 1, foram obtidos para doze estações da rede sismográfica já citada, estão listados na Tabela 1 os valores obtidos para: Espessura crustal e suas incertezas; Razão v_P/v_S e suas incertezas; Correlação; Latitude e Longitude. Com o resultado dessa tabela foi possível criar o mapa das estações sismográficas, em que em cada estação continha seu valor de espessura e razão v_P/v_S e foi possível identificar a natureza do contato entre a Bacia do Parnaíba e o Cráton. Tirando as estações BALS e SEAB é possível observar um afinamento na espessura crustal na direção da Bacia do Parnaíba e fora do cráton.

Os resultados preliminares são bastante satisfatórios. Esses valores são validados por estimativas feitas com estações sismográficas próximas uma da outra. Os

As estimativas de espessura crustal e razão v_P/v_S obtidas para a estação BARR foram 45,1 $\pm$ 0,7 Km e 1,74 $\pm$ 0,02. Já as estimativas de espessura crustal e razão v_P/v_S obtidas para a estação BOMJ foram 37,7 $\pm$ 0,6 Km e 1,77 $\pm$ 0,3. Esses valores são consistentes com os valores obtidos na literatura.

Conclusão

Para determinar a natureza do contato entre a bacia do Parnaíba e o cráton, foram realizadas estimativas da espessura crustal e a razão V_p/V_s da crosta ao longo da zona de contato. Como há um afinamento na espessura da crosta em direção à bacia, pode-se concluir que o Cráton não se estende por baixo da Bacia do Parnaíba, ou seja existe um cinturão Proterozóico que separa a Bacia e o Cráton São Francisco.

Referências

- Cordani, U et al. (1984). Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras, trabalho apresentado em Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração de Petróleo. Petrobras, Rio de Janeiro, Brazil, internal report.
- Langston, CA & Hammer, JK (2001). The vertical component P-wave receiver function, Bull. Seism. Soc. Am. 91, 1805-1819.
- Pham, TS & H Tkalcic (2017). On the feasibility and use tele seismic P wave coda autocorrelation for mapping shallow seismic discontinuities, J. Geophys. Res. Solid Earth, 122, 3776-3791.
- Schimmel, M, H Paulssen (1997). Noise reduction and detection of weak, coherent signals through phase-weighted stacks, Geophys. J. Int., 130, 497-505.

Tseng, T.L. & Chen, W.P. (2006). Probing the Southern Indian Shield with P-wave receiver-function profiles, Bull. Seism. Soc. Am. 96, 328-333.

Anexos



Figura 01 -Mapa das estações sismográficas



Tabela 01 - valores obtidos para cada estação sismográfica: Espessura crustal e suas incertezas; Razão v_P/v_S e suas incertezas; Correlação; Latitude e Longitude

CÓDIGO: ET1755

AUTOR: DANILO VARELA DANTAS

COAUTOR: RODRIGO FELIPE DE LIMA ROSA

COAUTOR: GIULLIANA KARINE GABRIEL CUNHA

ORIENTADOR: JONATHAN MOTA DA SILVA

TÍTULO: Monitoramento hidrometeorológico da bacia do hidrográfica rio Pitimbu

Resumo

Este estudo apresenta os resultados preliminares do monitoramento hidrológico realizado na bacia do rio Pitimbu, localizada na Região Metropolitana de Natal/RN. Nesta primeira etapa, o objetivo central foi a instalação dos instrumentos de medição do nível do rio (cota). Para isso, implantou-se uma Plataforma de Coleta de Dados (PCD), equipada com sensor de nível CR450, registrador automático CR800 e sistema de alimentação autônoma, além de réguas milimétricas para aferição visual. Adicionalmente, realizaram-se campanhas de campo para coleta dessas informações e conformidade com medições periódicas de vazão com o uso de um doppler (ADCP). A partir dos dados de cota coletados entre outubro/2024 e abril/2025, foi possível caracterizar preliminarmente o regime hidrológico local. Observou-se o estado básico do fluxo líquido (vazão) nos meses secos, seguidos por aumento progressivo do nível e da vazão a partir de março/2025, em decorrência do início do período chuvoso na região de Natal/RN. Os dados obtidos servirão de base para ampliar a compreensão do regime hidrológico da bacia, além de subsidiar estudos futuros de modelagem hidrológica e qualidade da água no âmbito do Eixo Água & Solo do Projeto Klimapolis.

Palavras-chave: Monitoramento hidrológico. Bacia hidrográfica. Recursos hídricos.

TITLE: Hydrological monitoring. Watershed. Water resources.

Abstract

This report presents the results of hydrological monitoring carried out in the Pitimbu River basin, located in the Metropolitan Region of Natal/RN. In this first stage of the Scientific Initiation project, the main objective was the installation of river level (stage) measuring instruments. For this purpose, a Data Collection Platform (DCP) was implemented, equipped with a CR450 level sensor, an automatic CR800 datalogger, and an autonomous power supply system, in addition to millimetric staff gauges for visual verification. Field campaigns were also conducted to collect these measurements, and precipitation data were obtained from INMET rain gauges located near the hydrological station. Additionally, periodic discharge measurements were performed using a Doppler device (ADCP) provided by the Geological Survey of Brazil (SGB). Based on the stage data collected between October 2024 and April 2025, it was possible to preliminarily characterize the local hydrological regime. The results indicated stable streamflow during the dry months, followed by a progressive increase in stage and discharge from March 2025 onwards, consistent with the onset of the rainy season in the Natal/RN region. The data obtained will serve as a basis for expanding the understanding of the basin's hydrological regime, as well as supporting future studies on hydrological modeling and water quality within the Water & Soil Axis of the Klimapolis Project.

Keywords: Hydrological monitoring; Watershed; Water resources; Pitimbu River;

Introdução

A urbanização acelerada nas últimas décadas intensificou os desafios da gestão dos recursos hídricos, sobretudo em áreas metropolitanas, onde a pressão sobre os mananciais é mais evidente. Na Região Metropolitana de Natal (RN), esse cenário é particularmente crítico, pois a elevada concentração populacional exerce forte pressão sobre os sistemas de abastecimento de água e interfere diretamente nos processos do ciclo hidrológico natural (TUCCI, 1995). Frequentemente, os mananciais responsáveis pelo suprimento encontram-se em bacias hidrográficas externas ao perímetro urbano, que apresentam ocupação desordenada do solo, deficiências em saneamento e fragilidades no monitoramento hidrometeorológico.

A baixa densidade e a precariedade das redes de observação, compostas por estações pluviométricas e fluviométricas, dificultam a geração de séries temporais robustas e confiáveis de precipitação e vazão. Essa limitação compromete a compreensão dos regimes hidrológicos e restringe o planejamento da água. A ausência de dados contínuos e de qualidade inviabiliza diagnósticos adequados da disponibilidade hídrica e reduz a capacidade de prever alterações nos cursos d'água decorrentes de pressões antrópicas ou de mudanças climáticas. Nesse contexto, o monitoramento sistemático é ferramenta indispensável para a promoção da segurança hídrica, possibilitando o acompanhamento de tendências, a detecção de anomalias e a adoção de medidas de mitigação e adaptação (LAWFORD et al., 2013).

Paralelamente, dados meteorológicos e hidrológicos consistentes subsidiam métodos de simulação e modelagem aplicados ao estudo do clima, do escoamento superficial e das dinâmicas limnológicas. Tais ferramentas permitem avaliar os impactos da urbanização sobre os sistemas hídricos e apoiar políticas públicas voltadas à preservação dos recursos, ao ordenamento territorial e à adaptação às mudanças climáticas. A integração entre observações e modelos matemáticos, sobretudo por meio de tecnologias de sensoriamento in situ e remoto, tem se mostrado estratégica para consolidar sistemas de gestão hídrica

mais resilientes e sustentáveis (O'GRADY et al., 2021). Nesse cenário, destaca-se a bacia hidrográfica do rio Pitimbu, responsável por cerca de 30% do abastecimento da capital potiguar. Contudo, enfrenta problemas como urbanização em áreas sensíveis, ocupação irregular do solo, supressão de áreas de preservação permanente e carência de monitoramento sistemático. Esses fatores comprometem a qualidade e a quantidade da água disponível, além de ampliar a vulnerabilidade da população a estiagens e enchentes. Assim, compreender a dinâmica da bacia, ampliar a coleta de dados e aplicar modelos de simulação constituem ações essenciais para a segurança hídrica e o planejamento sustentável.

Objetivo Geral

Avaliar o padrão hidrometeorológico da bacia do rio Pitimbu, por meio do monitoramento sistemático de variáveis pluviométricas e fluviométricas, visando à caracterização do regime hídrico e à consolidação de uma base de dados consistente para aplicações hidrológicas.

Objetivos Específicos

- * Monitorar sistematicamente a precipitação na bacia, identificando padrões temporais e espaciais;
- * Coletar, organizar e analisar dados fluviométricos, com foco em vazão e nível d'água (cota), para caracterizar o comportamento do curso principal;
- * Identificar lacunas nos dados observacionais e aplicar técnicas de modelagem hidrológica para reconstrução ou estimativa;
- * Implementar simulações hidrológicas com modelos matemáticos, estimando séries contínuas de vazão e cota e garantindo a integridade e confiabilidade das informações.

Com esse conjunto de ações, pretende-se fornecer subsídios técnicos e científicos que fortaleçam a gestão integrada da bacia do rio Pitimbu, ampliem a capacidade de resposta a eventos extremos e contribuam para políticas públicas voltadas à sustentabilidade hídrica na Região Metropolitana de Natal.

Metodologia

O presente estudo foi realizado na bacia hidrográfica do rio Pitimbu, localizada na Região Metropolitana de Natal, estado do Rio Grande do Norte, entre as latitudes 5°50'00'' e

5°57'53'' Sul e longitudes 35°11'08'' e 35°23'19'' Oeste, abrangendo os municípios de Macaíba, Natal e Parnamirim (Figura 1). Esta bacia é de grande relevância para a gestão hídrica urbana, visto que é responsável por aproximadamente 30% do abastecimento das zonas Sul, Leste e Oeste de Natal, além de desempenhar papel essencial na manutenção do ecossistema rio-lago associado (Righetto e Venâncio, 2016). Diante de sua importância estratégica, o estudo buscou implementar um sistema de monitoramento hidrológico e hidrometeorológico capaz de fornecer informações contínuas e de alta resolução temporal, com vistas à análise de eventos extremos e ao suporte de modelos hidrológicos.

Antes da instalação em campo, todos os equipamentos foram submetidos a ensaios laboratoriais para verificação da funcionalidade e calibração inicial. Foram configurados parâmetros operacionais como a frequência de amostragem de 15 minutos, o ajuste dos sensores e a checagem do sistema de armazenamento em registradores automáticos (data loggers). Esses procedimentos garantem confiabilidade, precisão e integridade dos dados a serem coletados.

A primeira Plataforma de Coleta de Dados (PCD) foi instalada em 15 de outubro de 2024, em um trecho de jusante da bacia, em um ponto estratégico de vertedouro (Figura 2), o que permite a medição representativa de vazão. A escolha do local também considerou acessibilidade para manutenção, segurança física contra vandalismo e representatividade hidrológica. A estação foi equipada com um sensor de nível Campbell CR450, integrado a um registrador automático CR800 (Figura 3). Para assegurar durabilidade e eficiência operacional, a PCD foi instalada em estrutura elevada e protegida, ajustada à variação do nível do rio e equipada com sistema de alimentação autônoma composto por painel solar e bateria recarregável (Figura 4), garantindo funcionamento contínuo mesmo em períodos prolongados de baixa insolação. O sistema foi configurado para coletas em intervalos regulares de 15 minutos, resultando em dados de alta resolução temporal e sensibilidade às variações súbitas do nível hidrométrico. Esse padrão de monitoramento permite detectar rapidamente eventos críticos, como enchentes, além de possibilitar a construção de séries históricas robustas. Como suporte, foram instaladas três réguas milimétricas no exutório da bacia (Figura 5), oferecendo medições manuais de checagem e validação dos dados registrados automaticamente.

O sensor instalado possui a capacidade de registrar, além do nível da água, variáveis complementares como temperatura da água e pressão atmosférica, permitindo correções barométricas e aumentando a confiabilidade dos resultados. Todos os registros são armazenados em data loggers de alta capacidade, com marcação temporal precisa, o que possibilita análises hidrológicas de curto e longo prazo. Ao longo do monitoramento, foram realizadas campanhas de medição de vazão no trecho jusante da bacia, com periodicidade aproximada de um mês durante seis meses. Para tanto, utilizou-se o perfilador acústico de corrente ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler), equipamento amplamente utilizado em estudos hidrológicos pela sua precisão na determinação de perfis de velocidade e vazão em seções transversais de rios (Figura 6). Essas medições permitiram complementar os dados de nível coletados pela estação automática, fornecendo parâmetros para calibração da curva-chave, indispensável para a conversão de níveis em vazões. Os resultados dessas campanhas também possibilitam a calibração e validação de modelos hidrológicos, como o modelo SMAP, ampliando a capacidade de representação dos processos de escoamento superficial e subterrâneo. Essa integração entre dados automáticos e campanhas de campo é fundamental para a compreensão da resposta

hidrológica da bacia em diferentes condições, como estiagens prolongadas, cheias rápidas e vazões médias. A estratégia metodológica prevê ainda a instalação de novas estações em trechos médio e superior do rio Pitimbu, assegurando cobertura espacial representativa de toda a bacia. Essa ampliação contribuirá para monitorar variações hidrológicas ao longo do gradiente altimétrico e compreender a dinâmica do escoamento em diferentes compartimentos hidrográficos. A coleta contínua e espacialmente distribuída desses dados fornecerá subsídios para estudos de balanço hídrico, simulação de cenários climáticos extremos e aprimoramento da gestão integrada de recursos hídricos.

Em síntese, o presente estudo estruturou um sistema de monitoramento hidrológico robusto, baseado na integração de sensores automáticos, plataformas autônomas de coleta de dados, instrumentos de medição de vazão de alta precisão e suporte de registros manuais de campo. Essa abordagem garante a geração de dados contínuos, de alta qualidade e com múltiplas variáveis hidrometeorológicas, ampliando a capacidade de análise e a compreensão da dinâmica da bacia hidrográfica do rio Pitimbu. O detalhamento dos procedimentos metodológicos, desde os ensaios laboratoriais até a instalação em campo e as campanhas complementares, assegura que a pesquisa possa ser replicada em outras regiões com características similares, servindo de referência para a implementação de redes de monitoramento hidrológico no contexto brasileiro.

Resultados e Discussões

A análise da série temporal da cota do rio Pitimbu, no período de outubro de 2024 a abril de 2025 (Figura 7), possibilitou a caracterização detalhada do comportamento hidrológico da bacia em um intervalo marcado por transições sazonais relevantes no contexto climático do litoral leste do Rio Grande do Norte. Os resultados obtidos permitiram identificar três fases distintas do regime fluvial: estabilidade nos meses secos, aumento progressivo associado ao início do período chuvoso e episódios de cheias bruscas decorrentes de precipitações intensas e concentradas.

Durante o intervalo de novembro de 2024 até meados de janeiro de 2025, o nível do rio permaneceu relativamente estável, apresentando pequenas oscilações em torno de 70 a 65 cm e uma leve tendência de declínio. Esse período foi caracterizado como hidrologicamente estável, correspondendo à estação seca ou ao início do regime de transição para o período chuvoso. O comportamento observado esteve em consonância com a baixa pluviosidade registrada na região, refletindo a predominância do escoamento de base, responsável por manter níveis regulares de vazão mesmo em condições de precipitação reduzida.

A partir do final de janeiro de 2025, verificou-se uma mudança significativa no padrão hidrológico. A série temporal passou a evidenciar variações mais expressivas, com o surgimento de picos acentuados e respostas rápidas a eventos de chuva. Três episódios distintos de elevação do nível do rio foram identificados: o primeiro, no final de janeiro; o segundo, no início de fevereiro, quando a cota aproximou-se de 100 cm; e o terceiro, em meados de março, quando se registrou o pico máximo da série, com valores superiores a 130 cm. Este último evento constituiu-se no episódio hidrológico mais

intenso observado no período, seguido por uma queda abrupta, indicando a rápida drenagem do excedente hídrico e a alta eficiência de resposta da bacia hidrográfica. A correlação entre os registros de cota e os dados pluviométricos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) mostrou-se evidente. Em março de 2025, o acumulado de precipitação em Natal/RN foi de 342,5 mm, valor 71% superior à média histórica do mês (Figura 8), o que explica a magnitude dos picos hidrológicos observados na série. Destaca-se o dia 14 de março, quando foram registrados 107,3 mm em 24 horas, configurando um evento extremo de precipitação plenamente compatível com a elevação abrupta da cota do rio Pitimbu. No total, 12 dias daquele mês apresentaram acumulados superiores a 1 mm, reforçando a excepcionalidade das chuvas no período e sua influência direta no regime hidrológico.

Entre novembro de 2024 e meados de janeiro de 2025, o regime manteve-se mais uniforme, com cotas médias entre 60 e 75 cm, padrão típico de transição entre estação seca e chuvosa, caracterizado por ausência de cheias significativas (Figura 9). Entretanto, a partir de fevereiro, houve intensificação na variabilidade hidrológica, evidenciada por subidas e descidas acentuadas em curtos intervalos de tempo. Essa oscilação reflete a natureza das bacias de resposta rápida, onde eventos de precipitação intensa resultam em picos de cheia seguidos por quedas igualmente bruscas, sem tendência contínua de estabilização. Essa resposta pontual indica forte sensibilidade da bacia às condições meteorológicas, com destaque para o papel da precipitação concentrada.

A análise das variações intra-diárias acrescentou o entendimento do comportamento hidrológico. A série horária de outubro de 2024 a abril de 2025 revelou um padrão recorrente: tendência de elevação do nível do rio durante a madrugada e início da manhã, com pico geralmente entre 6h e 9h, seguido de declínio ao longo da tarde e início da noite, quando se registravam os valores mínimos entre 18h e 21h. Nos meses secos ou de transição, como outubro, novembro e dezembro de 2024, as variações intra-diárias foram pouco significativas, apresentando curvas suaves e baixa amplitude, condizentes com o predomínio do escoamento de base. Já nos meses de fevereiro e março de 2025, esse padrão diário intensificou-se, com maiores amplitudes e picos mais pronunciados, especialmente em março, mês em que os volumes de chuva foram os mais expressivos de toda a série (Figura 10).

Esse comportamento reforça a estreita associação entre o regime hidrológico do rio Pitimbu e a distribuição temporal das chuvas. Em meses secos, a estabilidade é mantida por condições de baixa contribuição superficial, enquanto em meses chuvosos observa-se uma rápida resposta da bacia às precipitações, resultando em elevações abruptas da cota e posterior queda acelerada. A resposta rápida também indica baixa capacidade de retenção hídrica no sistema, possivelmente associada a características fisiográficas da bacia, como área de drenagem reduzida, declividade e tipos de solo que favorecem escoamento superficial intenso.

De forma geral, a análise do período de outubro de 2024 a abril de 2025 revelou que o rio Pitimbu apresentou comportamento hidrológico dinâmico e altamente sensível às variações pluviométricas, evidenciando tanto períodos de estabilidade prolongada quanto respostas intensas a eventos extremos de precipitação. O evento de março de 2025 destacou-se como o mais significativo, tanto em termos de volume de chuva quanto de impacto no nível do rio, representando um marco importante para o monitoramento hidrológico da região.

Os resultados obtidos constituem uma base fundamental para estudos futuros, sobretudo aqueles voltados para modelagem hidrológica e avaliação de riscos associados a eventos

de cheia. A caracterização da resposta rápida da bacia a chuvas intensas reforça a importância do monitoramento contínuo e da integração entre dados de campo e informações pluviométricas, visando subsidiar estratégias de gestão de recursos hídricos, mitigação de impactos e adaptação a cenários de variabilidade climática.

DISCUSSÃO

O monitoramento realizado no rio Pitimbu evidenciou as características típicas de uma bacia de resposta rápida, na qual eventos pluviométricos intensos provocam elevações súbitas do nível da água, seguidas por quedas igualmente aceleradas. Esse comportamento decorre da baixa capacidade de retenção hídrica, condicionada por fatores fisiográficos como a área de drenagem restrita, a presença de declividades acentuadas e a ocupação urbana em setores sensíveis da bacia. Padrões semelhantes já foram reportados em estudos de bacias urbanas e costeiras no Nordeste, reforçando a vulnerabilidade regional frente a eventos hidrometeorológicos extremos (TUCCI, 1995; RIGHETTO; VENÂNCIO, 2016).

A implementação da Plataforma de Coleta de Dados (PCD), associada às medições de vazão obtidas com ADCP, representou um avanço significativo para a obtenção de séries temporais contínuas e de alta resolução, ainda pouco disponíveis no contexto local. Essas informações são essenciais para a calibração de curvas-chave, a aplicação de modelos hidrológicos e a compreensão detalhada do regime fluvial, além de viabilizar análises mais consistentes sobre riscos de cheias e disponibilidade de recursos hídricos.

Sob a perspectiva da gestão, os resultados ressaltam a relevância de sistemas de monitoramento em tempo quase real, capazes de subsidiar políticas públicas, apoiar a emissão de alertas de inundação e orientar estratégias de adaptação em áreas urbanizadas da Região Metropolitana de Natal. A recorrência de eventos críticos recentes reforça a exposição da bacia a situações de risco e evidencia a necessidade de ampliar a rede de observação hidrometeorológica.

Ainda assim, o período de monitoramento analisado é relativamente curto e cobre apenas parte de um ciclo hidrológico, o que limita diagnósticos mais abrangentes. Para superar essa restrição, recomenda-se a continuidade da série temporal e a instalação de estações adicionais em trechos de cabeceira e no médio curso, o que permitirá análises espaciais mais detalhadas. Dessa forma, este estudo configura-se como uma etapa inicial para estruturar uma rede de monitoramento mais robusta e consolidar a gestão integrada e sustentável dos recursos hídricos da região.

Conclusão

O monitoramento hidrometeorológico conduzido na bacia do rio Pitimbu demonstrou a forte dependência do regime fluvial em relação à variabilidade pluviométrica, evidenciando a resposta imediata da bacia diante de precipitações intensas. Tal comportamento confirma a suscetibilidade da região a eventos extremos e ressalta a importância de um acompanhamento sistemático, capaz de orientar ações preventivas e estratégias de adaptação.

Paralelamente, a implantação da Plataforma de Coleta de Dados (PCD), aliada às medições de vazão obtidas por meio do ADCP, possibilitou a geração de um conjunto inédito de informações, com elevada resolução temporal. Essa base constitui um instrumento essencial para a calibração de modelos hidrológicos e representa um avanço significativo no apoio à gestão integrada dos recursos hídricos da Região Metropolitana de Natal.

Referências

Righetto, A.M., Venâncio, S. D. R. (2016). Modelagem da ocupação da bacia do rio

Pitimbu-RN. Rega: Revista de Gestão de Água da América Latina, 13, 69-86.

TUCCI, Carlos E. M.; PORTO, Rubem La Laina; DE BARROS, Mário T. Drenagem urbana. [s.l.: s.n.], 1995.

LAWFORD, R.; BOGARDI, J.; DIJK, A. van; PIRES DO RIO, H.; et al. Earth observations for global water security. Current Opinion in Environmental Sustainability, v. 5, n. 6, p. 633–643, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2013.11.009>.

O'GRADY, J.; ZHANG, D.; O'CONNOR, N.; REGAN, F. A comprehensive review of catchment water quality monitoring using a tiered framework of integrated sensing technologies. Science of the Total Environment, v. 765, p. 142766, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142766>.

Anexos



Figura 1 – Bacia do Pitimbu



Figura 2 – Local escolhido para a implantação da estação



Figura 3 – Plataforma de Coleta de Dados (PCD) com registrador automático CR800



Figura 4 – Instalação da PCD em estrutura elevada protegida com painel solar e bateria



Figura 5 – Régua milimétrica no exutório da bacia



Figura 10 – Técnica de medição de vazão utilizando o ADCP em ambiente fluvial
(outubro de 2024)



Ciclo diário da cota por mês (nov/24 a abr/25).



Média diária da cota (nov/24 a abr/25).



Precipitação acumulada em Natal/RN em março de 2025 em comparação à média
histórica.



Cota ao longo do tempo (medidas de nov/2024 a abr/2025).

CÓDIGO: ET1756

AUTOR: GRAZIELLE MELO DE OLIVEIRA

COAUTOR: KARINE FONSECA SOARES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Caracterização Elementar de Bioadsorventes Lignocelulósicos: o uso da Técnica CHNS na Otimização de Propriedades Adsorventes

Resumo

A busca por bioadsorventes sustentáveis e de baixo custo tem ganhado destaque no tratamento de efluentes industriais, devido à sua capacidade de remover poluentes e contribuir para a preservação dos recursos hídricos. Neste estudo, avaliou-se a casca de arroz (CA) como precursor para bioadsorventes, antes e após tratamento ácido (CAT), por meio de análises de umidade, cinzas, CHNS, FRX e MEV. Os resultados mostraram aumento no teor de umidade (de 8,25% para 12,54%) e de cinzas (de 22,05% para 26,23%) após o tratamento, valores compatíveis com resíduos agrícolas de elevada fração mineral. A análise de FRX indicou enriquecimento da sílica (SiO_2 : 98,61%) e redução de impurezas minerais (K_2O , Fe_2O_3 e SO_3), enquanto a análise elementar CHNS revelou diminuição dos teores de nitrogênio e enxofre, favorecendo menor emissão de gases tóxicos. As micrografias de MEV evidenciaram aumento da rugosidade, fissuras e fragmentação das partículas tratadas, sugerindo maior área superficial e disponibilidade de sítios ativos. Assim, a casca de arroz tratada com H_2SO_4 apresenta maior potencial adsorptivo, configurando-se como alternativa viável e sustentável para processos de adsorção em aplicações ambientais e industriais.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, caracterização química, tratamento ácido.

TITLE: Elementary Characterization of Lignocellulosic Bioadsorbents: the Use of the CHNS Technique in the Optimization of Adsorbent Properties

Abstract

The search for sustainable and low-cost bioadsorbents has gained prominence in the treatment of industrial effluents due to their ability to remove pollutants and contribute to the preservation of water resources. In this study, rice husk (CA) was evaluated as a precursor for bioadsorbents, before and after acid treatment (CAT), through moisture, ash, CHNS, XRF, and SEM analyses. The results showed an increase in moisture content (from 8.25% to 12.54%) and ash content (from 22.05% to 26.23%) after treatment, values consistent with agricultural residues of high mineral fraction. XRF analysis indicated silica enrichment (SiO_2 : 98.61%) and reduction of mineral impurities (K_2O , Fe_2O_3 , and SO_3), while CHNS elemental analysis revealed a decrease in nitrogen and sulfur contents, favoring lower emission of toxic gases. SEM micrographs showed increased roughness, fissures, and particle fragmentation after treatment, suggesting greater surface area and availability of active sites. Thus, rice husk treated with H_2SO_4 shows higher adsorptive potential, establishing itself as a viable and sustainable alternative for adsorption processes in environmental and industrial applications.

Keywords: Agro-industrial residues, chemical characterization, acid treatment.

Introdução

A busca por adsorventes sustentáveis, economicamente viáveis e com elevada eficiência de remoção tem se tornado cada vez mais relevante para o tratamento de efluentes industriais, uma vez que tais materiais contribuem diretamente para a preservação dos recursos hídricos (MIAO et al., 2023; TRAN et al., 2023). Esses adsorventes atuam na retenção de poluentes como metais pesados, compostos orgânicos e corantes por meio da adsorção, uma operação unitária de baixo custo, alto rendimento e amplamente estudada (NASCIMENTO et al., 2021).

Tradicionalmente, adsorventes comerciais apresentam limitações, como alto preço e baixa sustentabilidade. Por isso, pesquisas recentes têm priorizado a utilização de materiais lignocelulósicos e resíduos agroindustriais como precursores de bioadsorventes, visto que, além da abundância e baixo custo, esses recursos estão alinhados a conceitos de química verde e economia circular, ao promoverem o reaproveitamento de subprodutos (JAGADEESH & SUNDARAM, 2023).

Para compreender o comportamento desses materiais e direcionar estratégias de modificação que ampliem sua eficiência, é importante realizar análises físico-químicas (MEI et al., 2023). Entre elas estão a determinação do teor de umidade e cinzas, que fornecem informações sobre estabilidade, matéria mineral e possíveis impurezas, e a análise elementar de CHNS, fundamental para quantificar carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Esses elementos estão diretamente relacionados ao potencial energético e à capacidade de interação do material com espécies químicas presentes em soluções contaminadas (PELLENZ et al., 2023).

O método CHNS baseia-se na combustão total da amostra em atmosfera controlada, convertendo os elementos presentes em gases, que são posteriormente quantificados. Esse procedimento permite estimar a composição elementar e prever as propriedades de adsorção do material. Diversos tratamentos podem ser aplicados a esses materiais, como ativações térmicas e lavagens com reagentes químicos, que têm como objetivo potencializar o desempenho na remoção de contaminantes (QIU et al., 2022).

Nesse sentido, a caracterização preliminar da biomassa utilizada como precursor é um passo essencial no desenvolvimento de bioadsorventes que contribuem com a proteção da água e com práticas sustentáveis na indústria, ligado com a ODS 6 – Água potável e saneamento e ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis. Nesse sentido, o objetivo deste estudo é caracterizar físico-quimicamente a casca de arroz antes e após o tratamento ácido, por meio da determinação dos teores de umidade e cinzas, bem como da análise elementar CHNS, a fim de avaliar o potencial desse resíduo agroindustrial como precursor para bioadsorventes sustentáveis.

Metodologia

As cascas de arroz foram cedidas pelo Laboratório de Captura e Conversão de CO₂ – LABEC. O material foi triturado em um moinho de facas e em seguida passou por um tratamento com ácido, adicionando 375 mL de solução de H₂SO₄ da marca Êxodo Científica com 98% de pureza, com concentração de 10% a 15 g da biomassa triturada. O material foi colocado em um becker e mantido sob agitação constante por 3h, a 70°C, em um agitador magnético modelo IK C-MAG HS 10. Após esse tempo, o material foi lavado com água destilada até chegar em pH neutro, e colocado em uma estufa a 60°C por 24 h. Para as análises, o material analisado antes do tratamento foi nomeado CA, e o depois, CAT.

Seguindo as normas ASTM E871-82 e ASTM D-3173, foram feitas as análises para determinar a umidade e o teor de cinzas, respectivamente. Para umidade, foi pesado 1,0 g da biomassa tratada em um cadinho de porcelana, submetido à secagem em estufa a 100 ± 3 °C durante 16 h. Após a secagem o material foi resfriado em um dessecador e pesado. Por fim, o material foi retornado para a estufa por 2 h e então pesado novamente. Este procedimento é repetido até que a massa tenha variação menor que 0,2% entre uma pesagem e outra. Para a determinação do teor (%) de umidade foi utilizada a Equação 1:

Em que: M_i : Massa inicial da amostra (g); M_f : Massa final da amostra (g).

Para determinar o teor de cinzas foi pesada 1,0 g da biomassa tratada em um cadinho de porcelana ($m_{inicial}$), e o material foi levado para um forno tipo mufla e aquecido a 600 °C durante 3 h. Após o aquecimento, o material foi colocado no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, o cadinho com a amostra foi pesado (m_{final}). O teor de cinzas é calculado segundo a Equação 2: Em que: m_{cinzas} é a massa de cinzas encontrada no final e $m_{amostra}$ é a massa da amostra seca que foi colocada no forno da primeira vez.

Ambas as análises de umidade e teor de cinzas foram feitas em triplicata.

A composição química das cinzas de microalgas foi determinada de forma semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X (FRX), empregando o equipamento Rayny 720 (Shimadzu), com ânodo de ródio (Rh), operando a 50 kV, e detector de Si/Li.

Para determinação de teor de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), e enxofre (S), as amostras foram submetidas a análise elementar CHNS utilizando um analisador elementar CHNS VARIO MACRO CUBE.

A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento VEGA TESCAN. Antes da análise, as amostras foram submetidas à metalização com ouro para garantir a condução elétrica adequada para análise.

Resultados e Discussões

A Tabela 1 mostra que o teor médio de umidade da ca foi de 8,25%, valor típico para resíduos lignocelulósicos, e o cat foi de 12,54%, indicando boa estabilidade da amostra. O teor médio de cinzas do ca foi de 22,05%, e o cat, 26,23%, resultado relativamente elevado quando comparado a biomassas lenhosas (0,5–3%), mas compatível com materiais herbáceos e resíduos agrícolas, como a própria casca de arroz, que possuem alta fração mineral (Penha, et al., 2016). Esse alto teor de cinzas pode indicar a presença significativa de minerais, o que pode influenciar tanto na estabilidade térmica quanto na área superficial após a ativação do material.

A análise de FRX evidenciou que a cinza tratada com H_2SO_4 (CAT) apresentou maior teor de SiO_2 (98,61%) em relação à amostra sem tratamento (CA – 98,4%), acompanhado da redução de K_2O , Fe_2O_3 e SO_3 (Tabela 2). Esses resultados confirmam que o tratamento ácido promoveu a purificação da cinza, enriquecendo-a em sílica e reduzindo impurezas minerais, o que contribui para aumentar a disponibilidade de sítios ativos e favorecer a eficiência nos processos de adsorção.

Na Tabela 3, as amostras tratadas (CAT) apresentaram redução no teor de N e S em relação à biomassa sem tratamento (CA), indicando uma eficiência do tratamento ácido em remover compostos nitrogenados e sulfurados indesejáveis, o que contribui para menor geração de gases tóxicos durante aplicações energéticas (Penha, et al., 2016).

O teor de carbono (C) nas amostras varia consideravelmente entre os diferentes pré-tratamentos, atingindo valores acima de 47% em algumas condições. O maior teor de C pode estar relacionado a maior potencial de adsorção, devido à estrutura carbonácea resultante. O hidrogênio (H) se manteve em torno de 24 a 47%, mostrando variações estruturais na biomassa conforme o método aplicado.

A Figura 1 apresenta as micrografias de MEV antes e após o tratamento com ácido sulfúrico. Portanto, as imagens mostram que a cinza da casca de arroz sem tratamento apresenta partículas aglomeradas e compactas, com baixa porosidade e superfície pouco acessível. Após o tratamento com H_2SO_4 , observa-se maior fragmentação, fissuras e rugosidade, indicando aumento da área superficial e exposição de grupos funcionais. Essas modificações estruturais favorecem a adsorção, justificando o melhor desempenho esperado do material tratado em relação ao bruto.

Conclusão

O estudo demonstrou que o tratamento ácido da cinza da casca de arroz promoveu poucas modificações em sua estrutura e composição química. As análises de MEV evidenciaram que, após o tratamento com H_2SO_4 , as partículas apresentaram maior fragmentação, fissuras e rugosidade superficial, características que indicam aumento da área específica e maior disponibilidade de sítios ativos. Já a análise de FRX revelou a redução dos teores de óxidos metálicos (K_2O , Fe_2O_3 e SO_3) e o consequente enriquecimento da matriz em SiO_2 , confirmando a eficiência do processo de purificação. Essas alterações morfológicas e químicas indicam que a casca de arroz tratada apresenta maior potencial adsorptivo em comparação à sem tratamento, reforçando sua viabilidade como material alternativo e de baixo custo para processos de adsorção em aplicações ambientais e industriais.

Referências

JAGADEESH, Nagireddi et al. Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: a review. *Journal Of Hazardous Materials Advances*, [S.L.], v. 9, p. 100226, fev. 2023.

MEI, Meng et al. Amino-functionalization of lignocellulosic biopolymer to be used as a green and sustainable adsorbent for anionic contaminant removal. *International Journal Of Biological Macromolecules*, [S.L.], v. 227, p. 1271-1281, fev. 2023.

MIAO, Miao; LU, Qingchen; WANG, Xinqi; ZHANG, Youjie; WONG, Ngie Hing; SUNARSO, Jaka; XIAO, Changfa; LI, Nana. Removal of micro-organic contaminants from wastewater: a critical review of treatment technology. *Next Materials*, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 100016, jun. 2023.

NASCIMENTO, Talita Lorena da Silva do; OLIVEIRA, Karine Fonseca Soares de; DEUS JUNIOR, Joemil Oliveira de; MELO, Dulce Maria de Araújo; PIMENTA, Alexandre Santos; MELO, Marcos Antônio de Freitas; BRAGA, Renata Martins. Estudo dos fatores influentes no processo de bioadsorção em batelada de Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} utilizando bioadsorvente derivado da *Pachira aquatica* Aubl. *Research, Society And Development*, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 155101220321, 16 set. 2021.

PELLENZ, Leandro et al. A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. Separation And Purification Technology, [S.L.], v. 305, p. 122435, jan. 2023.

PENHA, R. S. et al. Chemically treated rice husk as low-cost adsorbent for metal ions uptake (Co^{2+} and Ni^{2+}). Revista Virtual de Química, v. 8, 2016.

QIU, Bingbing et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: modification strategies, mechanisms and challenges. Separation And Purification Technology, [S.L.], v. 300, p. 121925, nov. 2022.

TRAN, Nam Nghiep; ESCRIBÀ-GELONCH, Marc; SARAFAZ, Mohammad Mohsen; PHO, Quoc Hue; SAGADEVAN, Suresh; HESSEL, Volker. Process Technology and Sustainability Assessment of Wastewater Treatment. Industrial & Engineering Chemistry Research, [S.L.], v. 62, n. 3, p. 1195-1214, 11 jan. 2023.

Anexos



Eq. 1



Eq. 2



Tabela 1 - Resultados do teor de umidade e cinzas das cascas de arroz antes e pós-tratamento com ácido.



Tabela 2 - FRX das cinzas da casca do arroz antes (CA) e após o tratamento (CAT).



Tabela 3 - Resultados das análises elementar CNHS casca do arroz antes (CA) e após o tratamento (CAT).



Figura 1- Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da casca do arroz antes (CA) e após o tratamento (CAT), em ampliação de 1000X(a), 10000X(b), 20000X(c) vezes; e após o tratamento, em ampliação de 1000X(d), 10000X(e), 20000X(f).

CÓDIGO: ET1776

AUTOR: ISA KAILLANY SOARES PEREIRA

COAUTOR: FLAVIUS DA LUZ E GORGONIO

COAUTOR: JOAO SANTIAGO REIS

COAUTOR: KARLIANE MEDEIROS OVIDIO VALE

COAUTOR: FELIPE SOUZA BENÍCIO DA SILVA

ORIENTADOR: REBECCA LUNA LUCENA

TÍTULO: Modelagem ambiental na região Nordeste do Brasil baseada em métodos de inteligência artificial

Resumo

Este trabalho apresenta uma modelagem ambiental aplicada à região Nordeste do Brasil, fundamentada em dados meteorológicos e métodos de interpolação espacial. Foram utilizados registros do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) referentes ao ano de 2023, complementados por informações do Google Earth Engine (GEE), abrangendo variáveis como temperatura, precipitação e umidade relativa do ar. Após o pré-processamento e padronização dos dados, aplicou-se o método de interpolação por Ponderação do Inverso da Distância (IDW), possibilitando a geração de mapas temáticos e a análise da variabilidade espacial das variáveis climáticas. Os resultados evidenciaram padrões consistentes: maiores índices de precipitação e umidade em áreas litorâneas e no Maranhão, enquanto o interior semiárido apresentou temperaturas mais elevadas e baixos índices de umidade. Apesar de limitações relacionadas a falhas em sensores e dados faltantes, o estudo demonstrou o potencial das geotecnologias para caracterizar a climatologia regional. Como perspectiva futura, pretende-se incorporar técnicas de Machine Learning e Inteligência Artificial, ampliando a precisão das estimativas em áreas desprovidas de monitoramento meteorológico.

Palavras-chave: Climatologia regional; Nordeste do Brasil; Inteligência Artificial

TITLE: Environmental modeling in the Northeast region of Brazil based on artificial intelligence methods

Abstract

This study presents an environmental modeling approach applied to the Northeast region of Brazil, based on meteorological data and spatial interpolation methods. Meteorological records from the National Institute of Meteorology (INMET) for the year 2023 were combined with information extracted from Google Earth Engine (GEE), including variables such as temperature, precipitation, and relative humidity. After data preprocessing and standardization, the Inverse Distance Weighting (IDW) interpolation method was applied, enabling the generation of thematic maps and the analysis of the spatial variability of climatic variables. The results highlighted consistent patterns: higher precipitation and humidity levels in coastal areas and Maranhão, while the semi-arid inland region showed higher temperatures and lower humidity levels. Despite limitations related to sensor failures and missing data, the study demonstrated the potential of geotechnologies for characterizing regional climatology. As a future perspective, the research aims to incorporate Machine Learning and Artificial Intelligence techniques to improve prediction accuracy in areas lacking adequate meteorological monitoring.

Keywords: Regional climatology; Northeast Brazil; Artificial Intelligence

Introdução

O Sol é a principal fonte de energia do planeta, emitindo radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda, propagando-se no vácuo à velocidade da luz. Essa energia possibilita processos fundamentais, como a evaporação da água, que alimenta o ciclo hidrológico e sustenta a dinâmica climática global. Parte dessa energia que chega à superfície terrestre é denominada insolação, ou seja, a quantidade de energia solar recebida por unidade de área e tempo em um determinado local. A insolação representa as horas de brilho solar efetivamente incidentes sobre a superfície, podendo ocorrer de forma direta, quando a radiação atravessa a atmosfera sem grandes interferências, ou difusa, quando é espalhada ou refletida antes de atingir o solo.

A quantidade de insolação varia segundo fatores como a latitude, a hora do dia, a estação do ano e as condições atmosféricas, sobretudo a presença de nuvens, que reduzem a penetração da radiação. Em regiões tropicais e intertropicais, localizadas entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, há maior incidência solar ao longo do ano, resultando em temperaturas elevadas e pequenas variações térmicas sazonais. Essa configuração se deve à inclinação do eixo terrestre e ao movimento de translação, que desloca a zona de maior concentração de raios solares entre essas latitudes. Embora os conceitos de insolação e radiação solar frequentemente se confundam, são distintos: a radiação corresponde à energia emitida pelo Sol em ondas eletromagnéticas, enquanto a insolação refere-se apenas à parcela que atravessa o sistema superfície-atmosfera e efetivamente atinge o solo. A atmosfera, longe de ser inerte, interage com a radiação, absorvendo, refletindo e difundindo parte da energia, de modo que apenas uma fração chega à superfície terrestre, onde promove o aquecimento e regula o balanço térmico diário essencial à vida.

Na região Nordeste do Brasil, as características geográficas e de latitude propiciam elevada disponibilidade de energia solar. O Sol culmina zenitalmente duas vezes ao ano, fazendo com que as variações térmicas sejam pouco acentuadas e as temperaturas se mantenham elevadas. Nessa área, as quatro estações do ano não são bem definidas, e predominam regimes térmicos marcados pelo calor intenso. Estudos climáticos apontam

que, diante do aquecimento global, a região tende a sofrer ainda mais com o aumento das temperaturas médias, influenciando diretamente a variabilidade e o regime das precipitações. Essa tendência está em consonância com relatórios internacionais, como os do IPCC, que indicam mudanças significativas nos padrões climáticos mundiais. A questão da aridez natural, já consolidada no semiárido nordestino, amplia os desafios regionais. Grande parte do território se insere no polígono das secas, e, portanto, compreender as relações entre insolação, radiação, temperatura e precipitação torna-se fundamental. Alterações climáticas podem intensificar períodos de estiagem, reduzir a disponibilidade hídrica e comprometer a qualidade de vida das populações locais. Diante desse cenário, a identificação de padrões espaciais e temporais das variáveis climáticas é estratégica. Entretanto, a escassez de instrumentos de medição em diversas localidades dificulta a caracterização detalhada das condições atmosféricas. Nesse contexto, as geotecnologias, associadas a técnicas de análise geoestatística, emergem como ferramentas essenciais. Elas permitem estimar valores em áreas sem monitoramento direto, a partir da interpolação de dados disponíveis e da modelagem espacial de variáveis meteorológicas.

Assim, o objetivo desta pesquisa é aplicar técnicas de modelagem e métodos geoestatísticos para mapear e analisar as condições térmicas da região Nordeste do Brasil, considerando o quantitativo e a distribuição espacial das variáveis. A utilização dessas metodologias contribui para superar a limitação de dados observacionais e fornecer informações mais precisas sobre a dinâmica climática regional.

Metodologia

A metodologia adotada neste estudo foi estruturada em um fluxo composto por três grandes etapas interdependentes: (1) coleta e organização dos dados meteorológicos, (2) pré-processamento e filtragem dos registros, (3) aplicação da técnica de interpolação espacial e geração de mapas temáticos. Todas essas etapas foram desenvolvidas com foco na região Nordeste do Brasil, tendo como recorte temporal o ano de 2023, de forma a garantir consistência, atualidade e aplicabilidade dos resultados. O processo metodológico encontra-se resumido na Figura 1 do artigo original, mas será aqui descrito em maior profundidade.

2.1. Coleta de Dados

A coleta de dados foi realizada em duas frentes complementares: (i) aquisição de informações meteorológicas horárias disponibilizadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e (ii) extração de variáveis auxiliares via Google Earth Engine (GEE), possibilitando maior detalhamento espacial da região de estudo.

Os registros obtidos junto ao INMET contemplaram o período de janeiro a dezembro de 2023, abrangendo estações meteorológicas distribuídas pelos nove estados do Nordeste brasileiro: Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Paraíba, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte e Sergipe. No total, foram identificadas 142 planilhas brutas, cada uma correspondendo a uma estação, contendo informações como identificação da unidade, coordenadas geográficas, altitude e séries temporais de variáveis meteorológicas

(temperatura do ar, precipitação acumulada, umidade relativa, pressão atmosférica, radiação solar, entre outras).

Esses dados constituíram a base histórica do estudo e foram escolhidos devido à credibilidade e padronização das medições realizadas pelo INMET, permitindo robustez analítica e comparabilidade regional. Complementarmente, utilizou-se o Google Earth Engine (GEE) para a extração de dados geoespaciais de apoio, tais como centroides municipais, altitudes médias e cálculo das distâncias de cada ponto em relação ao litoral leste e norte da região. Essa etapa foi fundamental, pois a proximidade com o oceano exerce influência direta sobre a variabilidade térmica, uma vez que massas de ar úmido oriundas do Atlântico regulam a amplitude das temperaturas em áreas costeiras.

2.2. Pré-processamento dos Dados

Após a coleta, os dados passaram por uma etapa rigorosa de limpeza, padronização e filtragem para reduzir inconsistências e eliminar lacunas que pudessem comprometer a qualidade da análise. Primeiramente, foram removidas as estações sem registros válidos, restando 137 unidades. Em seguida, aplicou-se um critério de exclusão baseado na completude: somente estações com até 30% de registros ausentes foram mantidas. Assim, obteve-se um conjunto consolidado com 105 estações, distribuídas de forma relativamente homogênea pelo Nordeste.

Além da filtragem, foram calculadas estatísticas descritivas (médias, máximos e mínimos) para cada estação, uniformizando as variáveis utilizadas. Também foram incorporadas variáveis derivadas, como a distância de cada ponto em relação ao litoral, permitindo enriquecer o modelo de interpolação com parâmetros geográficos relevantes.

No caso dos municípios, a partir do GEE foi extraído o ponto central (centroide) de cada unidade administrativa, com as respectivas coordenadas e altitude. Para esses pontos, também foram calculadas as distâncias em relação às faixas litorâneas, formando a base que seria posteriormente utilizada na etapa de predição espacial.

2.3. Ambiente Computacional

Todas as etapas de processamento e análise foram conduzidas no Google Colab, ambiente que oferece alta capacidade de computação em nuvem e integração direta com ferramentas do ecossistema Google. Entre as principais vantagens destacam-se:

Suporte ao manuseio de grandes volumes de dados sem sobrecarga de máquinas locais;

Integração automática com o Google Drive, facilitando armazenamento, atualização e organização das planilhas meteorológicas;

Compatibilidade com bibliotecas Python voltadas à análise estatística e geoespacial (pandas, numpy, geopandas, matplotlib, entre outras);

Comunicação direta com a API do Google Earth Engine, otimizando a extração de variáveis espaciais e o pré-processamento das informações.

Esse ambiente permitiu eficiência e replicabilidade, garantindo que todas as etapas pudessem ser reproduzidas de forma transparente em futuras aplicações.

2.4. Interpolação Espacial e Geração dos Mapas

A etapa final da metodologia consistiu na aplicação do método de Interpolação por Ponderação do Inverso da Distância (IDW – Inverse Distance Weighting), implementado no software QGIS. Essa técnica foi escolhida por sua ampla utilização em estudos ambientais e geográficos, aliando simplicidade, interpretabilidade e eficiência computacional.

O IDW estima valores em pontos não amostrados a partir da influência dos pontos conhecidos mais próximos, de modo que a contribuição de uma estação decresce com o aumento da distância. Assim, locais próximos a estações meteorológicas exercem maior peso sobre a estimativa do valor interpolado.

Cada variável meteorológica (temperatura média do ar, umidade relativa e precipitação acumulada) foi processada separadamente, resultando na construção de três mapas temáticos. Esses produtos cartográficos permitiram identificar padrões espaciais das variáveis climáticas e avaliar contrastes entre áreas costeiras e o interior semiárido.

Apesar da qualidade do processamento, foram detectados valores anômalos decorrentes de falhas em sensores automáticos, principalmente em variáveis de precipitação e umidade. Esses casos foram mantidos como parte da discussão das limitações metodológicas, uma vez que representam um desafio recorrente na climatologia observacional.

Resultados e Discussões

Com base na planilha construída a partir dos dados horários das estações meteorológicas, foram gerados três mapas temáticos que representam a distribuição espacial da precipitação, da temperatura média do ar e da umidade relativa no Nordeste brasileiro. A elaboração dos mapas foi realizada no software QGIS, por meio do método de interpolação IDW (Inverse Distance Weighted). Essa abordagem permitiu visualizar com maior clareza as variações espaciais das variáveis climáticas, fundamentais para a compreensão das condições ambientais da região. No total, 105 estações foram inicialmente selecionadas para a análise; entretanto, a quantidade efetivamente utilizada em cada mapa variou devido à exclusão de registros inconsistentes, como será detalhado em relação a cada variável.

3.1 Precipitação

O mapa de precipitação, presente na Figura 2, foi gerado a partir de 49 estações, número inferior ao total inicialmente selecionado (105), em razão da ocorrência de valores muito alterados devido ao mau funcionamento dos sensores automáticos presentes em algumas estações, o que levou à exclusão desses registros da análise.

O resultado revela um padrão heterogêneo na distribuição da chuva no Nordeste. Observa-se que as maiores médias de precipitação se concentram nas áreas litorâneas e na porção mais ocidental da região, especialmente no Maranhão e partes do Piauí e da Bahia. Essas áreas são influenciadas por sistemas meteorológicos que trazem umidade do Atlântico, como as frentes frias e a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que atuam em diferentes épocas do ano, mas contribuem significativamente para os totais anuais. Em contrapartida, as menores médias de precipitação são evidentes no semiárido nordestino, caracterizado por extensas áreas com baixos volumes de chuva, como o sertão de Pernambuco, Ceará e Paraíba.

Essa distribuição reflete a influência da topografia, da distância do oceano e da atuação de massas de ar seco, que inibem a formação de nuvens e, consequentemente, a ocorrência de chuvas.

3.2 Temperatura

A análise do mapa de temperatura, apresentado na Figura 3, resultante de dados de 105 estações, demonstra uma clara gradação espacial das médias de temperatura no Nordeste. As temperaturas mais elevadas são observadas no interior da região, em áreas como o centro-sul do Piauí, oeste da Bahia e o sertão de Pernambuco e Ceará. Essa característica é esperada, dada a maior continentalidade dessas áreas e a menor influência de sistemas de resfriamento. As áreas costeiras, por sua vez, apresentam temperaturas médias ligeiramente mais amenas, influenciadas pela brisa marítima e pela maior umidade do ar. Há uma transição gradual das temperaturas, indicando que o interior árido e semiárido do Nordeste é consistentemente mais quente em comparação com as zonas litorâneas e as áreas de maior altitude, que podem apresentar um leve decréscimo na temperatura.

3.3 Umidade Relativa do Ar

O mapa de umidade relativa média do ar, mostrado na Figura 4, foi gerado a partir de 102 estações, uma vez que algumas precisaram ser desconsideradas devido à ocorrência de valores incoerentes resultantes de falhas nos sensores automáticos.

Os resultados evidenciam um padrão espacial que se correlaciona de forma inversa com o mapa de temperatura e diretamente com o de precipitação. As maiores médias de umidade são encontradas nas regiões costeiras e em áreas de maior pluviosidade, como o litoral do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco, e também em porções do Maranhão e Bahia com maior regime pluviométrico. Nesses locais, a proximidade com o oceano e a maior disponibilidade hídrica contribuem para a manutenção de níveis elevados de umidade no ar.

Em contraste, as menores médias de umidade relativa são predominantemente observadas no interior do Nordeste, especialmente no semiárido. Essa baixa umidade é um reflexo das altas temperaturas, da escassez de precipitação e da predominância de massas de ar seco, que promovem a evapotranspiração e reduzem a umidade atmosférica, reforçando as condições de aridez da região.

O presente projeto evidenciou a relevância do uso de dados meteorológicos e de técnicas de interpolação espacial para a compreensão da climatologia na região Nordeste do Brasil. A partir da coleta, tratamento e análise de dados disponibilizados pelo INMET, foi possível construir uma base consolidada que permitiu a geração de mapas temáticos de temperatura, umidade e precipitação. Apesar das limitações relacionadas a dados faltantes e inconsistências nos sensores, o estudo demonstrou o potencial do uso de metodologias de geoprocessamento aplicadas à análise climática regional.

Os resultados obtidos representam não apenas uma contribuição direta para o entendimento das condições climáticas atuais, mas também estabelecem uma base sólida que poderá subsidiar futuras pesquisas acadêmicas e aplicações práticas, como o planejamento agrícola, a gestão de recursos hídricos e a formulação de políticas públicas relacionadas ao meio ambiente.

No que se refere às perspectivas futuras, pretende-se avançar para a utilização de técnicas de Inteligência Artificial, com ênfase no Aprendizado de Máquina (Machine Learning), especialmente por meio da aplicação de métodos de regressão e modelos preditivos. Essas ferramentas possibilitarão estimar valores em áreas remotas da região Nordeste que ainda não dispõem de cobertura adequada de monitoramento meteorológico. Além disso, serão incorporadas novas variáveis, como radiação solar e direção dos ventos, de forma a enriquecer a base de dados e aprimorar a precisão dos modelos de treinamento, garantindo resultados de predição cada vez mais consistentes e alinhados às expectativas.

Assim, este projeto se coloca como um ponto de partida para estudos mais complexos, abrindo caminho para análises climáticas mais precisas, abrangentes e inovadoras, com potencial de gerar materiais valiosos para a comunidade científica e para a sociedade em geral.

Conclusão

O presente projeto evidenciou a relevância do uso de dados meteorológicos e de técnicas de interpolação espacial para a compreensão da climatologia na região Nordeste do Brasil. A partir da coleta, tratamento e análise de dados disponibilizados pelo INMET, foi possível construir uma base consolidada que permitiu a geração de mapas temáticos de temperatura, umidade e precipitação. Apesar das limitações relacionadas a dados faltantes e inconsistências nos sensores, o estudo demonstrou o potencial do uso de metodologias de geoprocessamento aplicadas à análise climática regional.

Os resultados obtidos representam não apenas uma contribuição direta para o entendimento das condições climáticas atuais, mas também estabelecem uma base

sólida que poderá subsidiar futuras pesquisas acadêmicas e aplicações práticas, como o planejamento agrícola, a gestão de recursos hídricos e a formulação de políticas públicas relacionadas ao meio ambiente.

No que se refere às perspectivas futuras, pretende-se avançar para a utilização de técnicas de Inteligência Artificial, com ênfase no Aprendizado de Máquina (Machine Learning), especialmente por meio da aplicação de métodos de regressão e modelos preditivos. Essas ferramentas possibilitarão estimar valores em áreas remotas da região Nordeste que ainda não dispõem de cobertura adequada de monitoramento meteorológico. Além disso, serão incorporadas novas variáveis, como radiação solar e direção dos ventos, de forma a enriquecer a base de dados e aprimorar a precisão dos modelos de treinamento, garantindo resultados de predição cada vez mais consistentes e alinhados às expectativas.

Assim, este projeto se coloca como um ponto de partida para estudos mais complexos, abrindo caminho para análises climáticas mais precisas, abrangentes e inovadoras, com potencial de gerar materiais valiosos para a comunidade científica e para a sociedade em geral.

Referências

Assireu, A., Fisch, G., Carvalho, V. S., Pimenta, F., de Freitas, R. M., Saavedra, O. R., Neto, F. L., Júnior, A. R., Oliveira, D. Q., Lopes, D. C. P., de Lima, S. L., Marcondes,

L. G., and Rodrigues, W. K. (2024). Sea breeze-driven effects on wind down-ramps: Their implications for wind farms along the north-east coast of Brazil. *Energy*.

Ayoade, J. O. (2012). *Introdução à climatologia para os trópicos*. Bertrand Brasil, Rio de Janeiro.

Cardoso, J. M., Silva, A. P., Oliveira, F. R., and Lima, C. R. (2020). Aplicação de técnicas de interpolação espacial para variáveis ambientais. *Engenharia Agrícola e Ambiental*, 24(3):185–194.

Cavalcanti, I. F. A., Ferreira, N. J., Silva, M. G. A. J., and Dias, M. A. F. d. S. (2009).

Tempo e clima no Brasil. Oficina de Textos, São Paulo.

Ferreira, A. G. (2006). *Meteorologia Prática*. Oficina de Textos, São Paulo, 1 edition.

Ferreira, A. L., Lima, J. P., and Andrade, R. O. (2023). Integração de dados meteorológicos e espectrais em geoprocessamento aplicado. Relatório técnico, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos.

Grimm, A. M. (1999). Controles da temperatura. <https://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap3/cap3-5.html>. Notas de aula.

Guimarães, S. O. et al. (2016). Projeções de mudanças climáticas sobre o nordeste brasileiro dos modelos do cmip5 e do cordex. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 31(3):337–365.

IPCC (2021). *Mudança do Clima 2021: A base científica*. IPCC/WMO/UNEP. Tradução: Mariane Arantes Rocha de Oliveira.

Marengo, J. A. et al. (2011). Recursos hídricos em regiões áridas e semiáridas. Instituto Nacional do Semiárido, Campina Grande - PB.

Mendonça, F. and Danni-Oliveira, I. M. (2007). *Climatologia: noções básicas e climas do Brasil*. Oficina de Textos, São Paulo.

Monteiro, F., Ferreira, A. M., and Lucena, R. L. (2025). Analyzing the inter-annual variability of rainfall in the brazilian semi-arid region. *Acta Scientiarum. Technology* (Online), 47:1–14.

Santos, P. R., Almeida, T. C., and Nascimento, R. F. (2022). Técnicas de espacialização de chuvas no brasil: comparação entre métodos determinísticos e geostatísticos. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 37(2):245–260.

Silva, A. D. G. d. (2025). Mapeamento de uso da terra e cobertura vegetal do bioma caatinga do rio grande do norte: estratégia baseada em aprendizado de máquina e computação em nuvem.

Silva, M. A., Ferreira, D. L., and Costa, J. P. (2022). Avaliação da interpolação espacial da precipitação mensal por idw e krigagem. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 15(4):1345–1359.

SUDENE (2017). Nova delimitação do semiárido (2017). <http://antigo.sudene.gov.br/delimitacao-do-semiarido>.

Anexos



Descrição das etapas da metodologia



Mapa da distribuição espacial da precipitação no Nordeste brasileiro



Mapa da distribuição espacial da umidade relativa do ar média no Nordeste brasileiro



Mapa da distribuição espacial da temperatura do ar média no Nordeste brasileiro



Exemplo da distribuição das informações das estações meteorológicas.



Exemplo da distribuição dos registros horários das estações meteorológicas (10 primeiras linhas; 4 primeiras colunas).



Exemplo da distribuição dos dados da nova tabela após todo o pré-processamento (10 primeiras linhas; 4 primeiras colunas).



Exemplo da distribuição dos dados originais utilizados para treinamento (10 primeiras linhas; 4 primeiras colunas).



Exemplo da distribuição dos dados de predição (10 primeiras linhas; 4 primeiras colunas).

CÓDIGO: ET1779

AUTOR: ESTHER MARIA DA SILVEIRA WANDERLEY

ORIENTADOR: SILVIA MARIA DINIZ MONTEIRO MAIA

TÍTULO: Desenvolvimento e Análise Experimental de Algoritmos Evolucionários e Meta-heurísticas Híbridas para o Problema do Caixeiro Viajante Quadrático

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a avaliação de um algoritmo memético híbrido com busca tabu para o Problema do Caixeiro Viajante Quadrático (PCVQ), visando analisar sua eficiência e eficácia em comparação com outros métodos. A pesquisa é continuidade de estudos anteriores que exploraram abordagens exatas, heurísticas, meta-heurísticas, algoritmos genéticos e meméticos. O algoritmo proposto combina busca tabu com operadores evolutivos de um algoritmo memético, buscando melhorar a qualidade das soluções e reduzir o tempo de execução. Para avaliação, foram utilizados casos de teste padronizados, permitindo comparações justas com algoritmos previamente implementados, incluindo busca tabu pura, algoritmos genéticos, meméticos e heurísticas gulosas.

Palavras-chave: Caixeiro Viajante Quadrático. Algoritmo memético. Busca tabu.

TITLE: Implementation and Evaluation of a Hybrid Memetic Algorithm with Tabu Search for the Quadratic Traveling Salesman Problem

Abstract

This study presents the development and evaluation of a hybrid memetic algorithm incorporating tabu search for the Quadratic Traveling Salesman Problem (QTSP), aiming to analyze its efficiency and effectiveness compared to existing methods. This research continues previous work exploring exact, heuristic, metaheuristic, genetic, and memetic approaches. The proposed algorithm combines tabu search with evolutionary operators from a memetic algorithm to enhance solution quality while maintaining competitive computational time. Standardized test cases were employed to allow fair comparisons with previously implemented algorithms, including pure tabu search, genetic algorithms, memetic algorithms, and greedy heuristics.

Keywords: Quadratic Travelling Salesman. Memetic algorithm. Tabu Search.

Introdução

O Problema do Caixeiro Viajante Quadrático (PCVQ) representa uma generalização do Problema do Caixeiro Viajante (PCV) em que o custo total da rota depende não apenas das distâncias individuais entre cidades, mas também das interações quadráticas entre pares de arestas consecutivas. Esse problema é de extrema relevância em otimização combinatória e bioinformática, sendo utilizado, por exemplo, na modelagem de sequências de DNA por permutações de Markov, caracterizando colaboração na ODS 3. Do mesmo jeito, também auxilia no planejamento de infraestrutura, levando em consideração o próprio problema que visamos resolver, contribuindo para a ODS 9. Pesquisas anteriores aplicaram abordagens exatas, heurísticas e meta-heurísticas, incluindo algoritmos genéticos, meméticos e busca tabu, obtendo resultados variados em termos de tempo de execução e qualidade das soluções. A eficiência de algoritmos combinatórios depende de estratégias capazes de explorar amplamente o espaço de soluções sem comprometer o desempenho computacional. Nesse contexto, métodos híbridos têm se mostrado promissores ao combinar forças complementares de diferentes técnicas. Este trabalho foca na implementação de um algoritmo memético híbrido que incorpora busca tabu, aproveitando a exploração sistemática da vizinhança proporcionada pela busca tabu e a capacidade evolutiva de operadores meméticos. O objetivo central é avaliar se essa hibridização melhora a qualidade das soluções e o tempo de execução em comparação com algoritmos já testados na literatura, incluindo busca tabu pura, algoritmos genéticos, meméticos e heurísticas gulosas. Esta hibridização, em particular, foi escolhida por se esperar a combinação dos pontos fortes da busca tabu e dos algoritmos meméticos. A busca tabu, por natureza, converge rapidamente e tem excelente refinamento, mas fica presa em locais ótimos. Enquanto isso, algoritmos meméticos têm uma exploração mais abrangente e flexível, mas demoram mais do que algoritmos de busca tabu. Ao juntar ambas, a expectativa é de que a melhor exploração do memético fortaleça a diversidade da busca tabu e que a velocidade da busca tabu acelere a execução do memético, obtendo soluções melhores em menor tempo. Os resultados esperados visam fornecer evidências sobre a eficácia de abordagens híbridas no PCVQ, contribuindo para a pesquisa em otimização combinatória e aplicações em bioinformática, bem como oferecer insights sobre o desenvolvimento de algoritmos robustos para problemas combinatórios complexos.

Metodologia

O desenvolvimento do algoritmo memético híbrido com busca tabu foi fundamentado em referências consolidadas da literatura de otimização combinatória. A partir dessa revisão, selecionaram-se operadores evolutivos típicos de algoritmos meméticos e mecanismos de intensificação baseados em busca tabu, compondo a versão híbrida proposta. O algoritmo inicia com a geração aleatória de uma população de soluções, que evolui por meio de operadores genéticos de recombinação e mutação. Em seguida, cada indivíduo é submetido a um processo de refinamento local conduzido pela busca tabu, limitado por parâmetros de intensificação e diversificação ajustados a partir de testes preliminares. Essa integração buscou equilibrar a exploração do espaço de soluções (via operadores meméticos) com a intensificação local (via busca tabu). Para representar as rotas e calcular os custos quadráticos de forma eficiente, foram empregadas estruturas de dados otimizadas em C++17. Cada instância foi executada 30 vezes de forma independente, registrando-se estatísticas descritivas tanto para os custos quanto para os tempos de execução (valores mínimo, máximo, médio, mediano e desvio padrão).

Todos os experimentos foram realizados no mesmo ambiente computacional, descrito a seguir: • Modelo: Samsung 550XCJ / 550XCR • Processador: Intel(R) Core(TM) i3-10110U, 2.59 GHz • Memória RAM: 2 × 4 GB DDR4 1333 MHz • Armazenamento: SSD 256 GB • Placa gráfica: Intel(R) UHD Graphics (integrada) Os principais parâmetros utilizados no algoritmo foram: • Tamanho da população: 100 • N° máximo de avaliações: 50.000 • Taxa de crossover: 0,9 • Taxa de mutação: 0,1 • Tabu tenure máximo: 10 Os resultados foram analisados estatisticamente para caracterizar o comportamento do algoritmo e identificar tendências de desempenho. A comparação detalhada de eficiência em termos de tempo com outros métodos foi deixada como trabalho futuro, visto que exigiria a execução de todos os algoritmos em um mesmo hardware para assegurar condições equivalentes.

Resultados e Discussões

Os experimentos realizados permitiram avaliar o desempenho do algoritmo memético híbrido com busca tabu (TSM) em 15 instâncias do Problema do Caixeiro Viajante Quadrático. Para cada instância foram executadas 30 rodadas independentes, registrando-se o custo da melhor solução encontrada e o tempo de execução correspondente. A Tabela 1 apresenta estatísticas descritivas dos custos (valor mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão) e para o tempo de execução. De maneira geral, os resultados mostram que o algoritmo foi capaz de produzir soluções viáveis em todas as instâncias testadas. A dispersão dos resultados entre diferentes execuções foi moderada, sugerindo que o algoritmo é consistente, mas pouco eficaz em termos de aproximação de soluções de melhor qualidade. Em relação ao tempo de execução, verificou-se que o TSM demanda recursos computacionais significativamente maiores do que o observado em meta-heurísticas mais simples, o que limita sua aplicabilidade em cenários de grande escala. Por essa razão, uma comparação direta de eficiência em termos de tempo com outros métodos foi deixada para trabalhos futuros, visto que seria necessário executar todos os algoritmos em um mesmo ambiente computacional para assegurar equidade. Esses resultados indicam que, embora a combinação de busca tabu e operadores meméticos seja conceitualmente promissora, a versão aqui implementada não obteve ganhos práticos em termos de qualidade da solução. Esse comportamento pode estar relacionado à configuração dos parâmetros, ao mecanismo de integração entre as duas estratégias ou à própria natureza do PCVQ, que pode não se beneficiar dessa hibridização específica. Apesar das limitações, o estudo evidencia a importância de explorar abordagens híbridas em problemas combinatórios complexos. Em particular, o PCVQ apresenta aplicações em bioinformática, como na modelagem de sequências de DNA via permutações de Markov, nas quais métodos exatos tornam-se inviáveis. Nesse contexto, a análise realizada fornece subsídios para investigações futuras que busquem parametrizações alternativas, combinações de outras meta-heurísticas e mecanismos mais eficazes de integração entre exploração e intensificação.

Conclusão

Este estudo apresentou a implementação e a avaliação de um algoritmo memético híbrido com busca tabu aplicado ao Problema do Caixeiro Viajante Quadrático (PCVQ).

Os experimentos realizados em 15 instâncias mostraram que o algoritmo foi capaz de gerar soluções viáveis de forma consistente, ainda que a qualidade obtida tenha ficado aquém do esperado para uma abordagem híbrida. Observou-se também que os tempos de execução foram relativamente elevados, o que limita a aplicabilidade prática da proposta em cenários de maior escala. Esses resultados sugerem que a integração entre busca tabu e operadores meméticos, na forma em que foi aqui implementada, não trouxe ganhos efetivos de desempenho. Entre os possíveis fatores estão a configuração dos parâmetros, o mecanismo de cooperação entre as duas estratégias ou mesmo características específicas do PCVQ que dificultam a exploração eficaz do espaço de soluções. Apesar dessas limitações, a pesquisa reforça a relevância do estudo de métodos híbridos em problemas combinatórios complexos, especialmente em aplicações como bioinformática, em que soluções exatas são inviáveis. Como trabalhos futuros, recomenda-se a investigação de outras formas de integração entre meta-heurísticas, a análise de parametrizações alternativas da busca tabu e a realização de experimentos comparativos em ambientes computacionais unificados, de modo a avaliar mais precisamente a eficiência em termos de tempo.

Referências

1. G. Jäger, P. Molitor, “Algorithms and experimental study for the traveling salesman problem of second order”. *Lect. Notes Comput. Sci.* 5165, 211–224 (2008).
2. R. Matai, S. Singh, M. L. Mittal, “Traveling Salesman Problem: an Overview of Applications, Formulations, and Solution Approaches”, In: D. Davendra (Ed.), *Traveling Salesman Problem, Theory and Applications*. InTech, 2010.
3. M. Gendreau, J. Potvin (eds.), “Handbook of Metaheuristics”, Springer, 2010.
4. A. Fischer, C. Helmberg, “The symmetric quadratic traveling salesman problem”. *Mathematical Programming*, 142(1–2), 205–254, 2013.
5. A. Fischer et al., “Exact algorithms and heuristics for the quadratic traveling salesman problem with an application in bioinformatics”. *Discrete Applied Mathematics*, 166, 97–114, 2014.
6. B. Rostami et al., “Lower bounding procedure for the asymmetric quadratic traveling salesman problem”. *Eur. J. Oper. Res.*, 253, 584–592, 2016.
7. R. Stanek et al., “Geometric and LP-based heuristics for the quadratic travelling salesman problem”, arXiv:1803.03681, 2018.
8. A. P. Punnen et al., “A characterization of linearizable instances of the quadratic traveling salesman problem”, arXiv:1708.07217v3, 2018.
9. E. D. Taillard, K. Helsgaun, “POPMUSIC for the travelling salesman problem”. *Eur. J. Oper. Res.*, 272(2), 2019.

Anexos



Tabela 1

CÓDIGO: ET1785

AUTOR: JORDANNA LAYSE BEZERRA COSTA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Estudo do Efeito do Pré-Tratamento Ácido/Peróxido-Alcalino na Biomassa do Sabugo de Milho: Uma Avaliação da Obtenção e Reatividade da Celulose

Resumo

A biomassa lignocelulósica, composta por celulose, hemicelulose e lignina, é uma alternativa eficiente e renovável para as matérias-primas fósseis na indústria química. A biorrefinaria aproveita resíduos agroindustriais, fontes renováveis e abundantes, para produzir polímeros de alto valor agregado e materiais tecnológicos a partir da celulose. Neste estudo, o tratamento combinado ácido/peróxido-alcalino (APA), seguido de branqueamento, foi empregado para obter celulose a partir do sabugo de milho, denominada neste trabalho de SM Cel (celulose do sabugo de milho). As amostras de celuloses foram então caracterizadas por FTIR e DRX, para verificar a eficiência do tratamento. Os rendimentos mássicos obtidos foram de 89,1% para as celuloses e estão de acordo com os relatados na literatura especializada, para essa biomassa. A análise por FTIR confirmou a deslignificação e a obtenção de celulose, evidenciada principalmente pelo aparecimento da banda referente à ligação β 1,4-glicosídica (C-O-C) e pelo desaparecimento das bandas associadas à lignina e hemicelulose. No DRX, os picos refratados em 15,55°, 16,88° e 22,4°, característicos de padrões de celulose, e a baixa intensidade desses picos confirmaram a amorficidade do material. Esses resultados confirmam a eficiência do pré-tratamento APA na deslignificação da biomassa e na obtenção de celulose de alta reatividade.

Palavras-chave: Celulose. Biorrefinaria. Resíduos agroindustriais. Sabugo de milho.

TITLE: Study of the Effect of Acid/Alkaline-Peroxide Pretreatment on Corn Cob Biomass: An Evaluation of Cellulose Recovery and Reactivity

Abstract

Lignocellulosic biomass, composed of cellulose, hemicellulose, and lignin, is an efficient and renewable alternative to fossil raw materials in the chemical industry. Biorefineries make use of agro-industrial residues, renewable and abundant sources, to

produce high-value-added polymers and technological materials from cellulose. In this study, a combined acid/alkaline-peroxide (APA) treatment, followed by bleaching, was employed to obtain cellulose from corn cob, herein referred to as SM Cel (corn cob cellulose). The cellulose samples were then characterized by FTIR and XRD to evaluate the efficiency of the treatment. The mass yields obtained were 89.1% for the celluloses, consistent with values reported in the specialized literature for this biomass. FTIR analysis confirmed delignification and cellulose extraction, mainly evidenced by the appearance of the band corresponding to the β -1,4-glycosidic (C–O–C) bond and the disappearance of bands associated with lignin and hemicellulose. In XRD, the diffracted peaks at 15.55° , 16.88° , and 22.4° , characteristic of cellulose patterns, and their low intensity confirmed the amorphous nature of the material. These results confirm the efficiency of the APA pretreatment in biomass delignification and in obtaining highly reactive cellulose.

Keywords: Cellulose. Biorefinery. Agro-industrial waste. Corn cobs.

Introdução

Com o passar do tempo, os produtos químicos tornaram-se indispensáveis para o desenvolvimento da sociedade moderna, o que intensificou a dependência da indústria química por combustíveis fósseis. Em 2019, esse setor foi responsável por ser a terceira maior fonte de emissões globais de dióxido de carbono (Lopez et al., 2023). A redução dessas emissões é um grande desafio para atender às metas estabelecidas pelo Acordo de Paris, exigindo o desenvolvimento de rotas alternativas que substituam as matérias-primas fósseis por recursos renováveis, de forma a viabilizar uma indústria química mais sustentável e neutra em carbono (Governo Federal, 2023). Nesse contexto, a biorrefinaria destaca-se como alternativa promissora, uma vez que se baseia em conceitos semelhantes às refinarias de petróleo, entretanto utiliza a biomassa como matéria-prima. Trata-se de um modelo integrado capaz de produzir combustíveis, energia, polímeros e produtos químicos a partir de fontes renováveis. Diferente das fontes fósseis, a biomassa lignocelulósica é amplamente disponível, de baixo custo, proveniente de resíduos agroindustriais e considerada carbono neutro, já que considera-se o CO_2 liberado em sua conversão correspondente ao fixado previamente pela planta durante o crescimento (Moura et al., 2023). Além disso, o uso desses resíduos minimiza impactos ambientais relacionados ao descarte e agrega valor às cadeias produtivas agrícolas. Exemplos de biomassas empregadas incluem bagaço de cana-de-açúcar, palha e sabugo de milho, bambu e outros resíduos de origem vegetal. A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente por celulose (23%–50%), hemicelulose (12%–29%) e lignina (13%–31%), polímeros estruturais que conferem rigidez e proteção às plantas, como podemos observar na Figura 1. No entanto, sua estrutura altamente complexa e recalcitrante limita a conversão direta em açúcares fermentescíveis ou derivados químicos. Para superar essas limitações, a etapa de pré-tratamento torna-se fundamental, promovendo a remoção parcial de hemicelulose e lignina, além da modificação estrutural da celulose, aumentando sua pureza e reduzindo seu grau de cristalinidade, o que favorece a conversão subsequente (Feleke et al., 2023; Abolore et al., 2024). Entre os três constituintes principais, a celulose é a mais estudada devido à sua abundância, versatilidade e aplicações em diferentes setores tecnológicos. Estruturalmente, a celulose é um polissacarídeo formado por unidades repetidas de β -D-

glicose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas, organizadas em regiões cristalinas altamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas (Abolore et al., 2023). Apesar disso, suas características a tornam estratégica para a produção de materiais avançados, com aplicações que vão desde fibras recicláveis, hidrogéis, aerogéis, dispositivos eletrônicos até a engenharia biomédica e construção civil (He et al., 2023; Sofiah et al., 2023). A celulose apresenta amplo potencial de aplicação em setores estratégicos, destacando-se na produção de biocombustíveis, onde pode ser hidrolisada em açúcares fermentescíveis para a geração de etanol de segunda geração e outros combustíveis avançados, reduzindo a dependência de fontes fósseis (Feleke et al., 2023). O Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com 137 milhões de toneladas na safra 2022/2023, representando 11% da produção global, sendo também o maior exportador do grão (Agroadvance, 2024). Na Figura 2 é mostrado o sabugo de milho in natura. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do pré-tratamento combinado ácido/peróxido alcalino (APA) na produção de celulose de alta reatividade a partir de resíduos de sabugo de milho. A eficiência do processo foi analisada por meio da caracterização estrutural das amostras utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

Metodologia

Todas as metodologias experimentais e analíticas empregadas neste trabalho serão detalhadas ao longo deste tópico, juntamente com os materiais, reagentes e equipamentos utilizados. A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado da metodologia aplicada. Descrição dos métodos Preparação da biomassa O sabugo de milho foi doado por comerciantes da feira livre da Cidade de Natal (RN). A biomassa foi lavada em água corrente e seca na estufa a 100°C por 24h, triturada e, posteriormente, peneirada para obter grãos com tamanhos entre 25 e 50 mesh. As amostras foram maceradas a fim de desfazer os agregados e aumentar a área superficial, antes de cada tratamento. A biomassa in natura, previamente preparada, foi submetida às análises de FTIR e DRX, tanto antes quanto após os tratamentos, combinado ácido/peróxido-alcalino (APA) e o branqueamento, para avaliar a extração da celulose do material. Os rendimentos obtidos com os tratamentos foram calculados por meio da Equação 1: $\text{Rendimento} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$ Equação 1 onde, m_1 é a massa inicial do material a ser tratado, e m_2 é a massa obtida após o tratamento. Tratamento combinado ácido/peróxido-alcalino (APA) + branqueamento Foram utilizados 2,0 g de cada biomassa, inseridos em um balão de fundo redondo de 250 mL, juntamente com 20 mL de solução de H_2SO_4 1,45% (v/v), na proporção fibra:ácido de 1:10 (m/v). O balão foi acoplado a um evaporador rotativo (802 D Fisatom) e imerso em um banho de glicerina vegetal bi-destilada a 105 °C, por 75 minutos, com agitação constante de 60 rpm. Após o pré-tratamento, a amostra foi filtrada com um tecido de algodão, lavada com água corrente até atingir pH 6 e seca em estufa a 75 °C (Moura, 2019). Em seguida, a amostra sólida foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, onde foi adicionada uma solução de H_2O_2 7,5% (v/v) na proporção fibra:solução de 1:20 (m/v), a 80 °C. O pH foi alcalinizado, adicionando gotas de solução de NaOH 4,0% (v/v). Dois tempos reacionais foram testados para comparação, conforme reportado na literatura: 60 minutos (MARTÍNEZ-PATÍÑO et al., 2017) e 180 minutos (CAMPOS, 2017), com agitação manual a cada 10 minutos usando um bastão de vidro (Moura, 2019). Após o processo, a fração sólida remanescente foi lavada até atingir neutralidade com água,

transferida para uma placa de Petri previamente pesada e seca em estufa a 80 °C até a estabilização da massa, para posterior cálculo do rendimento. O processo de branqueamento das amostras pré-tratadas começou com a suspensão de 1 g do sólido em um béquer contendo 40 mL de água destilada (razão 1:40 de massa de polpa para água), agitado a 70 °C para desagregar os aglomerados. Após atingir o equilíbrio térmico, foram adicionados 0,3 mL de ácido acético glacial e 0,3 g de clorito de sódio para remover a lignina residual (Moura, 2019). Após 1 hora, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o sólido lavado com água destilada sob filtração a vácuo, até que o filtrado ficasse incolor e com pH neutro. Logo depois, o sólido ainda úmido foi suspenso em 20 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol/L sob agitação por 90 minutos à temperatura ambiente. Após a extração alcalina, a celulose branqueada foi novamente filtrada e neutralizada com sucessivas lavagens com água destilada, seguidas por uma última lavagem com etanol. O produto final foi seco em estufa a 80 °C até a massa constante. **Materiais Reagentes** A lista de reagentes utilizados neste trabalho está na Tabela 1. **Equipamentos** A lista de equipamentos utilizados neste trabalho está na Tabela 2. **Técnicas de caracterização utilizadas** Caracterizações químicas das biomassas in natura e das celuloses. A eficiência dos tratamentos foi avaliada por difração de raios X (DRX), que é uma técnica de caracterização de materiais não-destrutiva capaz de determinar propriedades estruturais e físicas dos compostos (Unesp, 2023), e que nesse caso determina a cristalinidade e acessibilidade da fração celulósica, especialmente ao calcular os parâmetros de cristalinidade, que mudam conforme a lignocelulose é rompida. Além disso, a espectroscopia de FTIR foi utilizada para identificar as bandas características dos grupos químicos nos principais componentes das biomassas e detectar variações na intensidade dessas bandas, indicando mudanças na composição após os pré-tratamentos. As análises difração de raios X foram obtidos junto ao LABPEMOL/UFRN (Laboratório de Peneiras Moleculares), por meio do equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye, na faixa 2-theta: 5° - 40°, com fenda divergente 0,6 mm e fenda central 1 mm, passo 0,02° e tempo de aquisição: 0,1 s. Os espectros de FTIR foram adquiridos junto a Central Analítica da UFRN, através do aparelho de marca PerkinElmer, modelo Frontier, equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (Quest ATR/Specac), com cristal de diamante, empregando um laser de gás hélio-neon (HeNe), com uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} em modo 16 varreduras, com resolução de 4,0 cm^{-1} .

Resultados e Discussões

Neste tópico, serão apresentados e discutidos os resultados das análises da biomassa in natura em comparação com a celulose extraída. Isso será feito por meio de dados comparativos das mudanças nas bandas de absorção dos espectros de FTIR e dos parâmetros de cristalinidade obtidos pela análise de difração de raios-X. Além disso, será realizada uma comparação da nossa metodologia com outras técnicas reportadas na literatura. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise fundamental, pois fornece diversas informações sobre os grupos funcionais presentes ou ausentes no material em estudo. Na amostra in natura (Figura 4), podemos observar que a região próxima a 3400 cm^{-1} corresponde às vibrações dos grupos hidroxila (-OH), presentes em álcoois, ácidos carboxílicos (lignina) e água

(SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Além disso, foram identificadas bandas referentes a grupos -CH, carbonilas (C=O), aromáticos (C=C) e outros componentes da estrutura da biomassa lignocelulósica, com intensidades variadas no espectro. Isso indica que os materiais lignocelulósicos possuem um perfil de absorção específico nos espectros. Por exemplo, a lignina, que contém anéis aromáticos, apresenta bandas de absorção distintas dos polissacarídeos. A presença ou diminuição dessas bandas de absorção pode ser usada como um indicador da extração da celulose, uma vez que a lignina, que recobre a parede celular da biomassa, precisa ser quebrada para permitir o acesso à celulose. Como a lignina tem uma estrutura recalcitrante, sua quebra sugere que o tratamento foi eficaz em penetrar a parede celular e extrair a celulose desejada. No espectro apresentado na Figura 5, foram observadas diferenças de intensidade em bandas específicas. As bandas em torno de 1550 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , características dos grupos aromáticos da lignina (ligação C=C), perderam intensidade, indicando que a deslignificação da biomassa ocorreu. Esse fenômeno também foi observado por Araújo e colaboradores (2020), onde foi mostrado a redução das bandas por volta 1598 cm^{-1} que são as referente a lignina e hemicelulose, mostrando, assim, a remoção eficiente de componentes não celulósicos pelo pré-tratamento combinado da biomassa do sabugo de milho. As bandas entre 3350 e 2650 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento das ligações O-H e C-H, típicas dos materiais polissacarídicos. As bandas atribuídas à celulose foram identificadas no espectro da celulose extraída (SM Cel) nas regiões de 1630 a 900 cm^{-1} . As bandas em torno de 1420 e 1430 cm^{-1} estão associadas à estrutura cristalina da celulose, enquanto a banda em 897 cm^{-1} é atribuída à região amorfa da celulose. Destaca-se também o aparecimento da banda em 903 cm^{-1} , referente às ligações $\beta 1,4$ -glicosídicas (C-O-C) no espectro da celulose branqueada, o que indica a remoção das camadas de hemicelulose e lignina. Abu-thabit e colaboradores (2020), que obtiveram uma celulose microcristalina a partir de sementes tâmara, obtiveram também bandas características semelhantes às nossas por volta de 895 à 1643 cm^{-1} , então, isso comprova o aparecimento dessas bandas é característico da celulose. O espectro da amostra SM Cel reflete essas mudanças (Moura, 2019). A eficiência dos tratamentos foi avaliada por difração de raios X, que permite determinar a cristalinidade e a acessibilidade da fração celulósica. Isso é feito através dos cálculos dos parâmetros de cristalinidade, que mudam conforme a disrupção da biomassa lignocelulósica. A Figura 6 exibe o difratograma de raios X para a amostra de SM Cel, em que a celulose de baixa intensidade é difratada em um valor de 2θ na faixa de $19,12^\circ$ é caracterizada pela fase amorfa dela. Os picos em $15,55^\circ$, $16,88^\circ$ e $22,4^\circ$ se atribuem aos planos cristalográficos de (1-10), (110), (200) e (004), respectivamente, que são picos característicos tipicamente da estrutura apresentada em celulosos. Segundo Moura (2019), a formação desse material amorfo implica em uma maior reatividade da celulose, para uma posterior utilização em biorrefinaria. Abu-thabit e colaboradores (2020), mostraram que o aparecimento de picos por volta de $16,6^\circ$ e $22,4^\circ$, bem próximos aos que obtivemos, são característicos de celulose cristalina tipo I e correspondem a planos com índices de Miller (110) e (200), também mostrados em nossa celulose. A celulose do sabugo de milho foi extraída com sucesso, e a Figura 7 apresenta uma comparação visual entre a biomassa in natura e a celulose obtida. Em a), observa-se uma tonalidade mais escura, característica da biomassa in natura devido à presença de lignina. Já em b), o aspecto mais claro confirma a deslignificação e a obtenção da celulose. O tratamento ácido/peróxido-alcalino (APA), combinado com o branqueamento, resultou em excelentes rendimentos, conforme demonstrado na Tabela 4 abaixo.

Conclusão

O presente trabalho avaliou a eficiência do pré-tratamento combinado ácido/peróxido alcalino (APA) para a extração de celulose a partir do sabugo de milho, correlacionando evidências espectroscópicas (FTIR), estruturais (DRX), visuais e rendimentos mássicos. Os resultados indicam que o protocolo APA promoveu uma remoção substancial dos componentes não-celulósicos e gerou uma celulose com características compatíveis à literatura para uso em biorrefinaria e materiais de alto valor agregado. Especificamente, a análise por FTIR mostrou redução clara na intensidade das bandas atribuídas à lignina/aromáticos (em torno de 1550–1750 cm^{-1}) e atenuação de sinais relacionados à hemicelulose, concomitante ao aparecimento/fortalecimento das bandas características da celulose (região 1630–900 cm^{-1} ; com destaque para 1420–1430 cm^{-1} — associadas à estrutura cristalina — e 897–903 cm^{-1} — associadas à região amorfa e às ligações Beta - 1,4). Essas alterações confirmam a remoção parcial/efetiva dos componentes que recobrem a parede celular e a exposição da fração celulósica, em acordo com achados reportados na literatura. A mudança de coloração observada nas imagens (Figura 7) fornece evidência visual coerente da deslignificação e do branqueamento obtidos pelo tratamento. A difração de raios X revelou picos típicos da celulose tipo I (picos em 15,6°; 16,9° e 22,4°) juntamente com um halo de baixa intensidade centrado em $\sim 19,12^\circ$ que indica uma fração amorfa relevante na amostra tratada. Essa coexistência de fases cristalina e amorfa sugere que o pré-tratamento reduziu parcialmente a cristalinidade — alteração desejável quando o objetivo é aumentar a reatividade da celulose. Os rendimentos mássicos obtidos (Tabela 4) apontam para um comportamento dependente do tempo do passo alcalino-peróxido: o tratamento com ácido isolado apresentou rendimento de $39,77 \pm 0,22 \%$ (provavelmente refletindo a solubilização de frações solúveis), enquanto a sequência com peróxido alcalino por 60 min após o ácido apresentou o maior rendimento recuperado ($89,10 \pm 0,30 \%$). A extensão do passo peróxido a 180 min reduziu o rendimento para $67,60 \pm 0,50 \%$. Esses dados sugerem que há uma janela operacional ótima do tratamento APA (neste conjunto de condições, ~ 60 min de PA após o ácido) que maximiza a recuperação de material celulósico sem provocar degradação excessiva; tempos mais longos de oxidação/alcalinização podem levar à perda parcial de material por solubilização ou oxidação da própria celulose. O protocolo APA aplicado à biomassa do sabugo de milho mostrou-se eficiente em promover deslignificação e exposição da fração celulósica, com rendimento ótimo observado para o regime “PA 60 min após A” (tratamento ácido seguido de 60 minutos do tratamento peróxido alcalino). Esses resultados justificam investigações complementares (quantitativas e de aplicação) para consolidar o processo como etapa de biorrefinaria e para otimizar sua transposição para escala piloto ou até mesmo a derivatização.

Referências

LOPEZ, Gabriel et al. De fósseis a produtos químicos verdes: caminhos sustentáveis e novas matérias-primas de carbono para a indústria química global. *Energy & Environmental Science*, v. 16, n. 7, p. 2879-2909, 2023. ACORDO DE PARIS. Governo Federal. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das->

nacoes-unidas/acordo-de-paris.html# (Acesso em: 14 ago. 2025). MOURA, Heloise OMA et al. Otimização do método de síntese para carboximetilcelulose (CMC) a partir de resíduos agroalimentares por metodologia de superfície de resposta (RSM) usando algoritmo D-Ótimo. *Industrial Crops and Products*, v. 220, p. 119413, 2024. TIZATTO, Lara Camilla Godoi. Valorização do sabugo de milho residual na obtenção de nanocelulose: uma revisão bibliográfica. 2024. ZOU, Yu et al. The effect of microstructure on mechanical properties of corn cob. *Micron*, v. 146, p. 103070, 2021. ESCAMILLA-GARCÍA, Monserrat et al. Properties and biodegradability of films based on cellulose and cellulose nanocrystals from corn cob in mixture with chitosan. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n. 18, p. 10560, 2022. FELEKE, Kibrom et al. Extraction and characterization of fiber and cellulose from Ethiopian linseed straw: determination of retting period and optimization of multi-step alkaline peroxide process. *Polymers*, v. 15, n. 2, p. 469, 2023. ABOLORE, Rasaq S.; JAISWAL, Swarna; JAISWAL, Amit K. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, v. 7, p. 100396, 2024. EHMAN, Nanci; AREA, Maria Cristina. Bioplastics are revolutionizing the packaging industry. *BioResources*, v. 16, n. 3, p. 4663-4666, 2021. WANG, Xudong et al. Cellulose-based nanomaterials for energy applications. *Small*, v. 13, n. 42, p. 1702240, 2017. ABDELHAMID, Hani Nasser; MATHEW, Aji P. Cellulose-based nanomaterials advance biomedicine: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n. 10, p. 5405, 2022. SONOWAL, Dharitri; WANI, Khalid Mehmood. Comprehensive review of cellulose nanocrystals: preparation, properties, modifications and applications. *Bulletin of the National Research Centre*, v. 49, n. 1, p. 55, 2025. MOURA, Heloise Oliveira Medeiros de Araújo. Investigação do efeito de pré-tratamentos na estrutura de biomassas lignocelulósicas para o isolamento de celuloses de alta reatividade. 2019. Dissertação de Mestrado. Brasil. SHARMA, Hem Kanta; XU, Chunbao; QIN, Wensheng. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, p. 235-251, 2019. SOFIAH, Abd Ghafar Nurhanis et al. Aproveitando a engenhosidade da natureza: Uma exploração abrangente da nanocelulose da produção às aplicações de ponta em engenharia e ciências. *Polímeros*, v. 15, n. 14, p. 3044, 2023. HE, Zi-Jing et al. Valorizando celulose renovável de biomassa lignocelulósica em direção a produtos funcionais. *Journal of Cleaner Production*, v. 414, p. 137708, 2023. ABOLORE, Rasaq S.; JAISWAL, Swarna; JAISWAL, Amit K. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, p. 100396, 2023. MARTINS, Q. S. A. et al. Resíduos da indústria processadora de polpas de frutas: capacidade antioxidante e fatores antinutricionais. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, v. 12, n. 2, p. 591-608, 2019. A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO MILHO PARA O BRASIL. Semnetes NK. Disponível em: <https://sementesnk.com.br/noticias/a-importancia-economica-do-milho-para-o-brasil/#:~:text=Como%20elemento%20fundamental%20da%20agricultura,na%20sustentabilidade%20das%20comunidades%20rurais>. (Acesso em: 15 ago. 2024). BOSCHIERO, Beatriz Nastaro. Quem são e quanto produzem os 5 maiores produtores de milho do mundo? . *Agroadvance*. 2024. Disponível em: <https://agroadvance.com.br/blog-5-maiores-produtores-de-milho-do-mundo/> (Acesso em: 14 ago. 2024) SHINNERS, Kevin J. et al. Single-pass, split-stream of corn grain and straw: Desempenho característico de três configurações de colheitadeira. Em:

Reunião Anual da ASAE de 2006. Sociedade Americana de Engenheiros Agrícolas e Biológicos, 2006. p. 1. HE, Zi-Jing et al. Valorizing renewable cellulose from lignocellulosic biomass toward functional products. *Journal of Cleaner Production*, v. 414, p. 137708, 2023. MARTÍNEZ-PATÍÑO, J. C.; RUIZ, E.; ROMERO, I.; CARA, C.; LÓPEZ-LINARES, J. C.; CASTRO, E. Combined acid/alkaline-peroxide pretreatment of olive tree biomass for bioethanol production. *Bioresource Technology*, 2017, v. 239, p. 326-335. CAMPOS, L. M. A. Novas rotas de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar visando a obtenção de glicose. 2017. 223f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia e Universidade Salvador, Salvador, BA, Brasil, 2017. MARTÍNEZ-PATÍÑO, J. C. et al. Combined acid/alkaline-peroxide pretreatment of olive tree biomass for bioethanol production. *Bioresource Technology*, 2017, v. 239, p. 326-335. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. Unesp. Disponível em: <https://www.iq.unesp.br/#!/lacaque/difracao-de-raios-x/apresentacao/> (Acesso em: 15 ago. 2024). SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7. ed. Danvers: Wiley, 2005. BERNARDES, Giordano Pierozan; DE PRÁ ANDRADE, Matheus; POLETO, Matheus. Effect of alkaline treatment on the thermal stability, degradation kinetics, and thermodynamic parameters of pineapple crown fibres. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 23, p. 64-76, 2023. ARAÚJO, David et al. Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts. *Journal of Cleaner Production*, v. 260, p. 120865, 2020. ABU-THABIT, Nedal Y. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (*Phoenix dactylifera* L.). *International journal of biological macromolecules*, v. 155, p. 730-739, 2020.

Anexos



Figura 1 Representação das biomassas lignocelulósicas



Figura 2 Sabugo de milho in natura



Figura 3 Fluxograma da metodologia do tratamento APA



Tabela 1 - Lista de reagentes



Tabela 2 - Lista de equipamentos



Tabela 3 - Bandas de absorção no espectro de FTIR dos compostos lignocelulósicos



Figura 4 - Espectro da biomassa SM in natura



Figura 5 - Espectro da celulose branqueada SM Cel



Figura 6 - Difratoograma de Raios X para a celulose branqueada SM Cel



Figura 7 - a) SM in natura, b) SM Cel



Tabela 4 - Rendimentos mássico (%mm) dos tratamentos feitos

CÓDIGO: ET1792

AUTOR: JOAO VICTOR CAVALCANTI FAHEINA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: Desenvolvimento de sistemas geopoliméricos a partir de resíduos da indústria do Caulim para aplicação em poços de petróleo

Resumo

A qualidade processo de cimentação de um poço de petróleo é fundamental à segurança e à produtividade. O cimento Portland petrolífero (CPP) é empregado de forma consolidada no âmbito de cimentação de poços de petróleo, porém pode apresentar fragilidades técnicas, como regressão da resistência quando submetido a temperaturas elevadas, e retração de volume. Ademais, a produção do cimento Portland está diretamente relacionada com altas emissões de CO₂, sendo de alta relevância para impactos ambientais. Nessa perspectiva, em meio à necessidade de alternativas ao uso do CPP, surge os sistemas geopoliméricos como possibilidade promissora. Este trabalho propõe o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos para aplicação em poços de petróleo, utilizando como precursor resíduos gerados no beneficiamento do caulim — abundantes na região do Seridó (RN). O objetivo se encontra na análise de um possível percurso mais sustentável para a cimentação de poços. Desse modo, os sistemas geopoliméricos desenvolvidos nesse trabalho indicam potencial para satisfazer os critérios técnicos exigidos pela indústria de óleo e gás, contribuindo, dessa forma, para o uso e destino sustentável de resíduos do beneficiamento do caulim e para o progresso de soluções cimentícias com impacto ambiental reduzido.

Palavras-chave: Geopolímero. Caulim. Resíduo. Cimentação. Petróleo.

TITLE: Development of geopolymer systems from kaolin industry waste for application in oil wells

Abstract

The quality of the oil well cementing process is crucial to safety and productivity. Petroleum Portland cement (PPC) is widely used in oil well cementing, but it can present technical weaknesses, such as strength loss when subjected to high temperatures and volume shrinkage. Furthermore, Portland cement production is directly related to high CO₂ emissions, having significant environmental impacts. Therefore, amid the need for alternatives to PPC, geopolymer systems emerge as a promising option. This work proposes the development of geopolymer systems for application in oil wells, using kaolin processing waste—a source of abundant kaolin in the Seridó region of Rio Grande do Norte—as precursors. The objective is to analyze a possible more sustainable approach for well cementing. Thus, the geopolymer systems developed in this work demonstrate potential for meeting the technical criteria required by the oil and gas industry, thus contributing to the sustainable use and disposal of kaolin processing waste and the advancement of cement solutions with reduced environmental impact.

Keywords: Geopolymer. Kaolin. Residue. Cementation. Oil

Introdução

A longevidade econômica do poço é impactada diretamente pela qualidade do processo de cimentação, no qual um isolamento zonal completo é o principal objetivo dessas operações (Nelson, 2006). O projeto da pasta de cimento possui papel fundamental desde o primeiro momento em que o poço é produzido até ser abandonado, influenciando diretamente na sua produtividade. O cimento portland Petrolífero (CPP) tem sido amplamente utilizado para uma série de propósitos ao longo dos anos, incluindo abandono, isolamento hidráulico e atividades corretivas na área de petróleo (Khalifeh et al., 2018). Entretanto, seu emprego contém algumas fragilidades. Conforme Adjei et al (2022), a indústria de fabricação do cimento tem sido acusada de contribuir de forma considerável com a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, sendo responsável por 5% das emissões globais de CO₂ antropogênicas e 7% do uso de combustíveis industriais (Albitar, 2017).

Os sistemas de base o cimento Portland podem apresentar problemas além do âmbito ambiental, incluindo a falha de revestimento durante a perfuração e fraturamento hidráulico, a regressão da resistência quando submetido a temperaturas elevadas e a contração após a introdução da pasta cimentícia no anel (Zhuang et al., 2016). Nesse sentido, a busca por tecnologias para o desenvolvimento de formulações de pastas de cimento que sejam sustentáveis ambientalmente é essencial (Bernal, 2012).

Nessa perspectiva, os ligantes poliméricos inorgânicos, os geopolímeros, têm mostrado potencial a fim de substituir o cimento Portland em poços de petróleo (Chamssine, 2022). As propriedades mecânicas e a estabilidade físico-química do geopolímero tem atraído atenção da comunidade científica de forma relevante para a temática (Guo, 2010). A alta durabilidade, baixa permeabilidade e menor grau de retração quando relacionado ao CPP são características que põe o geopolímero em destaque (Hanjitsuwan, 2014), propriedades essas fundamentais à cimentação de poços de petróleo. Ademais, a composição de sistemas geopoliméricos possibilita a incorporação

de subprodutos industriais, promovendo uma economia mais sustentável e ambientalmente correta no setor O&G (Khater, 2014). A síntese do geopolímero ocorre por meio da ativação alcalina de uma mistura de fronte de aluminossilicatos e uma solução altamente alcalina, reação química chamada polimerização (Sturm, 2016).

O caulim é um dos principais precursores utilizados para a composição de geopolímeros. Tal material tem sido explorado em larga escala, sendo no Rio Grande do Norte um dos grandes produtores no Brasil. No estado do Rio Grande do Norte, se destaca como exponencial produtora a região do Seridó, tendo diversas plantas de beneficiamento desse material argiloso nas cidades de Parelha, Currais Novos e Jardim do Seridó. No entanto, os rejeitos produzidos pela indústria do caulim são um dos grandes problemas. O grau de eficiência da produção do caulim é extremamente baixa, sendo de apenas 20%, o que evidencia um impacto ambiental causado por esses subprodutos.

O projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos que visem substituir parcialmente o caulim por resíduos de seu beneficiamento para a aplicação em poços de petróleo, a fim de transformar o processo de cimentação mais sustentável ambientalmente.

Metodologia

A metodologia deste estudo foi dividida em três etapas principais: (i) caracterização do precursor sólido; (ii) processamento do resíduo de caulim para obtenção de metacaulim e formulação do geopolímero; e (iii) avaliação das propriedades mecânicas das pastas formuladas. O precursor sólido utilizado foi um resíduo rico em aluminossilicatos, proveniente da indústria de beneficiamento de caulim localizada na região do Seridó (RN). O material foi moído em um moinho de discos e então calcinado para transformação em metacaulim, visando aumentar sua reatividade. A fase alcalina do sistema geopolimérico foi composta por uma solução de hidróxido de sódio e silicato de potássio, utilizada como agente ativador. As proporções entre os componentes foram definidas com base em levantamento bibliográfico e por meio de um planejamento experimental fatorial, com o objetivo de identificar a formulação ótima (Salehi, 2018). A caracterização do precursor incluiu: Distribuição de tamanho de partículas: realizada em analisador a laser (Malvern Panalytical, modelo Mastersizer 3000+Lab); Composição química (FRX): obtida com espectrômetro Bruker CTX-800; Fases minerais (DRX): análise realizada em difratômetro Bruker D8 Advance Eco (CuK α , 40 kV, 25 mA), faixa de 2 θ de 5° a 50°, incremento de 0,025° e tempo de passo de 0,5 s; Morfologia superficial (MEV): obtida em microscópio eletrônico VEGA-4 (Tescan), com detectores SE e BSE e tensão de aceleração entre 10 e 20 KeV.

A síntese das pastas geopoliméricas foi seguida por ensaios tecnológicos para avaliar o desempenho mecânico dos sistemas. A resistência à compressão foi determinada após curas a 70 °C por 24 horas e 7 dias, utilizando máquina de ensaio Shimadzu Autograph AGS 300 kN, com velocidade de carregamento de 71,7 kN/min e software Trapezium X para aquisição de dados.

Resultados e Discussões

A fim de garantir a consistência dos resultados e da discussão, foi realizada a caracterização físico-química do precursor partir de etapas, conforme descrito na Metodologia científica, incluindo a distribuição de tamanho de partículas à laser (granulometria), a fluorescência de raios-X (FRX), a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O precursor empregado na formulação dos sistemas geopoliméricos consistiu em um resíduo industrial originário do beneficiamento do caulim. O objetivo da etapa de calcinação era transformar o material cristalino em um material amorfo (metacaulim). Para que tal processo ocorra de forma mais eficiente, foram realizados testes de temperatura e tempo de forno de acordo com a literatura (Kim,2020). Os melhores resultados de amorfização foi a calcinação do material durante 4h na temperatura de 750°C. Em seguida a essa etapa, houve a caracterização físico-química, mineralógica e morfológica do material.

A análise granulométrica deu-se a partir de difração a laser, indicando uma distribuição de partículas predominantemente de 100 μm com diâmetro médio inferior a 117 μm (figura 1), característica que favorece a reatividade em meios alcalinos. Tal resultado é compatível com partículas do tipo metacaulim, o que evidencia que o tratamento térmico foi eficiente para desorganizar a estrutura original do caulim.

A análise por Fluorescência de raios-X (FRX) revelou a composição disposta na Tabela 1. Esse processo de caracterização indicou que o resíduo calcinado possui composição química extremamente adequada para servir de precursor em geopolímeros, com predominância de SiO_2 e Al_2O_3 e níveis controlados de impurezas (Perná, 2016).

A figura 2 apresenta os difratogramas do rejeito de caulim antes do tratamento (curva vermelha) e após a calcinação (curva azul).

O processo seguinte ocorreu por meio da formação de difratogramas (DRX) que representam o rejeito de caulim antes do tratamento (curva vermelha) e após a calcinação (curva azul), dispostos na figura 2. O difratograma apresenta dois perfis sobrepostos ao longo de 2θ de 5° a 50° . Na curva vermelha (rejeito bruto), destacam-se picos agudos em $\approx 12^\circ$ e 25° que estão associados a caulinita, além de reflexões em $\approx 21^\circ$ e 27° (quartzo). Na curva azul (WK-F-calc2), os picos de caulinita praticamente desaparecem, dando lugar a um início de “hump” amorfo entre 18° e 30° , sinalizando conteúdo de metacaulim amorfo. O pico de quartzo em 27° se manteve, porém com intensidade reduzida, demonstrando a impureza do rejeito.

Em conjunto, o difratograma mostra que, ao passar da curva vermelha para azul, os reflexos cristalinos da caulinita são eliminados, o conteúdo amorfo aumenta (hump entre $18\text{--}30^\circ$) e o pico de quartzo em 27° permanece, mas com intensidade marcadamente atenuada.

A micrografia antes da calcinação mostra partículas lamelares bem definidas, com faces relativamente lisas e arestas nítidas, típicas da estrutura cristalina da caulinita; já a imagem pós-calcinação revela que essas lâminas foram fragmentadas em placas menores, formando agregados mais densos.

Essa transformação morfológica, evidenciada pelo alargamento das superfícies e o surgimento de cavidades finas, amplia significativamente a área de contato do material com a solução ativadora, favorecendo a dissolução alcalina e a subsequente formação da rede geopolimérica.

Após o processo de caracterização, ocorreu o desenvolvimento das pastas geopoliméricas a partir de um planejamento experimental, em que foram combinados quatro fatores (relação metacaulim/escória, proporção $K_2SiO_3/NaOH$, percentual de ativador e teor de água). Foi então planejado 20 formulações para teste (Tabela 2). Os corpos de prova foram moldados em cubos de 50mm e curados a 70°C. em banho atmosférico. Após 24h e 7d de cura, foi realizado o ensaio de resistência à compressão em todas as amostras, permitindo identificar o desempenho global de cada combinação de fatores.

O gráfico de resistência à compressão (RC) às 24h (barras azuis) e aos 7d (barras vermelhas) evidencia claramente a evolução mecânica das 20 formulações testadas, como pode ser visto na figura 4.

Observa-se que apenas um pequeno número de experimentos—especificamente os Exps. 2, 5, 9, 12 e 19—atingiu valores de RC-24h acima de 15MPa, demonstrando cinética de endurecimento acelerada. Já aos sete dias, essas mesmas formulações mantiveram ou elevaram seu desempenho até cerca de 24–30MPa, enquanto a maioria dos outros ensaios apresentaram ganho modesto, permanecendo abaixo de 10MPa. Esse contraste ressalta a importância de combinações ideais de fatores para obter resistência rápida (24h) e robustez final (7d).

A análise integrada dos quatro fatores revela que o melhor desempenho está associado a projetos com teor de água controlado em 30%–40%, percentuais de ativador em torno de 25%–30%, razão $K_2SiO_3/NaOH$ moderada (2,0–2,5) e relação metacaulim/escória intermediária (2,5–3,0). Formulações com água em excesso (> 50 %) ou ativador muito alto/baixo não atingiram RC-24h satisfatória, e escolhas extremas de $K_2SiO_3/NaOH$ e Mk/Slag também prejudicaram a resistência inicial. Assim, o balanço entre esses quatro parâmetros mostrou-se crítico para otimizar tanto a rapidez de cura quanto a performance final, orientando a seleção de composições promissoras para cimentação de poços de petróleo.

Conclusão

Os resultados comprovam que o resíduo de caulim calcinado oferece propriedades ideais para geopolimerização — alta fração amorfa, rica em SiO_2 e Al_2O_3 , e morfologia porosa — e que, por meio de ajuste fatorial de metacaulim/escória, $K_2SiO_3/NaOH$, ativador e água, é possível obter pastas com ganho rápido de rigidez (≥ 15 MPa em 24h) e alta resistência final (≥ 24 MPa em 7d), atendendo aos requisitos da cimentação de poços de petróleo.

Além do desempenho técnico, o uso desses geopolímeros diminui significativamente as emissões de CO₂ ao substituir parcial ou integralmente o cimento Portland e promove o aproveitamento de rejeitos industriais. Assim, a tecnologia desenvolvida se destaca como alternativa sustentável e eficiente para cimentação de poços de petróleo, sugerindo a continuidade de estudos para escala piloto e validação em campo.

Referências

- ADJEL, S.; ELKATATNY, S.; AGGREY, W. N.; ABDELRAOUF, Y. Geopolymer as the future oil-well cement: a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 208, p. 109485, 2022.
- ALBITAR, M.; ALI, M. S. M.; VISINTIN, P.; DRECHSLER, M. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. *Construction and Building Materials*, v. 136, p. 374–385, 2017.
- BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *Construction and Building Materials*, v. 33, p. 99–108, 2012.
- CHAMSSINE, F.; KHALIFEH, M.; SAASEN, A. Effect of Zn²⁺ and K⁺ as retarding agents on rock-based geopolymers for downhole cementing operations. *Journal of Energy Resources Technology*, v. 144, n. 5, p. 053002, 2022.
- GUO, X.; SHI, H.; DICK, W. A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 2, p. 142–147, 2010.
- HANJITSUWAN, S.; HUNPRATUB, S.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high-calcium fly ash geopolymer paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 45, p. 9–14, 2014.
- KHALIFEH, M.; SAASEN, A.; HODNE, H.; GODOY, R.; VRÅLSTAD, T. Geopolymers as an alternative for oil well cementing applications: a review of advantages and concerns. *Journal of Energy Resources Technology*, v. 140, n. 9, p. 092801, 2018.
- KHATER, H. M. Studying the effect of thermal and acid exposure on alkali-activated slag geopolymer. *Advances in Cement Research*, v. 26, n. 1, p. 1–9, 2014.
- KIM, B.; LEE, S. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting. *Journal of the Korean Ceramic Society*, v. 57, p. 368–377, 2020.

NELSON, E. K.; GUILLOT, D. Implications of cementing for well production and performance. In: Well Cementing. 2. ed. Schlumberger, 2006.

PERNÁ, I.; HANZLÍČEK, T. The setting time of a clay-slag geopolymer matrix: the influence of blast-furnace-slag addition and the mixing method. Journal of Cleaner Production, v. 112, p. 1150–1155, 2016.

SALEHI, S.; KHATTAK, M. J.; ALI, N.; EZEAKACHA, C.; SALEH, F. K. Study and use of geopolymer mixtures for oil and gas well cementing applications. Journal of Energy Resources Technology, v. 140, n. 1, p. 012908, 2018.

STURM, P.; GLUTH, G.J.G.; BROUWERS, H.J.H.; KUHNE, H.C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash, Construction and Building Materials, 124, 961-966, 2016.

ZHUANG, X. Y.; CHEN, L.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; YU, W. H.; WANG, H. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. Journal of Cleaner Production, v. 125, p. 253–267, 2016.

Anexos



Figura 1: Distribuição granulométrica do rejeito do caulim após moído e calcinado.



Tabela 1: Resultado de FRX do rejeito de caulim calcinado



Figura 2: Difratoograma do rejeito do caulim pré-tratamento (vermelho), e após a calcinação por 4h em 750°C (azul).



Figura 3: a) Micrografia do rejeito de caulim bruto;



Figura 3: b) Micrografia do rejeito calcinado.



Tabela 2: Planejamento experimental das formulações geopoliméricas



Figura 4: Resistência à compressão em 24h e 7 dias

CÓDIGO: ET1807

AUTOR: MATHEUS FREITAS DA SILVA

COAUTOR: MARIA DE FÁTIMA ROCHA DE LIMA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Desenvolvimento de métodos analíticos para avaliação da composição e da atividade biocida de polímeros modificados aplicados em fluidos de perfuração

Resumo

Fluidos de perfuração apresentam baixa durabilidade devido à degradação microbiana, o que compromete desempenho operacional e eleva custos. Neste estudo, polímeros amplamente usados nesses fluidos (goma xantana e poliácridamida hidrolisada – HPA) foram submetidos a modificações químicas (metilação, acetilação e tratamentos ácido e básico) e analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). Em paralelo, avaliou-se a atividade biocida frente a *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus cereus*. Os polímeros não mostraram efeito antimicrobiano relevante, exceto HPA em condições restritas, enquanto com a associação a compostos naturais como rutina e resina de Jatobá apresentaram inibição significativa. Os resultados indicam que a modificação química isolada dos polímeros é insuficiente, mas a incorporação de aditivos naturais pode representar alternativa sustentável para prolongar a durabilidade dos fluidos.

Palavras-chave: Palavras-chave: fluidos de perfuração; polímeros; atividade biocida

TITLE: Development of analytical methods for evaluating the composition and biocidal activity of modified polymers applied in drilling fluids

Abstract

Drilling fluids often shows reduced durability due to microbial degradation, compromising operational performance and increasing costs. In this study, polymers widely applied in drilling fluids (xanthan gum and hydrolyzed

polyacrylamide – HPA) underwent chemical modifications (methylation, acetylation, and acid/base treatments) and were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). In parallel, their biocidal activity was evaluated against *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. The polymers displayed no significant antimicrobial effect, except for limited HPA inhibition under specific conditions, while when natural compounds such as rutin and Jatobá resin are incorporated in the polymer, showed strong bacterial inhibition. Results suggest that polymer modification alone is insufficient, but the incorporation of natural additives may provide a sustainable strategy to extend drilling fluid durability.

Keywords: Keywords: drilling fluids; polymers; biocidal activity; rutin

Introdução

Os fluidos de perfuração desempenham um papel fundamental na exploração de petróleo e gás, sendo essenciais para a lubrificação da coluna de perfuração, transporte de cascalhos, controle de pressão e manutenção da estabilidade das paredes do poço (Caenn et al., 2017; Jiang et al., 2019; Khodja et al., 2010; Qiao et al., 2023). Estes fluidos são formulados a partir de uma fase contínua (água ou óleo), aditivos viscosificantes, adensantes, alcalinizantes, inibidores de filtrado e agentes bactericidas, visando atender às condições operacionais específicas e às características geológicas do poço (Abdo & Haneef, 2013; Alakbari et al., 2021; Baba Hamed & Belhadri, 2009).

Os polímeros, especialmente a goma xantana (GX) e as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPA), são amplamente utilizados como viscosificantes devido à sua capacidade de aumentar a viscosidade e contribuir para a estabilidade reológica dos fluidos (Friaça et al., 2023; Silva et al., 2019). Entretanto, a ação de microrganismos, como *Pseudomonas* spp. e *Bacillus* spp., podem degradar esses polímeros, resultando em perda de viscosidade e redução da eficiência do fluido, além de impactos ambientais relacionados ao descarte de sistemas contaminados (Struchtemeyer et al., 2011; Xia et al., 2020).

A resistência térmica dos fluidos de perfuração é outro fator crítico, uma vez que temperaturas acima de 100 °C podem degradar a goma xantana, afetando suas propriedades funcionais (Laneuville et al., 2013; Nasrollahzadeh et al., 2021). Estratégias para contornar essas limitações incluem modificações químicas de polímeros, formação de complexos supramoleculares e substituição por copolímeros com maior estabilidade térmica e microbiológica (Fernandes et al., 2020; de Moraes et al., 2018).

Além disso, a utilização de polímeros derivados de biomassa e a incorporação de unidades dendriméricas têm se mostrado promissoras para o desenvolvimento de fluidos de perfuração mais estáveis e reutilizáveis, com maior solubilidade, viscosidade e resistência à degradação microbiana e térmica

(Cao et al., 2021). Estas abordagens também apresentam potencial para reduzir impactos ambientais e custos operacionais, promovendo alternativas sustentáveis frente aos desafios da indústria de perfuração.

Em síntese, a combinação de polímeros naturais, modificações químicas e estratégias de controle microbiológico representa uma abordagem promissora para a formulação de fluidos de perfuração de alta performance, capazes de enfrentar condições extremas de temperatura e contaminação microbiana, assegurando eficiência operacional e menor impacto ambiental.

Metodologia

Reações de Degradação e Derivatização da Goma Xantana

Inicialmente, o polissacarídeo goma xantana foi submetido a três processos de degradação (hidrólise ácida, básica e degradação ultrassônica) para verificar a melhor degradação em seus respectivos monossacarídeos.

Hidrólise ácida

A hidrólise ácida seguiu a metodologia de Adriana et al., 2013 com algumas modificações. Assim, 0,09 g de goma xantana foi pré-solubilizada em 2,0 ml de solução de H₂SO₄ (72%) e agitação por 1h à 30 °C. Após este período, 12,4 ml de água foi adicionada até obter uma concentração de H₂SO₄ (10%) e a amostra foi aquecida à 100 °C por 90 min. Em seguida a amostra foi resfriada até 25 °C, neutralizada com NaHCO₃ até alcançar pH 7, liofilizada e denominada GX-A. Por fim, 20 mg da amostra foi analisada por RMN e duas soluções de 0,5 e 0,25 g/L da amostra foi analisada por DLS para observar o tamanho das partículas.

Hidrólise básica

Seguido a metodologia de Céline et al., 2017 com algumas modificações, inicialmente foi preparada uma solução de 15 ml de goma xantana com concentração de 3 g/L. Em seguida foi adicionado 0,037 ml NaOH (1M) mais 0,125 ml de H₂O₂. A solução aquecida à 80 °C sob agitação e em seguida resfriada em banho de gelo por 30 min antes da liofilização e denominada GX-B. Por fim, duas soluções de 0,5 e 0,25 g/L da amostra foi analisada por DLS para observar o tamanho das partículas.

Degradação Ultrassônica

Para a degradação por sonicação, seguindo a metodologia de H.M. Saleha, et al., 2017 como algumas modificações, foi preparada uma solução de 15 ml de goma xantana com água deionizada na concentração de 3 g/L. Configuração do sistema de sonicação: a sonicação foi realizada usando um sonificador ultrassônico (Hielscher Ultrasound Technology (Modelo UP400St), Alemanha). O sonificador tem potência máxima de saída de 90 W, operando a uma frequência de 90 %, equipado com um bocal disruptor padrão (diâmetro Dh = 4,0 cm). A solução aquosa de goma xantana (15 ml) foi colocada em um recipiente cilíndrico de vidro borossilicato e o bocal disruptor foi fixado centralmente para imergir na metade da altura da solução para uma transferência de potência uniforme. Para controlar o aumento de temperatura durante a sonicação, o béquer foi colocado em um banho de resfriamento. A solução foi irradiada com ultrassom por uma duração especificada de 2 s 'ON' e 1 s 'OFF' a cada ciclo.

Durante a sonicação, a temperatura da solução da amostra foi medida para estar na faixa de 53-40 °C. Por fim, a amostra (GX-S) foi liofilização e em seguida duas soluções de 0,5 e 0,25 g/L foram preparada e analisada por DLS para observar o tamanho das partículas.

Metanólise

A metanólise foi realizada conforme descrito por Bertaud, et al., 2001 com algumas modificações. Portanto, 0,1 g de GX-A foram submetida à metanólise catalisada por ácido usando 25 ml de solução metanólica (80 % de metanol e 20 % de HCl concentrado), por 10h sob agitação e à 150 °C. Em seguida o meio reacional foi resfriado até 25 °C e submetido a partição líquido-líquido com 15 ml de hexano e em seguida 15 ml de diclorometano. Por fim as fases orgânicas foram submetidas à análise por GC-MS.

Derivatização da Goma Xantana

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, GC-MS, é uma excelente técnica para a análise de carboidratos, no entanto, a derivatização adequadas das amostras é necessária devido a diversidade dos carboidratos que podem apresentar diferentes grupos funcionais o que pode requerer métodos específicos. Portanto, essa etapa seguiu a metodologia realizada conforme descrito por Antony et al., 1989 com algumas modificações.

Hidrólise com ácido sulfúrico 72%

0,05 g de goma xantana foram tratadas com uma solução de 1,388 ml de ácido sulfúrico 72% e a dissolução foi auxiliada por agitação durante 15 min à temperatura ambiente (25 °C). O ácido foi diluído com água (8,612 ml) para obtenção de uma solução com concentração de 10%. A mistura foi aquecida sob agitação por 1h à 100 °C. Após resfriamento, a solução foi neutralizada com hidróxido de amônio até obter um pH igual a 7 (30 ml).

Redução com borohidreto de sódio (NaBH₄)

Em seguida os hidrolisados foram reduzidos com uma solução preparada dissolvendo-se 2 g borohidreto de sódio (NaBH₄) em 100 ml dimetilsulfóxido anidro (DMSO) à 100 °C (1 ml da solução de borohidreto para 0,1 ml da mistura de monossacarídeos em solução de amônia). Assim, 10 ml da solução neutralizada com 100 ml da solução redutora por 90 min a 40 °C. Após a redução, o excesso de borohidreto foi decomposto pela adição de 10 ml de ácido acético 18M.

Acetilação

1-metilimidazol (2,0 ml), seguido por anidrido acético (200 ml), foi adicionado aos monossacarídeos reduzidos e a mistura foi agitada. Após 10 min à temperatura ambiente, adicionou-se água (500 ml) para decompor o excesso de anidrido acético. Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi particionada com diclorometano (100 ml). A fase inferior (fase orgânica) foi armazenada em frasco à -20 °C, e posteriormente encaminhada para análise de CG.

Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)

As análises de massa molar foram realizadas usando a técnica de dispersão dinâmica da luz em um DLS de marca AntonPaar, modelo Litesizer 500. Para o ensaio foi usada uma cubata de quartzo, na qual foi inserida uma alíquota de 4mL da amostra em concentrações de 0,5 e 0,25 g/L a fim de se obter a massa molar média para a amostra. Antes das medições, as soluções foram filtradas através de membranas de acetato de celulose Millipore com um diâmetro de poro de 0,45 µm.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) As análises de FTIR da goma xantana e os produtos de degradação ácida, básica e por sonicação foram realizadas usando um espectrômetro PerkinElmer (UATR Two). A amostra foi analisada na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Resultados e Discussões

A goma xantana foi submetida a degradação a partir de três métodos diferentes, hidrólise ácida (com H_2SO_4 , 72%), hidrólise básica (com H_2O_2) e degradação ultrassônica. E em seguida a massa molar foi determinada usando a técnica de dispersão dinâmica da luz (DLS), conforme observado na tabela 1.

Analisando a Tabela acima é possível observar que o melhor processo de degradação foi observado na hidrólise ácida, seguido pela básica e depois a ultrassônica. Contudo, é importante otimizar cada processo (variando tempo, temperatura e concentração) afim de obter resultados mais confiáveis.

Outro ponto a ser analisado será o uso do ácido, pois apesar da hidrólise ácida promove um maior rendimento na síntese de açúcar, o volume de ácido utilizado necessita depois ser recuperado ou neutralizado para que o processo seja viável, e o processo de neutralização tem gerado bastante sal e assim prejudicando o processo de purificação e caracterização. Em relação ao ácido clorídrico (HCl), há a questão da corrosividade, mas que pode ser tratada através da destilação além da necessidade de se utilizar materiais mais resistentes à corrosão (BROWN, 2003; SUN & CHENG, 2002).

Analisando os espectros FTIR é possível observar nas figuras abaixo, que o espectro da goma comercial apresentou uma banda de absorção em 3344 cm^{-1} , característica de ligações O-H com interação do tipo ligação de hidrogênio, gerando comprimentos de onda menores que em ligações O-H livre. Além desta, vale destacar a banda na região de 1000 cm^{-1} atribuída a estiramentos de ligações glicosídicas (C-O-C) presente em celulose e hemicelulose. Em 2900 cm^{-1} , tem-se uma banda de absorção característica de ligações C-H com hibridização sp^3 . Entre 1638-1600 cm^{-1} , apresenta estiramento C=O de carbonila. Entre 1163 e 1035 cm^{-1} , existe bandas características de absorção da ligação C-OH referentes aos álcoois primários que se encontram na estrutura da celulose. Entre 1280 e 1233 cm^{-1} , encontra-se uma banda correspondente ao desdobramento do grupo C-O-H de hidroxila primária. Também se pode detectar a presença de deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 em 1428 e 1314 cm^{-1} , respectivamente.

H.M. Saleh (2017) referência para sonicação, Sheng (2023) referência para hidrólise básica,

Ensaio de atividade biocida

Nos ensaios realizados com *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), verificou-se que os polímeros avaliados — goma xantana e poliacrilamida hidrolisada (HPA) — quando testados isoladamente nas faixas de concentração de 22,8–5,7 µg/µL (HPA) e 8,6–2,15 µg/µL (goma xantana), não apresentaram atividade biocida significativa nos pHs 8, 9,5 e 11. Apenas o HPA demonstrou um efeito antimicrobiano parcial no pH 9,5, alcançando cerca de 35% de inibição na concentração de 22,8 µg/µL e 25% na concentração de 11,4 µg/µL. A goma xantana, por sua vez, não apresentou efeito inibitório mesmo na concentração máxima testada (8,6 µg/µL). Observou-se ainda que, independentemente dos tratamentos aplicados, o crescimento bacteriano foi naturalmente reduzido em pH 11. No entanto, quando os polímeros foram incorporados com rutina na concentração de 2000 µg/mL, observou-se inibição completa do crescimento bacteriano no pH 9,5. Em especial, a associação goma xantana–rutina apresentou efeito sinérgico, promovendo supressão total do crescimento da cepa bacteriana.

Em relação a *Bacillus cereus* (C-01), resultados semelhantes foram obtidos. Os polímeros isolados não exibiram atividade antimicrobiana nos pHs avaliados (8, 9,5 e 11), embora o HPA tenha demonstrado inibição parcial no pH 8, atingindo aproximadamente 45% de inibição na concentração de 22,8 µg/µL. Também neste microrganismo observou-se uma redução natural do crescimento em pH 11. A associação dos polímeros com rutina na concentração de 2000 µg/mL resultou em inibição completa do crescimento bacteriano tanto em pH 8 quanto em pH 9,5. Já a incorporação de resina de jatobá aos polímeros apresentou resultados promissores, porém preliminares, sugerindo concentrações inibitórias mínimas (CIMs) de 500 µg/µL em pH 8 e inferiores a 125 µg/µL em pH 9,5, ainda necessitando de repetição experimental para confirmação.

Durante os ensaios, contudo, foram identificados desafios relacionados à solubilização dos compostos naturais incorporados. A rutina apresentou precipitação em água Milli-Q, sendo apenas parcialmente solubilizada por meio da adição de DMSO (50 µL de DMSO em 950 µL de água), embora de forma temporária. Tentativas de dissolução em misturas de etanol e água em diferentes proporções também resultaram em precipitação. Problema semelhante foi observado com a resina de jatobá, indicando a necessidade de estratégias adicionais para otimizar sua solubilidade e garantir reprodutibilidade nos ensaios microbiológicos.

Os dados confirmam a baixa atividade biocida intrínseca da goma xantana e do HPA, em linha com sua vulnerabilidade conhecida à degradação microbiana. A inibição parcial do HPA em condições restritas é insuficiente para aplicação prática.

A rutina destacou-se como alternativa de aditivo natural, com inibição completa frente a duas espécies bacterianas, inclusive em combinação com a goma xantana. O desafio reside em sua baixa solubilidade, um problema recorrente em flavonoides (Formica & Regelson, 1995). A resina de Jatobá mostrou resultados promissores, mas exige replicação experimental e padronização.

No aspecto analítico, não foi possível obter resultados, uma vez que os equipamentos disponíveis se encontravam inoperantes, impossibilitando a realização da metanólise ácida e posterior análise por CG-MS

Conclusão

A goma xantana e a HPA apresentaram baixa atividade biocida, confirmando sua vulnerabilidade à degradação microbiana em fluidos de perfuração. Entre os métodos de degradação testados, a hidrólise ácida produziu os menores fragmentos de massa molar, seguida pela hidrólise básica e pela sonicação, demonstrando a necessidade de otimização dos parâmetros de cada processo. Os ensaios microbiológicos evidenciaram que a associação de polímeros com compostos naturais, especialmente rutina e resina de Jatobá, promoveu inibição completa do crescimento de *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus cereus*, embora a solubilidade limitada desses aditivos represente um desafio. Em termos analíticos, a derivatização química seguida de análise por GC-MS mostrou-se adequada para caracterização de produtos de degradação de polissacarídeos, mas não pôde ser realizada devido a limitações de equipamento. Em resumo, a combinação de modificações químicas em polímeros com a incorporação de aditivos naturais apresenta-se como uma estratégia promissora para aumentar a durabilidade dos fluidos de perfuração e reduzir impactos ambientais, oferecendo alternativa sustentável frente à degradação microbiana.

Referências

REFERÊNCIAS

- ABDO, J.; HANEEF, M. D. Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells. *Applied Clay Science*, v. 86, p. 76–82, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.017>
- ALAKBARI, F. S.; MOHYALDINN, M. E.; AYOUB, M. A.; MUHSAN, A. S.; HASSAN, A. Apparent and plastic viscosities prediction of water-based drilling fluid using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 616, 126278, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126278>
- BABA HAMED, S.; BELHADRI, M. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 67, n. 3–4, p. 84–90, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.04.001>
- CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Completion, workover, packer, and reservoir drilling fluids. In: *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, p. 461–519. Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804751-4.00011-0>
- CLAMP, J. R.; HOUGH, L.; TAYLOR, D. The analysis of polysaccharides by

methanolysis. *Carbohydrate Research*, v. 18, p. 111–119, 1971.

DE MORAIS, S. C.; CARDOSO, O. R.; DE CARVALHO BALABAN, R. Thermal stability of water-soluble polymers in solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 265, p. 818–823, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.033>

FERNANDES, R. S.; BESERRA, N. L. R.; SOUZA, M. A. F.; LIMA, D. F.; CASTRO, B. B.; BALABAN, R. C. Experimental and theoretical investigation of a copolymer combined with surfactant for preventing scale formation in oil wells. *Journal of Molecular Liquids*, v. 318, 114036, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114036>

FRIÇA, F. G.; PEREIRA, M. S.; ATAÍDE, C. H. Rheology and stability of drilling fluids formulated with saturated NaCl and CaCl₂ solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 275, 118752, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118752>

JIANG, G.; HE, Y.; CUI, W.; YANG, L.; YE, C. A saturated saltwater drilling fluid based on salt-responsive polyampholytes. *Petroleum Exploration and Development*, v. 46, n. 2, p. 385–390, 2019. <https://doi.org/10.11698/PED.2019.02.19>

KHODJA, M.; CANSELIER, J. P.; BERGAYA, F.; FOURAR, K.; KHODJA, M.; COHAUT, N.; BENMOUNAH, A. Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field. *Applied Clay Science*, v. 49, n. 4, p. 383–393, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.008>

LANEUVILLE, S. I.; TURGEON, S. L.; PAQUIN, P. Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 2, p. 2327–2336, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.077>

NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; NEZAFAT, Z.; SHAFIEI, N. Polysaccharide biopolymer chemistry. In: *Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications*, v. 1, p. 45–105. Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822108-2.00019-3>

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced water: Overview of composition, fate, and effects. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n. 6, p. 801–805, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.11.001>

PATEL, A.; SALEHI, S. Biopolymers in drilling fluids: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 178, p. 389–401, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.048>

PRITCHARD, J. G.; TODD, J. R. Derivatization of polysaccharides for GC analysis. *Analytical Biochemistry*, v. 78, n. 1, p. 65–73, 1977.

QIAO, W.; FU, L.; SUN, X.; YU, B.; YANG, P.; PAN, Y.; TONG, L. Selection of key additive materials for white oil-based drilling fluids. *Revista Materia*, v. 28, n. 1, 2023. <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0256>

SILVA, I. A.; SILVA, D. S.; BURITI, B. M. A. B.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influence of Ca²⁺ in the rheological properties and filtration of bentonitic clay dispersions in aqueous drilling fluids. *Ceramica*, v. 65, n. 374, p. 216–221, 2019. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742619>

STRUCHTEMEYER, C. G.; DAVIS, J. P.; ELSHAHED, M. S. Influence of the drilling mud formulation process on the bacterial communities in thermogenic natural gas wells of the Barnett Shale. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 77, n. 14, p. 4744–4753, 2011. <https://doi.org/10.1128/AEM.00233-11>

SUNDHEIMER, R. J.; et al. Carbohydrate analysis by GC-MS of methylated derivatives. *Journal of Chromatography A*, v. 720, p. 337–349, 1996.

XIA, S.; ZHANG, L.; DAVLETSHIN, A.; LI, Z.; YOU, J.; TAN, S. Application of polysaccharide biopolymer in petroleum recovery. *Polymers*, v. 12, n. 9, 1860, 2020.

<https://doi.org/10.3390/polym12091860>

FORMICA, J. V.; REGELSON, W. Review of the biology and pharmacology of quercetin and related bioflavonoids. Food and Chemical Toxicology, v. 33, n. 12, p. 1061–1080, 1995.

CAO, F.; LIANG, M.; LIU, J.; LIU, Y.; RENYE, J. A.; QI, P. X.; REN, D. Characterization of an exopolysaccharide (EPS-3A) produced by Streptococcus thermophilus ZJUIDS-2-01 isolated from traditional yak yogurt. International Journal of Biological Macromolecules, v. 192, p. 1331–1343, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.055>

Anexos



tabela 1 - atividade biocida



tabela 2 - atividade biocida



tabela 1 - degradação ultrassônica



Resultados IV - infravermelho



Resultados IV - infravermelho

CÓDIGO: ET1808

AUTOR: DAVI BERCKMAM DO NASCIMENTO MANDU

COAUTOR: GINEIDE CONCEIÇÃO DOS ANJOS

COAUTOR: YURI KAUÃ RODRIGUES DE OLIVEIRA SILVA

COAUTOR: RENATA MARTINS BRAGA

COAUTOR: RODOLFO LUIZ BEZERRA DE ARAÚJO MEDEIROS

COAUTOR: LAMARA MACIEL DOS SANTOS

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: CAPTURA DIRETA DO AR: OTIMIZAÇÃO DE SORVENTES A BASE
DE CaO COM FERRAMENTAS DE MACHINE LEARNING

Resumo

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO_2) impulsiona o desenvolvimento de tecnologias de mitigação, entre elas a Captura Direta do Ar (DAC), na qual o óxido de cálcio (CaO) já utilizado para captura de CO_2 se encontra como uma sorvente promissor. Entretanto, a sinterização em altas temperaturas limita sua estabilidade, exigindo suportes inertes capazes de melhorar o desempenho cíclico. Neste trabalho, aplicaram-se técnicas de imputação de dados e aprendizado de máquina para analisar e selecionar suportes promissores a partir de um conjunto heterogêneo de dados. Com um banco de dados contendo 108 materiais e 10 variáveis os modelos XGBoost e RF obtiveram valores de R^2 de 0,808 e 0,853, respectivamente para 2 diferentes variáveis de interesse. A alumina teve destaque nas análises, sendo sintetizada pela rota de combustão em micro-ondas, para controle de fase, e posteriormente utilizada na impregnação úmida com CaO . A caracterização confirmou a formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de alta área superficial, porém os testes de adsorção de CO_2 não apresentaram reatividade nas condições experimentais empregadas. Os resultados indicam que ajustes de síntese e exploração de novos cenários operacionais são necessários para potencializar o sistema. Assim, este estudo reforça a relevância da integração entre modelagem computacional e validação experimental para o desenvolvimento de sorventes mais eficientes.

Palavras-chave: Cálcio, Machine Learning, Captura de CO_2 , Óxido, Suporte

TITLE: DIRECT AIR CAPTURE: OPTIMIZATION OF SORBENTS BASED ON CaO WITH MACHINE LEARNING TOOLS

Abstract

The increasing emission of carbon dioxide (CO₂) drives the development of mitigation technologies, among which Direct Air Capture (DAC) stands out, where calcium oxide (CaO), already used for CO₂ capture, emerges as a promising sorbent. However, sintering at high temperatures limits its stability, requiring inert supports capable of improving cyclic performance. In this work, data imputation techniques and machine learning were applied to analyze and select promising supports from a heterogeneous dataset. With a database containing 108 materials and 10 variables, the XGBoost and RF models achieved R² values of 0.808 and 0.853, respectively, for two different target variables. Alumina was highlighted in the analyses, being synthesized via the microwave-assisted combustion route, for phase control, and subsequently used in wet impregnation with CaO. Characterization confirmed the formation of the γ -Al₂O₃ phase, with high surface area; however, CO₂ adsorption tests showed no reactivity under the experimental conditions employed. The results indicate that synthesis adjustments and the exploration of new operational scenarios are necessary to enhance the system. Thus, this study reinforces the relevance of integrating computational modeling and experimental validation for the development of more efficient sorbents.

Keywords: Calcium, machine learning, CO₂ capture, Oxide, Support

Introdução

A crescente emissão de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono (CO₂), tem sido identificada como um dos principais vetores das mudanças climáticas globais. O Brasil, apesar dos esforços legislativos e institucionais, apresentou em 2020 uma emissão líquida de aproximadamente 1.675,76 milhões de toneladas de CO₂ equivalente (Mollela, 2022).

Diante desse cenário, tecnologias de mitigação se tornaram essenciais. Entre essas tecnologias, a Captura Direta do Ar (DAC) se destaca por remover o CO₂ diretamente da atmosfera, contribuindo potencialmente para a neutralidade ou até mesmo negatividade das emissões (CHANG et al., 2022; AL-SAKKARI et al., 2023). O DAC é um tipo de CC (Captura de Carbono) e baseia-se em processos físicos ou químicos, com ênfase crescente em sistemas de adsorção sólidos pela viabilidade energética e estabilidade cíclica dos materiais (ANIRUDDHA et al., 2020). Dentre esses adsorventes sólidos, o CaO é um material já muito utilizado na captura de carbono, sendo conhecido como Calcium Looping. No entanto, o óxido de cálcio em altas temperaturas sofre sinterização, assim, seu principal revês no uso industrial é a estabilidade, sendo necessário o uso de um suporte inerte para melhorar sua estabilidade cíclica (CHANG et al., 2022).

Contudo, identificar os melhores suporte para o sistema de Calcium Looping é desafiador, pois sua eficiência e estabilidade dependem de propriedades estruturais do material: área

superficial, volume e diâmetro de poros e das condições operacionais: concentração de dióxido de carbono, pressão e temperatura. Nesse contexto, abordagens computacionais têm sido propostas para otimizar essa escolha e técnicas de Machine Learning (ML) vêm ganhando destaque por sua precisão e interpretabilidade na previsão e classificação de adsorventes. Em Al-Sakkari et al. (2023), além de inovar utilizando imputação múltipla, fazendo a média entre 5 modelos diversos: Expectation Maximization (EM), Random Forest (RF), Extreme Gradient Boosting (XGB), Redes Neurais Artificiais (ANN) e o método GAIN (Generative Adversarial Imputation Nets), para contornar os dados faltantes na literatura, possibilitando um maior banco de dados, foi demonstrado acurácia superior a 98%, modelados com XGBoost e ANN, na seleção de materiais promissores com banco de dados de 499 pontos provenientes da literatura.

Aqui os materiais coletados para serem usados como suporte inerte foram os óxidos metálicos. Para obtenção do óxido escolhido pelo ML foi utilizado o método de combustão em micro-ondas, como em Silva et al. (2025), além do uso de rota úmida para a síntese com o CaO, esses dois são métodos precisos, rápidos e práticos. O material escolhido foi um material constantemente utilizado na literatura, o óxido de alumínio, e com a combustão foi possível manusear diferentes fases do Al_2O_3 e estudar suas performances.

Diante disso, o presente trabalho visa aplicar machine learning para a seleção do material mais eficiente e estável para ser sintetizado com o CaO na captura direta de CO_2 , através de técnicas como explainable AI (XAI), também citado em Al-Sakkari et al. (2023). Além de explorar técnicas de imputação de dados, como o uso do GAIN (Yoon et al., 2018). Em paralelo a isso, avaliar o material em condição de fissiosorção (Mais comum para DAC) e de quimiossorção (Mais comum para captura de CO_2), a partir do manuseio das fases do óxido de alumínio e das condições experimentais.

Metodologia

2.1 – Machine Learning e interpretação

A metodologia foi estruturada conforme o fluxograma da Figura 1, com base em Al-Sakkari et al. (2023), visando construir um conjunto de dados confiável para prever e analisar o desempenho de adsorventes aplicados à DAC.

2.1 Coleta de dados, pré-tratamento e imputação

A primeira etapa consistiu na obtenção de dados experimentais a partir de artigos científicos disponíveis em bases públicas, como SCOPUS, CAPES e Science Direct. Foram extraídas informações referentes a propriedades texturais: área superficial, diâmetro de poros e volume de poros; variáveis operacionais: número de ciclos, temperatura de carbonatação, temperatura de calcinação e pressão parcial do dióxido de carbono; e métricas de desempenho: Capacidade de adsorção no primeiro ciclo em percentual de peso por peso e Capacidade de adsorção no último ciclo em percentual de

peso por peso. Para a captura de alguns dados referentes a métrica de desempenho, foi utilizado o Plot Digitalizer para extração de dados em gráficos, como em Zhu et al. (2020).

Cada material foi identificado com base na massa molar do cátion presente na formulação com CaO. Em seguida, foi realizado o pré-processamento inicial. Durante esse processo materiais com dados faltantes superior a 70% foram descartados, conforme Al-Sakkari et al. (2023). E Outliers (valores extremos) também foram removidos com base na análise de quartis (método IQR) (GEEKSFORGEEEKS et al., 2021), para uma melhor eficiência dos modelos.

Com o objetivo de mitigar os impactos da ausência de dados em algumas colunas, foram aplicadas técnicas de imputação múltipla, também realizada por Al-Sakkari et al. (2023), para assim contemplar os diferentes tipos de dados faltantes: faltante completamente aleatório (MCAR), faltante aleatório (MAR) e faltante não aleatório (MNAR)(RUBIN,1976). Diversos algoritmos foram utilizados, incluindo Expectation Maximization (EM), Random Forest (RF), Extreme Gradient Boosting (XGB), Redes Neurais Artificiais (ANN) e o método GAIN (Generative Adversarial Imputation Nets), foi adotada uma abordagem média entre os modelos, o Ensemble. O resultado foi um conjunto de dados prontos para análise (Analysis-Ready Data - ARD).

2.2 Machine Learning e análise interpretativa

A partir do ARD, iniciou-se a fase de modelagem. Para investigar a influência relativa das variáveis usadas, 6 algoritmos presentes em Harrison (2019): RF, XGBoost, Gradient Boosting (GB), Support Vector Regressor (SVR (RBF – Radial Basis Function)), Regressão Lasso e K-Nearest Neighbor (KNN) foram comparados por sua performance no cenário envolvendo todas as variáveis para cada Target (variável de interesse): Teste para a Capacidade de adsorção: utilizando massa molar do cátion, área BET, temperatura de calcinação e de carbonatação, pressão parcial do dióxido de carbono, diâmetro e volume de poros e adsorção no último ciclo; e o Teste para a Capacidade de adsorção no último ciclo: utilizando massa molar do cátion, área BET, temperatura de calcinação e de carbonatação, pressão parcial do Carbono, diâmetro e volume de poros, capacidade de Adsorção e o número de ciclos.

Em todos os casos, os dados foram padronizados com o StandardScaler e divididos em conjuntos de treino (80%) e teste (20%). O modelo com melhor desempenho em cada cenário, avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), foi selecionado para análises interpretativas com SHAP e gráficos de dependência parcial (PDP).

2.3 – Síntese do material

O suporte inerte para o óxido de cálcio (γ -Al₂O₃) foi sintetizado a partir do método de combustão com micro-ondas. O oxidante foi o nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃·9H₂O, 98 %, SIGMA-ALDRICH) e o combustível utilizado foi a ureia (CO(NH₂)₂, 99,4 %, NEON), seguindo a abordagem de estudos anteriores (Silva et al., 2025; Maziviero et al., 2021), as quantidades de combustível e oxidante foram calculadas com base em Jain et al. (1981).

Logo após, o material final ($\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) produzido foi sintetizado a partir do método de impregnação úmida. O precursor do Ca foi o nitrato de cálcio tetra hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, FLUKA), seguindo a abordagem de estudos realizados (Li et al., 2023), o percentual de cada componente foi definido pela média da composição de alumínio nos materiais presentes no dataset. Sendo assim, 20% de alumina e 80% de Ca.

Inicialmente, a ureia é dissolvida em 10 mL de água destilada com o uso de um agitador magnético. Depois, o material oxidante foi dissolvido em conjunto da ureia, formando uma mistura homogênea. A mistura é transferida para um micro-ondas caseiro, equipado com extrator de gás, utilizando metade da potência durante 20 minutos. O material foi calcinado a 550°C por 2 horas e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para remover resíduos de matéria orgânica e grupos de nitrato.

Em seguida, o precursor do cálcio foi dissolvido em 50 mL de água destilada e misturado com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada em um agitador magnético durante 3 horas. A suspensão feita foi secada, primeiramente, com uma bomba de vácuo e depois foi posta na estufa a 100°C de um dia para o outro. O material final foi obtido após a calcinação em 600°C durante 2 horas e uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4 – Caracterização do material

A estrutura cristalina do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do material sintetizado ($\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram caracterizados a partir do Difratomêtro de Raio-X (DRX) usando a XRD 7000 usando radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). A área superficial (BET) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi determinada usando isotermas de fisissorção e a análise das propriedades texturais da alumina gama foram feitas usando o ASAP2020 da Micromeritics.

Resultados e Discussões

3.1 Coleta, pré tratamento e imputação

Os dados provenientes da literatura incluíram 8 variáveis de entrada: massa molar do cátion, área BET, temperatura de calcinação e carbonatação, volume e diâmetro de poros, e pressão parcial do carbono; e 2 de interesse: Capacidade de adsorção e capacidade de adsorção no último ciclo. Após descartar linhas com baixo preenchimento e remover outliers, restaram 108 amostras de 245. A imputação múltipla foi necessária para apenas 4 colunas e utilizou EM, RF, XGB, ANN e GAIN; sendo adotada a média dos valores gerados, quando analisado o RMSE de cada modelo e de suas médias, o melhor resultado foi o do RF, o que é esperado devido sua boa resposta a datasets pequenos (Li et al., 2023), com um RMSE médio das 4 colunas = 2,572, mas o que gerou uma ARD mais coerente quando levado para a avaliação dos modelos foi o Ensemble que teve um RMSE não tão distante de 3,92. Esses valores podem ser considerados bons quando analisado a proporcionalidade que o GAIN e outros modelos tem com o tamanho do dataset e sua

variabilidade, quanto maior o dataset, melhor imputação e temos um banco de dados considerado pequeno, 108 linhas e 10 variáveis; e quanto menor a variabilidade, melhor imputação, o contrario do que está presente no dataset (Yoon et al., 2018).

3.2 Comparação de modelos e seleção do algoritmo

Um cenário de teste foi avaliado para cada target. O melhor desempenho referente a capacidade de adsorção foi o XGBoost, com $R^2=0,808$. Para a capacidade de adsorção no último ciclo o Gradient Boosting teve o $R^2=0,876$, no entanto o RF teve um $R^2=0,853$ e uma diferença menor entre o R^2 teste e o de treino, representando menor overfitting. Estudos prévios mostram que R^2 abaixo de 0,9 podem ser considerados em contexto de variabilidade experimental e conjunto de dados heterógenos, como para DAC. Adeleke et al. (2024) observaram overfitting com XGBoost (R^2 treino = 0,96; teste = 0,73), enquanto Garcia et al. (2022) destacaram o Random Forest como mais robusto em cenários com variáveis complexas, mesmo com R^2 entre 0,83 e 0,9.

3.3 Interpretação pelo gráfico SHAP

A Figura 2 apresenta o gráfico SHAP para os modelos XGBoost e RF. Na capacidade de adsorção a temperatura de carbonatação teve maior influência dentre as condições de processo, quando muito baixa afeta negativamente, dado que a reação normalmente acontece em 650°C (CHANG et al., 2022). Já dentre as características estruturais o BET e o volume de poros altos afetam positivamente a adsorção inicial e demonstram forte influência como já estudado em Al-Sakkari et al. (2023).

Para a adsorção no último ciclo, a condição de processo mais influente foi a temperatura de calcinação, temperaturas muito altas na calcinação exercem efeito negativo, coerente com a sinterização que reduz área superficial (CHANG et al., 2022), logo em seguida fica o número de ciclos que quando elevado contribui negativamente, refletindo degradação cíclica do material. Já para as características estruturais o diâmetro de poros foi disparado a variável mais influente, quanto maiores favorecem a adsorção no último ciclo.

3.4 Gráficos de dependência parcial para o material

A Figura 3 mostra os PDP's do XGBoost e do RF em seus testes, relacionando a massa molar do cátion (eixo x) a temperatura de carbonatação e o BET; e o diâmetro de poros e temperatura de calcinação; respectivos eixos y. Observa-se uma região ótima entre 24 e 50 g/mol, como Mg, Ti e Al, combinada a carbonatações entre 650 °C e calcinações entre 800°C, além de influência positiva na adsorção com o aumento do BET e um diâmetro de poros >25nm.

3.5 Caracterização do material.

A difração revelou a formação da γ - Al₂O₃, Figura 5, foi confirmado pelo arquivo JCPDS 01-080-1385, cujos picos principais foram identificados em 2 θ 66,6 e 45,8° em Cava et al. (2006). Essa fase tem um sistema cúbico cristalino com grupo espacial Fd-3m.

A análise de área superficial demonstrou um valor alto quando comparado ao banco de dados. O valor foi de 94,7318 m²/g de pelo método BET. E o MEV figura 4 revelou a morfologia de placas, condizentes com a reação de combustão.

As condições morfológicas e de alta área superficial confirmaram a escolha da alumina gama para ser sintetizada com o CaO e ser nosso material final. Em seu DRX, devido ao CaO estar amorfo não foi possível sua visualização, apenas da alumina gama, Figura 5.

3.6 Performance na captura de CO₂.

A amostra final foi testada em uma termobalança à 650°C e não houve reação, sem mudança de massa. Em seguida foi aumentado a temperatura de carbonatação para favorecer a quimissorção para 750°C e continuou sem reatividade.

Conclusão

O presente estudo demonstrou a relevância da aplicação de técnicas de imputação de dados e de machine learning na seleção e análise de suportes inertes para óxidos de cálcio aplicados em processos de DAC. Os resultados apontaram o XGBoost como melhor modelo para analisar a capacidade de adsorção no primeiro ciclo ($R^2 = 0,808$) e para a capacidade de adsorção no último ciclo o melhor desempenho foi do RF ($R^2 = 0,853$). A análise desses algoritmos apontaram a alumina como um suporte promissor, em função de suas propriedades estruturais e forte presença na literatura. No entanto, a ausência de reatividade evidencia a necessidade de ajustes no método de síntese e da exploração de cenários alternativos de operação, de modo a maximizar a eficiência do sistema.

Além disso, o trabalho reforça a importância da integração entre modelagem computacional e validação experimental, permitindo uma compreensão mais aprofundada da influência das variáveis estruturais e operacionais na performance dos materiais adsorventes.

Para estudos futuros, é interessante a análise da influência de BET baixo ou alto da alumina, uso das fases alfa e gama, em cenários de quimissorção (temperaturas elevadas) e fisissorção (temperaturas baixas), além de condições mais próximas da atmosfera, como a concentração de CO₂ em ppm.

Referências

HARRISON, Matt. Machine Learning Pocket Reference: working with structured data in Python. Sebastopol: O'Reilly Media, 2019.

SILVA, Yuri K.R.O.; MELO, Dulce M.A.; MAZIVIERO, Fernando V.; MEDEIROS, Rodolfo L.B.A.; SILVA, Joyce C.A.; AZEVEDO, Amanda L.; ARAÚJO, Tomaz R.; BRAGA, Renata M.. Optimized hydrogen production via dry methane reforming with Ni/Al₂O₃ catalysts modified by cobalt and Boron: a design of experiments approach for enhanced performance. Journal Of The Energy Institute, [S.L.], v. 120, p. 102101, jun. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2025.102101>.

MAZIVIERO, Fernando V.; MEDEIROS, Rodolfo L.B.A.; MELO, Dulce M.A.; MACEDO, Heloísa P.; OLIVEIRA, Ângelo A.s.; ARAÚJO, Tomaz R.. Synthesis of alumina by microwave-assisted combustion method using low fuel content and its use as catalytic support for dry reforming of methane. Materials Chemistry And Physics, [S.L.], v. 264, p. 124408, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124408>.

LI, Lingcong; WU, Ziyang; MIYAZAKI, Shinta; TOYAO, Takashi; MAENO, Zen; SHIMIZU, Ken-Ichi. Continuous CO₂ capture and methanation over Ni–Ca/Al₂O₃ dual functional materials. Rsc Advances, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 2213-2219, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2ra07554g>.

JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.R. Pai. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Combustion And Flame, [S.L.], v. 40, p. 71-79, jan. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90111-5](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5).

RUBIN, Donald B.. Inference and missing data. Biometrika, [S.L.], v. 63, n. 3, p. 581-592, 1976. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/biomet/63.3.581>.

ZHU, Xinzhe; TSANG, Daniel C.W.; WANG, Lei; SU, Zhishan; HOU, Deyi; LI, Liangchun; SHANG, Jin. Machine learning exploration of the critical factors for CO₂ adsorption capacity on porous carbon materials at different pressures. Journal Of Cleaner Production, [S.L.], v. 273, p. 122915, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122915>.

CAVA, S.; TEBCHERANI, S.M.; PIANARO, S.A.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E.; VARELA, J.A.. Structural and spectroscopic analysis of -Al₂O₃ to -Al₂O₃-CoAl₂O₄ phase transition. Materials Chemistry And Physics, [S.L.], v. 97, n. 1, p. 102-108, maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.057>.

DANIELLY GODIVA SANTANA MOLLETA. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil. 6. ed. Brasília, 2022.

CHANG, Ribooga; WU, Xianyu; CHEUNG, Ocean; LIU, Wen. Synthetic solid oxide sorbents for CO₂ capture: state-of-the art and future perspectives. Journal of Materials Chemistry A, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 1682–1705, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d1ta07697c>.

AL-SAKKARI, Eslam G.; RAGAB, Ahmed; SO, Terry M. Y.; SHOKROLLAHI, Marzieh; DAGDOUGUI, Hanane; NAVARRI, Philippe; ELKAMEL, Ali; AMAZOUZ, Mouloud. Machine learning-assisted selection of adsorption-based carbon dioxide capture materials. Journal of Environmental Chemical Engineering, [S.L.], v. 11, n. 5, p.

110732, out. 2023. Elsevier BV. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.110732>.

GEEKSFORGEES. Interquartile Range to detect outliers in data. [S.l.], 14 jan. 2021. Disponível em: <https://www.geeksforgeeks.org/interquartile-range-to-detect-outliers-in-data/>. Acesso em: 6 jun. 2025.

ANIRUDDHA, R.; SREEDHAR, I.; REDDY, Benjaram M. MOFs in carbon capture – past, present and future. Journal of CO₂ Utilization, [S.l.], v. 42, p. 101297, dez. 2020. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101297>.

YOON, Jinsung; JARRETT, Daniel; VAN DER SCHAAF, Mihaela; SCHULAM, Peter; SHAH, Mihaela. GAIN: Missing data imputation using generative adversarial nets. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MACHINE LEARNING (ICML), 35., 2018, Stockholm. Anais Stockholm: PMLR, 2018. <https://proceedings.mlr.press/v80/yoon18a.html>.

LI, Cong; REN, Xupeng; ZHAO, Guohui. Machine-Learning-Based Imputation Method for Filling Missing Values in Ground Meteorological Observation Data. Algorithms, [S.L.], v. 16, n. 9, p. 422, 2 set. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/a16090422>.

Anexos



Figura 1. Fluxograma da metodologia de análise.



Figura 2. Gráfico SHAP (beeswarm) a) modelo XBoost treinado com todas as variáveis para a capacidade de adsorção; b) modelo RF treinado com todas as variáveis para capacidade de adsorção no último ciclo.



Figura 3. Gráfico de dependência parcial previstos para o modelo XGBoost: (a) Temperatura de carbonatação; (b) área BET. E para RF: (c) Temperatura de calcinação; (d) diâmetro de poros.



Figura 4. Imagens da alumina gama.



Figura 5. Resultados do DRX

CÓDIGO: HS0012

AUTOR: HEMAISE ANTUNES MODESTO

ORIENTADOR: FERNANDA MARUR MAZZE

TÍTULO: INVESTIGAÇÃO SOBRE ASPECTOS DE ALFABETIZAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA NA FORMAÇÃO INICIAL DE PROFESSORES DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Resumo

A Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) tem ganhado destaque como objetivo do Ensino de Ciências da Natureza, influenciando a formação de professores. Esta pesquisa investigou elementos de ACT na formação inicial de professores de Química, Física e Biologia, incluindo aspectos atitudinais e concepções sobre a Natureza da Ciência e Tecnologia (NdC&T). Foi realizado um estudo quantitativo, utilizando um questionário do tipo Likert, aplicado a 111 licenciandos de diferentes períodos. Os resultados indicaram uma concordância geral quanto à presença de elementos de ACT na formação. Contudo, houve menor concordância em itens relacionados à Tecnologia, sugerindo possível silenciamento dessa dimensão nas licenciaturas. Observou-se também concordância com concepções ingênuas sobre NdC&T, como visões salvacionistas, tecnocráticas e deterministas. Esses resultados evidenciam a necessidade de incluir, de forma explícita, discussões sobre Tecnologia e aspectos da NdC&T nos cursos de formação, visando formar professores alfabetizados científica e tecnologicamente.

Palavras-chave: Ensino de Ciências, Ciência e Tecnologia, Literacia Científica

TITLE: INVESTIGATION INTO ASPECTS OF SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL LITERACY IN THE INITIAL TRAINING OF NATURAL SCIENCES TEACHERS

Abstract

Scientific and Technological Literacy has gained prominence as a central objective in Science Education, influencing teacher preparation. This study investigated elements related to scientific and technological literacy in the pre-service education of Chemistry, Physics, and Biology teachers, focusing on attitudinal aspects and conceptions about the Nature of Science and Technology (NoS&T). A quantitative study was conducted using a Likert-scale questionnaire, applied to 111 pre-service teachers from various academic levels. Overall, participants agreed on the presence of elements of scientific and technological literacy in their training. However, lower agreement was observed in items related to Technology, suggesting a possible marginalization of this dimension in teacher education programs. Furthermore, many participants expressed naïve conceptions of NoS&T, including salvationist views, technocratic decision-making models, and technological determinism. These findings underscore the need for the explicit inclusion of discussions on Technology and the Nature of Science and Technology in teacher education programs to foster critically informed and literate educators.

Keywords: Science Education, Science and Technology, Scientific Literacy

Introdução

Um dos objetivos da área de Ensino de Ciências da Natureza, atualmente, é proporcionar aos estudantes uma formação que se respalde em conhecimentos de Ciência e Tecnologia (CT) para a tomada de decisões mais conscientes e coerentes à promoção de transformação social. Nesse contexto, a Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) tem sido enfatizada nas últimas décadas como objetivo educacional.

De acordo com Lorenzetti (2021), a ACT relaciona-se com o processo de tomada de decisões no qual se pressupõe que os cidadãos, tendo como base conhecimentos científicos e tecnológicos, farão escolhas melhores em seu dia a dia, podendo atuar como agente de transformação social. Nesse sentido, para formar estudantes alfabetizados científica e tecnologicamente é preciso se atentar para a formação dos professores de Ciências da Natureza.

Diversas pesquisas no cenário brasileiro têm discutido a presença da ACT nos cursos de formação docente destacando avanços e lacunas nas propostas curriculares (Pscheidt & Lorenzetti, 2020; Souza, Valério & Lorenzetti, 2022). Contudo, observa-se ainda uma inserção incipiente da dimensão tecnológica nessas discussões, revelando um predomínio da Alfabetização Científica em detrimento da Tecnológica (Lima, et al., 2023; Prysbyciem, Silveira & Miquelin, 2021).

Soma-se a isso a persistência de visões equivocadas sobre a Natureza da Ciência e Tecnologia (NdC&T), que reforçam concepções neutras como a perspectiva salvaçãoista de CT, a ideia de superioridade teórica e prática da Ciência e a concepção determinista de Tecnologia (Vázquez-Alonso, 2010; Auler & Delizoicov, 2001). Diante desse cenário, torna-se imprescindível investigar como a ACT tem sido abordada na formação inicial de professores de Ciências da Natureza.

Desse modo, buscando ampliar as discussões sobre a temática, o presente estudo buscou responder a seguinte questão: Quais aspectos de Alfabetização Científica e Tecnológica estão presentes na formação inicial de professores de Ciências da Natureza de uma universidade pública do nordeste brasileiro? Nessa perspectiva, utilizou-se um questionário do tipo escala de Likert com o objetivo de identificar aspectos de ACT presentes (ou ausentes) nos cursos de formação dos participantes da investigação.

Este trabalho se revela de grande importância no sentido de entender a ACT não apenas como um tópico a ser acrescentado no currículo, mas como um eixo fundamental na formação de professores de Ciências da Natureza. Avançar nessa direção é essencial para preparar profissionais mais qualificados e também cidadãos mais conscientes e participativos nos assuntos da sociedade que envolvem Ciência e Tecnologia.

Metodologia

Este trabalho propõe uma investigação exploratória (Gil, 2008) de caráter quantitativo. A pesquisa quantitativa utiliza métodos de análise de dados que se traduzem em números, permitindo a compreensão de diversos problemas educacionais. A pesquisa quantitativa não é apenas uma contagem de dados, mas envolve um processo que busca entender e interpretar os dados dentro de um contexto mais amplo (Gatti, 2004)

Participaram da pesquisa estudantes matriculados na disciplina de Estágio Supervisionado de Formação de Professores dos cursos de Licenciatura em Química, Licenciatura em Física e Licenciatura em Ciências Biológicas de uma universidade pública do nordeste do Brasil. O instrumento de coleta de dados utilizado na pesquisa foi um questionário, entendido por Severio (2014, p.119) como um “conjunto de questões, sistematicamente articuladas, que se destinam a levantar informações escritas por parte dos sujeitos pesquisados, com vistas a conhecer a opinião dos mesmos sobre os assuntos em estudo”.

O questionário continha 19 questões, sendo do tipo escala de Likert. Na escala de Likert, são apresentadas afirmativas para os sujeitos pesquisados, que devem indicar seu grau de concordância com as afirmações. A vantagem dessa escala é a facilidade de construção e compilação dos dados por parte do pesquisador e praticidade para quem responde (Domingos, Júnior & José Costa, 2014)

Após a coleta de dados, as informações foram sistematizadas no software de planilhas Excel, a partir do qual foram elaboradas as representações gráficas das respostas dos participantes. Foram construídas 3 categorias para facilitar a compreensão das interpretações dos dados, e como princípio classificatório para cada seção foi tomada a proximidade da temática entre as assertivas. As seções criadas foram: 1) Aspectos formativos de ACT; 2) Atitudes de ACT na vida cotidiana; 3) Aspectos da Natureza da Ciência e Tecnologia. A categoria 1 foi subdividida em duas subcategorias: 1a) Presença de aspectos formativos de ACT; 2a) Ausência de aspectos formativos de ACT. Foi, então, feita uma análise estatística dos dados para cada categoria seguida da análise interpretativa dos resultados.

Estatisticamente, considerou-se a média, a variância e o desvio padrão para cada assertiva, sendo essas duas últimas medidas indicativas de variabilidade das respostas dadas pelos participantes. Dessa forma, quanto menor os valores, menor a variabilidade das respostas da amostra e, quanto maior os valores, maior a variabilidade (FEIJOO, 2010). Para os cálculos, foi considerado uma escala de valores de 1 à 5, sendo 1 equivalente às respostas marcadas como “concordo totalmente” e 5 às respostas marcadas como “discordo totalmente”. Dessa forma, valores de média próximos a 1 indicam uma concordância geral dos participantes da pesquisa com a assertiva, enquanto valores próximos a 5 indicam uma discordância geral.

Resultados e Discussões

RESULTADOS:

Caracterização dos participantes:

Participaram deste estudo, 111 professores de Ciências da Natureza em formação inicial, os quais estavam cursando uma das disciplinas obrigatórias de Estágio Supervisionado de Formação de Professores na universidade em questão. A maior parte deles (67,6%) são licenciandos em Ciências Biológicas, fato que se justifica pelo maior número de turmas

desse curso quando comparado aos cursos de Química (21,0% dos participantes da pesquisa) e Física (11,4% dos participantes da pesquisa). Esse resultado pode ser observado no Gráfico 1.

Já em relação ao período no curso de formação, foi observado um público diverso, estando a maioria no sexto, oitavo ou décimo período, como pode ser visto no Gráfico 2.

Uma hipótese para explicar a presença dos participantes do segundo semestre é que se trate de estudantes que tenham feito outra graduação anteriormente, de maneira que tenham aproveitado créditos de disciplinas, uma vez que os componentes de Estágio Supervisionado nesta universidade começam a ser ofertados apenas no quinto ou sexto semestre das licenciaturas. Em relação aos estudantes que se encontram no décimo primeiro e décimo segundo período, entende-se que são estudantes que, por razões diversas, não concluíram a licenciatura no prazo estimado pela estrutura curricular de seus cursos (oito períodos para os cursos diurnos e dez para os cursos noturnos).

Escala de Likert:

Categoria 1 – Aspectos formativos de ACT:

Para fins de análise, estão agrupadas, na categoria 1, as assertivas relacionadas diretamente aos aspectos formativos de ACT presentes (subcategoria 1a) ou ausentes (subcategoria 1b) na formação inicial dos professores de Ciências da Natureza. Por exemplo, a assertiva A13 destaca a presença da relação entre CT nas disciplinas das licenciaturas, enquanto a assertiva A12 ressalta a ausência da relação entre as disciplinas e as questões sociais.

Na subcategoria 1a, estão agrupadas as assertivas A1, A7, A8, A9, A10 e A13. De maneira geral, notou-se que a maior parte dos participantes concordou com essas assertivas, como pode ser observado no Gráfico 3.

Estatisticamente, observou-se, para todas as assertivas desta categoria, um valor de média abaixo do ponto médio da escala (2,5), o que reitera a concordância geral dos participantes em relação às assertivas relacionadas à presença de aspectos de ACT em sua formação inicial, principalmente nas assertivas A1 e A9 (média igual a 1,48 e 1,59

respectivamente). Quanto aos valores de variância e desvio padrão, observou-se uma maior variabilidade das respostas nas assertivas A7 e A10, o que pode ser visto no Gráfico 1.

Na subcategoria 1b, estão agrupadas duas assertivas: A11 e A12. Como pode ser visto no Gráfico 4, a maior parte dos professores em formação inicial discordou dessas assertivas, resultado que vai ao encontro do que foi visto na subcategoria 1a, indicando uma discordância geral com a ausência de elementos de ACT na formação inicial, especialmente a relação entre CT e a abordagem de questões sociais contemporâneas. Esse resultado foi reiterado no cálculo da média, cujo valor encontrado foi próximo a 4. Nessa subcategoria, foram percebidos valores significativos de variância e desvio padrão nas respostas como pode ser notado no Gráfico 2 abaixo.

Categoria 2 - Atitudes de ACT na vida cotidiana

A categoria 2, intitulada “Atitudes de ACT na vida cotidiana” engloba as assertivas A4, A17 e A19. De maneira geral, a maior parte dos licenciandos concordou com essas afirmativas como pode ser observado no Gráfico 5 abaixo. No que se refere a análise estatística realizada, observou-se que a média de todas as assertivas relacionadas a ACT na vida cotidiana apresentam valores próximos ou ligeiramente abaixo de 2, sugerindo certa concordância por parte dos participantes quanto a aspectos de ACT na vida cotidiana. As médias, variâncias e desvios padrões de cada assertiva podem ser observados na Tabela 3, com destaque para os valores relativos à variabilidade para a assertiva A4.

Categoria 3 - Aspectos da Natureza da Ciência e Tecnologia

Estão agrupadas, na categoria 3, as assertivas A2, A3, A5, A6, A14, A15, A16 e A20. Essas afirmativas foram formuladas de acordo com diferentes concepções de CT e envolvem aspectos da Natureza da Ciência e Tecnologia, cuja compreensão é um dos componentes da ACT como afirma Firme e Miranda (2020). Os resultados da escala de Likert desta seção podem ser visualizados no Gráfico 6. De maneira geral, os resultados desta categoria mostraram que muitos dos professores concordaram com concepções ingênuas e neutras sobre a NdC&T.

Na análise estatística, observou-se valores altos para as medidas de variabilidade das respostas, principalmente na assertiva A3 (Ciência e Tecnologia não devem ser

influenciadas por fatores sociais, políticos, religiosos, econômicos e éticos), cuja variância foi maior que 2 (maior valor entre todas as assertivas do questionário), como apresentado na Tabela 4.

DISCUSSÃO

Categoria 1 – Aspectos formativos de ACT

Subcategoria 1a – Presença de aspectos formativos de ACT

A concordância geral dos participantes com as assertivas da subcategoria 1a pode indicar a presença de elementos de ACT na formação inicial dos professores de Ciências da Natureza da universidade em questão. Esse resultado está em consonância com os estudos de Souza, Valério e Lorenzetti (2022) e Nunes, Dantas e Leite (2021), que notaram a presença de visões formativas as quais dialogam com as premissas da ACT em PPCs de cursos de formação de professores de Ciências da Natureza. Além disso, esse dado é coerente com o crescente avanço das pesquisas sobre Alfabetização Científica no país nos últimos anos (Lima et. al, 2023), o que pode repercutir na estrutura dos cursos de graduação e na atuação dos docentes universitários.

Também é possível notar que uma parte significativa (quase 30%) dos professores afirmaram ser indiferentes à assertiva A10 (Gosto mais de CT devido à minha formação inicial). Esse fato pode estar relacionado ao caráter subjetivo e pessoal da idéia de “gostar”, que abrange aspectos diversos da formação dos sujeitos para além do desenvolvimento de uma perspectiva crítica sobre CT e as relações que estabelecem entre si.

Além disso, cerca de 25% dos licenciandos não concordaram com a assertiva A7 (Me sinto mais preparado para compreender a tecnologia devido à minha formação inicial). Uma possível justificativa para isso é o fato de haver certo silenciamento dos aspectos tecnológicos nos processos educacionais em sala de aula como afirmam Prysbyciem, Silveira e Miquelin (2021) e Lima et al. (2023). Ou seja, é possível que, na formação dos professores que participaram desta investigação, exista maior ênfase na Alfabetização Científica do que na Alfabetização Tecnológica.

Em contraponto, é possível perceber que apenas 13,5% se mostraram indiferentes ou discordaram da A13 (As disciplinas específicas do curso voltadas às ciências da natureza mostram a relação dos conhecimentos científicos com a tecnologia). Ao que parece, parte dos professores reconhecem que as disciplinas do curso mostram a relação entre CT, porém não se sentem preparados para compreender a Tecnologia. Isso pode estar relacionado à forma como essas relações são abordadas na formação inicial, muitas vezes de maneira omissa e superficial, o que, possivelmente, contribui para uma visão ingênua da atividade científico-tecnológica, a qual, segundo Prsybyciem, Silveira e Miquelin (2021), pode impedir uma maior participação social em processos decisórios. Reafirma-se então a necessidade de inclusão explícita das discussões da dimensão tecnológica e de suas relações sistêmicas no Ensino de Ciências da Natureza de maneira a aprofundar as reflexões e problematizações sobre CT em sala de aula, como defendido em diversas pesquisas na área (Rosa & Auler, 2016; Rosa & Strieder, 2019; Prsybyciem, Silveira & Miquelin, 2021; Lima et al., 2023).

Em relação à análise estatística dos dados, observou-se uma maior variabilidade das respostas nas assertivas A7 e A10. Sobre a assertiva A7 (Me sinto mais preparado para compreender a tecnologia devido à minha formação inicial), uma hipótese para ter apresentado valores consideravelmente altos de variância (0,95) e de desvio padrão (0,97) é que isso se relacione com a própria diversidade de participantes quanto ao curso e período de formação. Ou seja, é possível que estudantes dos períodos finais se sintam mais preparados para compreender a Tecnologia, além de que, a depender do curso, os aspectos tecnológicos podem ser discutidos de maneiras diferentes durante a formação. Quanto à assertiva A10 (Gosto mais de CT devido à minha formação inicial), já era esperado uma maior variabilidade de respostas, devido à subjetividade atrelada à ideia de “gostar”, como já enfatizado.

Subcategoria 1b – Ausência de aspectos formativos de ACT

É possível observar que, embora 86,5% dos participantes tenham concordado com a assertiva A13 (As disciplinas específicas do curso voltadas às ciências da natureza mostram a relação dos conhecimentos científicos com a tecnologia), houve uma discordância de 77,5% na assertiva A11 (No meu curso, as disciplinas científicas não se relacionam com a tecnologia). Essa diferença no número de licenciandos que identificam a relação entre CT nas disciplinas de seus cursos denota uma possível falta de compressão do que seria, de fato, os aspectos relativos às relações entre CT, o que pode decorrer da ausência de discussões aprofundadas sobre essa temática no universo pesquisado. Esse resultado concorda com Lima, Dantas e Amaral Rosa (2024), os quais notaram que, no universo de Licenciaturas em Ciências analisado, a Tecnologia, em uma concepção ampliada, é trabalhada de maneira muito tímida e silenciada, sendo necessário o desenvolvimento de reflexões e discussões mais críticas que foquem na Tecnologia enquanto área produtora de conhecimentos específicos, bem como em sua relação com a Ciência e com a Sociedade.

Acerca da assertiva A12, pode-se notar que 82% dos professores discordam que as disciplinas do curso não se relacionam com as questões sociais contemporâneas. A expressiva discordância com essa assertiva pode estar relacionada à necessidade emergente em formar alunos para a sociedade atual, amplamente cercada por artefatos científicos e tecnológicos, o que respalda, segundo Sasseron e Carvalho (2011), a preocupação crescente nos últimos anos em alfabetizar científica e tecnologicamente os cidadãos por meio do Ensino de Ciências da Natureza. Assim, a área de Ensino de Ciências da Natureza vem, cada vez mais, reconhecendo a necessidade de discutir a dimensão social dos conhecimentos científicos, o que repercute nos cursos de formação de professores.

Os valores significativos de variância e desvio padrão das respostas desta subcategoria podem se relacionar, novamente, com a diversidade de curso de formação e do período dos professores participantes, ocasionando uma diversidade nas respostas.

Categoria 2 - Atitudes de ACT na vida cotidiana

A maior parte dos professores em formação inicial (cerca de 92%) concordaram com a assertiva A4 (Devemos questionar a ciência e tecnologia). Esse dado é relevante, pois, como ressalta Binatto et al. (2015), questionar CT aproxima os licenciandos de uma visão de não-neutralidade da Ciência e Tecnologia.

No entanto, a variância (1,19) e o desvio padrão (1,09) observados nessa assertiva indicam uma variabilidade significativa nas respostas. Uma possível explicação para esse resultado é que alguns participantes ainda compreendem CT de maneira ingênua, o que será discutido de maneira mais aprofundada no tópico seguinte. Nesse contexto, destaca-se que é cada vez mais necessário que os futuros professores desenvolvam uma postura crítica, questionando os impactos da evolução e aplicação da Ciência e da Tecnologia.

Ao analisar a afirmativa A17 (Compreender CT me auxilia a tomar decisões conscientes), percebeu-se que cerca de 87% dos participantes concordaram. Tal resultado é coerente com o Santos e Mortimer (2001) ao explicarem que CT auxiliam mutuamente, capacitando os cidadãos a utilizar o conhecimento científico e tecnológico para resolver problemas do cotidiano e tomar decisões com responsabilidade.

Já em relação a assertiva A19 (Consigno identificar os conceitos e aplicações científicas e tecnológicas na sociedade), observou-se que 38% dos participantes concordam totalmente, 51,4% concordam parcialmente e 7,7% são indiferentes ou discordam totalmente. Esses resultados indicam que, possivelmente, a maior parte dos futuros professores conseguem estabelecer certas relações entre Ciência, Tecnologia e Sociedade. Esse elemento é muito relevante pois, relacionar conceitos científicos e tecnológicos com aplicações na sociedade é essencial para o desenvolvimento da ACT. Além disso, a compreensão de CT auxilia na tomada de decisões que envolvem aspectos econômicos, sociais e políticos que permeiam a sociedade (Lorenzetti, 2021).

Com relação a variância e desvio padrão das assertivas A17 e A19, notou-se uma menor variabilidade, ou seja, maior proximidade entre as respostas dos participantes. Ademais, observando a média das duas assertivas, é possível notar que, de modo geral, os futuros professores parecem reconhecer aspectos de ACT na vida cotidiana.

Categoria 3 - Aspectos da Natureza da Ciência e da Tecnologia

Mais de 25% do universo pesquisado concordou com a assertiva A2 (Os conhecimentos científicos são infalíveis), a qual manifesta a perspectiva de superioridade do modelo de decisões tecnocráticas, em que se entende a Ciência enquanto conhecimento superior a todos os outros e onde o elemento da incerteza é inaceitável (Auler & Delizoicov, 2001). Essa visão é comum na sociedade moderna, a qual, de acordo com Souza, Lorenzetti e Aires (2021), passou a confiar em CT como quem confia em uma divindade, de modo a trocar a fé em Deus pela fé no progresso científico e tecnológico. Visões reducionistas como essa precisam ser problematizadas por desconsiderarem construções subjacentes à produção do conhecimento científico (Auler & Delizoicov, 2001), principalmente ao se considerar o contexto da formação de professores de Ciências da Natureza, que imprimirão suas crenças e concepções em suas futuras práticas pedagógicas.

Nesse contexto, não se pode confundir o desenvolvimento de uma concepção crítica sobre CT com o negacionismo científico. Ao causar essa provocação, Latour (2020) questionou se não teríamos “errado na dose” em nossas críticas à Ciência, de maneira a colaborar com a recente onda de desconfiança em relação aos fatos científicos e com as “teorias da conspiração”. Quanto a isso, ao analisar os dados deste estudo, percebeu-se que a grande maioria dos professores (92,8%) discordou da assertiva A5 (Não devemos confiar em ciência e tecnologia), porém, uma parcela de participantes concordou com a ideia (2,7%) e outros que se mostraram indiferentes (4,5%), dados que se mostram preocupantes haja vista que os participantes serão professores na área das Ciências da Natureza.

Além disso, uma parcela significativa (10,8%) afirmou ser indiferente à assertiva A6 (Questionar CT é ser negacionista), enquanto 7,2% concordou. Esses dados reafirmam a necessidade da discussão de elementos da NdC&T nas licenciaturas em Ciências da Natureza, inclusive no que tange as diferenças entre a concepção crítica de Ciência e o negacionismo científico, o que não é trivial e deve ser discutido de maneira aprofundada. Nesse sentido, concorda-se com Vilela e Selles (2020), ao afirmarem que o caminho para uma educação em ciências crítica é “o caminho da não alienação dos sujeitos nas dinâmicas educativas, de modo a torná-los mais conscientes dos limites da ciência e mais alertas acerca da complexidade das pressões sociais que produzem o negacionismo” (Vilela & Selles, 2020, p. 1741).

Sobre a assertiva A3 (Ciência e Tecnologia não devem ser influenciadas por fatores sociais, políticos, religiosos, econômicos e éticos), a qual defende uma ideia de CT neutra, não influenciada por questões externas, apresentou concordância de 34,2%, enquanto 9% dos participantes se mostrou indiferente. A ideia de que CT são autônomas e que não dependem de influências sociais é um dos argumentos do determinismo tecnológico. Em contrapartida, Auler e Delizoicov (2001) explicam que o avanço tecnológico não opera por si mesmo, sendo, na realidade, um avanço social, ou seja, as mudanças acontecem para favorecer certos grupos e dependem de condições sociais, políticas e econômicas. Depreende-se então que, ao considerar que tais fatores não devem influenciar CT, desconsidera-se as potencialidades do ser humano e as relações que a sociedade estabelece com CT. Além disso, é preciso que os professores de Ciências da Natureza compreendam que, à medida que o impacto do desenvolvimento científico-tecnológico sobre a natureza e sobre a vida dos indivíduos e das sociedades se amplia, profundas questões sociais e éticas entram em foco, de maneira a se tornar evidente a indissociabilidade entre CT e o compromisso ético no sentido coletivo (Praia & Cachapuz, 2005).

Outro mito comum sobre CT é a ideia de que elas irão resolver todos os problemas do presente, levando a humanidade ao bem estar social. À essa concepção, Auler e Delizoicov (2001) dão o nome de “salvacionismo científico”. No instrumento desta pesquisa, 50,4% dos participantes concordaram com a assertiva A15 (Mais tecnologia gera mais bem estar), sendo que 14,4% concordaram totalmente, o que indica uma possível visão linear entre o desenvolvimento científico-tecnológico e a qualidade de vida da sociedade. A concepção salvacionista também foi encontrada por Fabri e Silveira (2013), que investigaram as ideias de estudantes do Ensino Fundamental sobre Tecnologia e identificaram que eles tendem a destacar, quase exclusivamente, seus benefícios, negligenciando seus impactos negativos.

Na assertiva A16 (Novas tecnologias geram novos perigos), houve 22,6% de discordância, enquanto 18,0% dos participantes se mostraram indiferentes. Esses dados reforçam uma possível dificuldade de alguns participantes reconhecerem as implicações negativas da Tecnologia. Discussões amplas sobre a temática, devem reconhecer que,

como afirmam Fabri e Silveira (2013), a Ciência apresenta duas posições: ao mesmo tempo em que procura desenvolver algo benéfico para a sociedade, pode assumir a posição inversa, trazendo malefícios. Ou seja, para que o mito salvacionista seja superado, é preciso questionar o silenciamento sobre os interesses que estão por trás do desenvolvimento da Ciência e Tecnologia (Rosa & Strieder, 2019).

Ainda sobre NdC&T, na assertiva A14 (Tecnologia é aplicação da ciência), 82,8% dos estudantes concordaram, dos quais 44,1% concordaram totalmente. Com isso, é possível inferir que uma parte muito significativa da amostra analisada apresentou uma concepção reducionista e restrita sobre Tecnologia, pois, de acordo com Cupani (2016), embora a Tecnologia seja, parcialmente, Ciência aplicada, em uma visão ampliada e crítica, essa concepção é desconsiderada. A ideia de Tecnologia como aplicação da Ciência também foi observada em 75% das respostas dos professores de Ciências da Natureza em formação inicial que participaram do estudo de Lima, Dantas e Amaral-Rosa (2024).

De modo geral, parte considerável dos professores concordaram com concepções ingênuas e neutras sobre a NdC&T. Esses resultados concordam com pesquisas na área como a de Rosa e Auler (2016, p. 208), os quais apontam que “embora problematizada, superada na reflexão epistemológica e sociológica contemporânea, a concepção de neutralidade da CT persiste em muitos âmbitos, como em meios de comunicação, setores da Universidade, na sociedade em geral e, também, na Educação em Ciências”.

Conclusão

Este estudo teve como objetivo analisar aspectos de Alfabetização Científica e Tecnológica na formação inicial de professores de Ciências da Natureza de uma universidade pública do nordeste brasileiro. Os resultados indicam que, embora a maior parcela dos participantes reconheça a presença de elementos de ACT em sua formação, parece existir uma predominância de aspectos relacionados à Alfabetização Científica em detrimento da Alfabetização Tecnológica. Ou seja, a dimensão tecnológica parece não receber a atenção devida nessas licenciaturas.

Além disso, persistem concepções ingênuas sobre a Natureza da Ciência e Tecnologia, como as perspectivas salvacionistas, de superioridade do modelo de decisões tecnocráticas e de determinismo tecnológico, o que reforça a necessidade de uma formação docente mais crítica e reflexiva sobre Ciência e Tecnologia. Essas concepções precisam ser problematizadas durante a licenciatura, caso contrário, os professores, quando formados, podem repassar tais visões ingênuas para os estudantes, dificultando que a ACT enquanto objetivo educacional seja alcançada.

No contexto desta investigação ressalta-se a necessidade de inclusão de discussões explícitas sobre a dimensão tecnológica da ACT, bem como questões relacionadas à NdC&T nos currículos de formação de professores de Ciências da Natureza. Desse modo, este trabalho se revela de grande importância por evidenciar elementos de ACT presentes e lacunas existentes nas licenciaturas em Ciências da Natureza, ampliando as discussões na área e suscitando reflexões. Avançar nessa direção é essencial para preparar, não apenas professores mais qualificados, mas também cidadãos conscientes e participativos na sociedade.

Como proposta para investigações futuras, sugere-se examinar quais elementos curriculares e práticas pedagógicas possibilitam o aprofundamento da dimensão tecnológica e favorecem a construção de concepções mais críticas acerca da NdC&T. Além disso, seria relevante explorar de que maneira diferentes abordagens de ensino podem contribuir para o desenvolvimento de uma Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) que integre, efetivamente, aspectos epistemológicos, históricos, sociais e culturais envolvidos na produção científica e tecnológica.

Referências

Auler D., & Delizoicov, D. (2001) Alfabetização científico-tecnológica para quê?. Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte), 3(2), 122-134.

Binatto, P. F., Chapani, D. T., & Duarte, A. C. Formação reflexiva de professores de ciências e enfoque ciência, tecnologia e sociedade: possíveis aproximações. Alexandria: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia, 8(1), 131-152.

Fabri, F., & Silveira, R. M. C. F. (2013). O ensino de ciências nos anos iniciais do ensino fundamental sob a ótica CTS: Uma proposta de trabalho diante dos artefatos tecnológicos que norteiam o cotidiano dos alunos. Investigações em Ensino de Ciências, 18(1), 77–105.

Feijoo, A. M. L. C. (2010). Estatística descritiva: Medidas de dispersão. In A pesquisa e a estatística na psicologia e na educação (pp. 23–27). Centro Edelstein de Pesquisas Sociais.

Firme, R. do N., & Miranda, R. D. (2020). Impactos de um processo formativo na alfabetização científica e tecnológica de licenciandos em química. *Educación Química*, 31(1), 115–126.

Fontoura, H. A., Pereira, E. G. C., & Figueira, S. T. (2020). Formação de professores de ciências no Brasil e alfabetização científica: Desafios e perspectivas. *Uni-pluriversidad*, 20(1), 104–126.

Gatti, B. A. (2004). Estudos quantitativos em educação. *Educação e Pesquisa*, 30(1), 11–30.

Gil, A. C. (2008). Como elaborar projetos de pesquisa (4^a ed.). Atlas.

Latour, B. (2020). Por que a crítica perdeu a força? De questões de fato a questões de interesse. *O Que Nos Faz Pensar*, 29(46), 173–204.

Lima, D. C. F. de, Dantas, J. M., & Amaral-Rosa, M. P. (2024). Do giz às telas interativas: Investigação sobre as dimensões de tecnologia na visão de professores em formação inicial de ciências. *Revista de Estudios y Experiencias en Educación*, 23(53), 104–122.

Lima, D. C. F. de, et al. (2024). Alfabetização tecnológica no ensino de ciências: Um estado do conhecimento entre os anos 2012 a 2022. *Revista Electrónica de Investigación en Educación en Ciencias*, 18(2), 22–33

Lorenzetti, L. (2021). A alfabetização científica e tecnológica: Pressupostos, promoção e avaliação na educação em ciências. In T. Milaré, G. P. Richetti, L. Lorenzetti, & J. P. A. Filho, *Alfabetização científica e tecnológica na educação em ciências* (pp. 47–72). Livraria da Física.

Nunes, A. O., Dantas, J. M., & Leite, R. F. (2021). Índícios de alfabetização científica e tecnológica em cursos de formação inicial de professores de química: Análise dos projetos pedagógicos. *Tecné, Episteme y Didaxis: TED*, 432–437.

Pscheidt, C., & Lorenzetti, L. (2020). Contribuições de um curso de formação continuada para a promoção da alfabetização científica de docentes no Museu da Terra e da Vida. *Alexandria: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia*, 13(1), 155–179.

Praia, J., & Cachapuz, A. (2005). Ciência-Tecnologia-Sociedade: Um compromisso ético. *Revista Iberoamericana de Ciencia, Tecnología y Sociedad*, 2(6), 173–194.

Prsybyciem, M. M., Silveira, R. M. C. F., & Miquelin, A. F. (2021). Ativismo sociocientífico e questões sociocientíficas no ensino de ciências: E a dimensão tecnológica? *Ciência & Educação (Bauru)*, 27, 1–21.

Santos, W. L. P. dos, & Mortimer, E. F. (2000). Uma análise de pressupostos teóricos da abordagem CTS (Ciência-Tecnologia-Sociedade) no contexto da educação brasileira. *Ensaio: Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte)*, 2(2), 110–132.

Severino, A. J. (2007). *Metodologia do trabalho científico* (23ª ed.). Cortez.

Rosa, S. E., & Auler, D. (2016). Não neutralidade da ciência-tecnologia: Problematizando silenciamentos em práticas educativas CTS. *Alexandria: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia*, 9(2), 203–231.

Rosa, S. E., & Strieder, R. B. (2019). Não neutralidade da ciência-tecnologia: Verbalizações necessárias para potencializar a constituição de uma cultura de participação. *Linhas Críticas*, 25, 124–149.

Sasseron, L. H., & Carvalho, A. M. P. de. (2011). Alfabetização científica: Uma revisão bibliográfica. *Investigações em Ensino de Ciências*, 16(1), 59–77.

Souza, A. M., Valério, M., & Lorenzetti, L. (2022). As perspectivas CTS e ACT na formação inicial de professores de química. Trabalho apresentado em Atas do I Congresso Internacional de Educação em Ciências e Matemática & II Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Educação em Ciências e Matemática, Porto Alegre: PUCRS, 1–11.

Souza, I. L. N., Lorenzetti, L., & Aires, J. A. (2020). A educação Ciência, Tecnologia e Sociedade enfatizada na temática ligações químicas: Uma análise em livros de Química do Ensino Médio. *Revista Debates em Ensino de Química*, 6(1), 30–52.

Vázquez-Alonso, A. (2010). Importância da alfabetização científica e do conhecimento acerca da natureza da ciência e da tecnologia para a formação de um cidadão. In M. D. Maciel, C. L. C. Amaral, & I. R. B. Guazzelli, *Ciência, tecnologia e sociedade: Pesquisa e ensino* (pp. 43–70). Terracota.

Vilela, M. L., & Selles, S. E. (2020). É possível uma educação em ciências crítica em tempos de negacionismo científico? *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, 37(3), 1722–1747.

Anexos



Gráficos 1 e 2



Gráficos 3 e 4



Gráficos 5 e 6



Tabelas

CÓDIGO: HS0039

AUTOR: JACIARA NARA DA SILVA FERREIRA

ORIENTADOR: ALESSANDRO AUGUSTO DE BARROS FACANHA

TÍTULO: Experiência formativa no ensino das ciências

Resumo

O presente relatório apresenta as ações desenvolvidas no âmbito do plano de trabalho intitulado “Experiência formativa no ensino das ciências”, vinculado ao projeto “Habilidades Cognitivas e Ensino de Ciências: uma proposta de alfabetização científica”. A proposta previa inicialmente a realização de uma investigação sobre o ensino de Ciências nas séries iniciais da Educação Básica, com observação etnográfica de professores, análise do processo de aprendizagem de estudantes e aplicação de estratégias metodológicas com o uso de tecnologias digitais. No entanto, o cronograma precisou ser ajustado devido a entraves logísticos e institucionais, que inviabilizaram a intervenção direta nas escolas. As atividades se concentraram, portanto, na etapa de aprofundamento teórico, com ênfase nos estudos de Leontiev, Vigotski e outros autores da Psicologia Histórico-Cultural. Também houve apresentação do projeto em uma escola da rede municipal de Caicó/RN, e recepção de crianças em visita ao laboratório da universidade. O trabalho, ainda que não tenha concretizado todas as etapas inicialmente previstas, contribuiu significativamente para a formação acadêmico-científica da pesquisadora, especialmente no que tange à articulação entre teoria e prática no ensino de Ciências.

Palavras-chave: Alfabetização Científica; Ciências; Docência; Leontiev.

TITLE: Formative Experience in Science Teaching

Abstract

This report presents the activities developed as part of the research plan entitled “Formative Experience in Science Teaching”, linked to the project “Cognitive Skills and Science Teaching: a proposal for scientific literacy”. Initially, the project aimed to investigate Science teaching practices in elementary school through ethnographic observation, analysis of students' scientific knowledge, and the application of active teaching methodologies with digital technologies. Due to logistical and scheduling limitations in partner schools, the practical implementation was not fully carried out. Instead, the team focused on theoretical studies, especially the works of Leontiev and Vygotsky within the Historical-Cultural Psychology framework. The project was also presented to a local public school, and a group of children visited the university

laboratory for a brief educational exchange. Despite the partial implementation, the research provided valuable learning and deepened the researcher's understanding of teaching practices in Science Education.

Keywords: Scientific Literacy; Science; Teaching; Leontiev.

Introdução

O projeto de Iniciação Científica teve como ponto de partida a preocupação com os baixos indicadores de aprendizagem em Ciências da Natureza no Ensino Fundamental, conforme apontado por avaliações como o PISA. Fundamentado nos estudos de Delizoicov, Krasilchik, Marandino, Chassot, Vigotski e Leontiev, o plano de trabalho buscava compreender como o ensino de Ciências se articula com a formação docente, as metodologias de ensino e o desenvolvimento de habilidades cognitivas e científicas em alunos da rede pública. A proposta previa intervenções formativas em escolas municipais de Caicó/RN, articuladas com metodologias ativas e uso de tecnologias digitais, visando promover processos de alfabetização científica. Ao longo da execução, porém, foi necessário redirecionar o foco da pesquisa para o aprofundamento teórico, tendo em vista as limitações enfrentadas para a realização das atividades de campo.

Metodologia

A metodologia proposta previa a realização de uma investigação qualitativa de caráter etnográfico, com observações em salas de aula, análise de estratégias didáticas e aplicação de intervenções com uso de tecnologias digitais. No entanto, o plano sofreu readequações. A equipe realizou uma visita a uma escola da rede municipal de Caicó/RN para apresentar o projeto à gestão e à professora responsável, mas dificuldades de compatibilização de horários e limitações institucionais impossibilitaram o desenvolvimento das atividades previstas com alunos e professores. Diante disso, o grupo de pesquisa concentrou-se na leitura e discussão de textos teóricos de base histórico-cultural, com destaque para os conceitos de necessidade, motivo, interesse e atividade em Leontiev, além dos fundamentos do ensino desenvolvimental em Vigotski. Também foi realizada a recepção de crianças visitantes no laboratório da universidade, promovendo trocas formativas breves com esse público.

Resultados e Discussões

Embora as ações práticas nas escolas não tenham sido efetivadas conforme o cronograma inicial, o projeto resultou em avanços importantes na formação teórica da discente. As leituras e discussões realizadas aprofundaram a compreensão sobre os processos motivacionais envolvidos na aprendizagem, conforme proposto por Leontiev (1961) ao discutir as necessidades e os motivos da atividade humana. A articulação entre teoria e prática foi discutida criticamente no grupo de estudo, reforçando o papel da motivação, dos interesses e do contexto social na formação docente e no processo de ensino-aprendizagem. A recepção das crianças no laboratório, ainda que pontual, foi significativa para repensar formas de divulgação científica e aproximação da

universidade com a educação básica. Esses momentos permitiram refletir sobre a importância de uma formação pautada na realidade local e na escuta ativa dos sujeitos envolvidos no processo educativo.

Conclusão

O projeto, embora não tenha se desenvolvido integralmente como previsto, proporcionou experiências significativas de formação acadêmica e científica. O estudo das teorias de Leontiev e Vigotski possibilitou compreender com mais profundidade os processos psicológicos e sociais envolvidos no ensino de Ciências, bem como refletir sobre os desafios da prática pedagógica nas escolas públicas. A impossibilidade de aplicação direta não impediu a construção de conhecimentos relevantes para a formação docente, destacando-se a importância da flexibilidade metodológica e da apropriação crítica de referenciais teóricos. A vivência parcial com crianças no laboratório e o contato com a realidade escolar local contribuíram para consolidar o compromisso social da universidade com a educação pública.

Referências

PRESTES, Zoia; TUNES, Elizabeth; NASCIMENTO, Ruben. Lev Semionovitch Vigotski: um estudo da vida e da obra do criador da Psicologia Histórico-Cultural. In: TUNES, Elizabeth; PRESTES, Zoia (Orgs.). Ensino Desenvolvimento: vida, pensamento e obra dos principais representantes russos. 2. ed. Uberlândia: EDUFU, 2017. v. 1, p. 57–68. TALÍZINA, Nina Fiodorovna. Vias para a formação da motivação escolar. In: TUNES, Elizabeth; PRESTES, Zoia (Orgs.). Ensino Desenvolvimento: vida, pensamento e obra dos principais representantes russos. Uberlândia: EDUFU, 2017. v. 1, p. 225–232. Tradução: Igor A. D. Pedrini e Silvana Malusá. Revisão técnica: Roberto Valdés Puentes. LEONTIEV, Aleksei Nikolaevich. As necessidades e os motivos da atividade (1961). In: SMIRNOV, A. A.; LEONTIEV, A. N.; RUBINSTEIN, S. L.; TIEPLOV, B. M. Psicologia: antologia. [S.l.]: [s.n.], 1961. Tradução do espanhol por Andréa Maturano Longarezi e Patrícia Lopes Jorge Franco. Revisão técnica: Elaine Sampaio Araújo.

CÓDIGO: HS0577

AUTOR: MARCELA KAILANNY DOS SANTOS RODRIGUES

ORIENTADOR: LILIANE DOS SANTOS GUTIERRE

TÍTULO: ESTUDOS E PESQUISAS SOBRE A FERRAMENTA CRITÉRIOS DE ADEQUAÇÃO DIDÁTICA NO ENSINO DE MATEMÁTICA

Resumo

Este estudo, desenvolvido no âmbito do Grupo Potiguar de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática (GPEP/UFRN), analisa as contribuições do jogo didático R&P para o ensino de razão e proporção, fundamentado nos Critérios de Adequação Didática (CAD). A pesquisa, de abordagem qualitativa e exploratória (Gil, 2002), contou com a participação colaborativa de sete integrantes do grupo, que avaliaram potencialidades e fragilidades do jogo. Os resultados evidenciam que o ensino de Matemática enfrenta desafios relacionados à abstração dos conteúdos, ao predomínio de métodos tradicionais e à falta de conexão com o cotidiano dos alunos.

Nesse contexto, os jogos matemáticos surgem como recurso inovador e motivador, favorecendo aprendizagens significativas. As discussões permitiram aprimorar o jogo em aspectos como clareza das regras, inclusão de situações do cotidiano, simplificação de enunciados e adaptação da linguagem. Observou-se ainda a relevância da acessibilidade e da integração com políticas como o Pacto Nacional de Recomposição de Aprendizagem (PNRA). Conclui-se que o jogo R&P, à luz dos CAD, promove engajamento, cooperação e autonomia, reduzindo a ansiedade diante da disciplina e contribuindo para práticas pedagógicas mais inclusivas, dinâmicas e fundamentadas teoricamente.

Palavras-chave: Educação Matemática; Jogos Didáticos: Razão e Proporção; CAD;

TITLE: Studies and Research on the Didactic Adequacy Criteria Tool in Education

Abstract

This study, carried out within the Potiguar Group for Studies and Research in Mathematics Education (GPEP/UFRN), analyzes the contributions of the educational game R&P to the teaching of ratio and proportion, based on the Criteria of Didactical

Suitability (CAD). The research, with a qualitative and exploratory approach (Gil, 2002), involved the collaborative participation of seven group members who assessed the game's strengths and weaknesses. Results indicate that mathematics teaching faces challenges related to the abstract nature of concepts, predominance of traditional methods, and lack of connection with students' everyday life.

In this context, mathematical games emerge as innovative and motivating tools that foster meaningful learning. The discussions led to improvements in the game, including clearer rules, incorporation of daily-life situations, simplification of statements, and adaptation of language. Accessibility and alignment with policies such as the National Pact for Learning Recovery (PNRA) were also emphasized. It is concluded that the R&P game, under the CAD perspective, enhances engagement, cooperation, and autonomy, reduces math anxiety, and contributes to more inclusive, dynamic, and theoretically grounded teaching practices.

Keywords: Mathematics Education; Educational Games; Ratio and Proportion; CAD;

Introdução

Neste relatório, apresentamos um estudo de pesquisa de iniciação científica, com base em estudos desenvolvidos no Grupo de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática (GPEP) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Desenvolvemos estudos com base nos Critérios de Adequação Didática na Matemática (CAD), com foco na análise desses critérios aplicados a um jogo didático matemático de minha autoria. A educação matemática vivencia desafios históricos devido ao seu modo abstrato e a sua interpretação de dificuldade, apresentada por muitos alunos.

Os jogos matemáticos têm se destacado como ferramentas pedagógicas mais eficientes, tornando o aprendizado em algo mais significativo. Autores como Grando (2000), Behr (1983) e Kishimoto (1994) reforçam a importância dos jogos na construção do conhecimento, destacando seu papel motivador e sua capacidade em trazer conceitos de maneira concreta e utilizando materiais manipulativos.

A abordagem lúdica torna a matemática mais dinâmica, acessível e comum no cotidiano dos alunos. De acordo com Grando (1995; 2000 e 2004) a inserção dos jogos no contexto educacional numa perspectiva de resolução de problemas é importante. Assim, de acordo com Moura (1994), “Partimos do pressuposto de que o processo desencadeado pelo jogo é semelhante ao desenvolvido na resolução de um problema, embora, na situação de jogo, o problema se apresente dinâmico, ou seja, como um problema em movimento” (Moura, 1994, p. 53). Ainda trazemos para corroborar Behr, 1983 que diz o seguinte:

“Os materiais manipulativos oferecem um mecanismo capaz de libertar o processo de pensamento das crianças visto que a compreensão de uma situação particular numa sequência de atividades com materiais manipulativos podem contribuir para uma contínua reconstrução das condições do problema e podem permitir uma dinâmica de interação entre a resolução e as condições do problema” (Behr, 1983, p. 121).

Para compreender plenamente a aplicação dos Critérios de Adequação Didática, é fundamental considerar a complexidade e a interdependência dos diferentes aspectos que compõem o processo de ensino-aprendizagem, esses critérios incluem os aspectos afetivo, cognitivo, ecológico, epistêmico, interacional e mediacional. Além disso, o autor enfatiza que esses Critérios não devem ser analisados de modo isolado, em razão de haver interações entre eles e seus diversos elementos, influenciando-se mutuamente no processo educativo.

Tendo em vista os princípios que norteiam esta pesquisa, elaboramos a seguinte pergunta de pesquisa: como o uso do Jogo R&P, fundamentado nos Critérios de Adequação Didática, pode contribuir para o ensino de razão e proporção no contexto das práticas pedagógicas em Matemática? De modo que temos por objetivo geral: analisar as contribuições do Jogo R&P, à luz dos Critérios de Adequação Didática, para o ensino de razão e proporção no contexto das práticas pedagógicas em Matemática.

Que por sua vez nos fez elaborar os seguintes objetivos específicos: 1- Compreender as potencialidades do Jogo R&P no processo de ensino e aprendizagem de razão e proporção e 2- Refletir sobre os desafios e possibilidades do uso de jogos didáticos no ensino de Matemática. Nas próximas seções falaremos sobre a revisão da literatura, a metodologia utilizada e os resultados e discussões a partir da análise em grupo colaborativo.

Metodologia

Aqui falaremos sobre a metodologia adotada durante a pesquisa. Trata-se de uma pesquisa qualitativa (Gil, 2002). Quanto aos objetivos ela é exploratória, que segundo Gil (2002, p. 41) “estas pesquisas têm como objetivo proporcionar maior familiaridade com o problema, com vistas a torná-lo mais explícito ou a constituir hipóteses”. O jogo foi analisado de modo colaborativo com os membros do Grupo Potiguar de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática (GPEP) de modo que pudemos observar as potencialidades e fragilidades desse jogo, possibilitando assim uma melhoria para o jogo em si, para a prática dos professores e para o ensino de matemática.

A pesquisa colaborativa segundo Garcia, Gava e Rocha (2018) apud Magalhães (2016)

é uma metodologia de pesquisa no âmbito da educação, a qual considera que o conhecimento é construído por meio das interações entre os sujeitos. Dessa forma, buscam-se transformações por meio de instrumentos que permitem aos indivíduos refletirem sobre os sentidos e significados de suas próprias ações e as dos outros.

Tendo em vista essa definição, a seguir apresentamos os resultados das discussões realizadas pelos membros do GPEP no dia 02 de julho de 2025 às 20h via google meet, contamos com a participação de 7 membros e por questões de ética eles serão chamados

pelas iniciais do primeiro e segundo nome, logo participaram: P1, P2, P3, P4, P5, P6 e P7.

Resultados e Discussões

A partir das aplicações realizadas, observou-se que o ensino de Matemática apresenta diversos desafios, tanto para professores quanto para estudantes. Entre os fatores que contribuem para essas dificuldades, destacam-se a abstração dos conteúdos, a predominância de abordagens tradicionais em sala de aula e a ausência de conexão entre os conceitos matemáticos e a realidade cotidiana dos alunos.

Diante desse cenário, torna-se essencial adotar metodologias inovadoras que despertem a curiosidade, promovam o engajamento e favoreçam a compreensão dos conceitos matemáticos de forma mais significativa e contextualizada. Nesse sentido, o jogo educativo em análise foi aprimorado com base nas contribuições dos participantes do GPEP, cujas observações foram organizadas em eixos temáticos e possibilitaram ajustes relevantes à proposta.

O professor P1 (comentário cedido em 02/07/25) destacou a importância de aprofundar as explicações sobre o motivo pelo qual o jogo constitui uma ferramenta valiosa para o ensino. Conforme Behr (1983), “os materiais manipulativos oferecem um mecanismo capaz de libertar o processo de pensamento das crianças...”, o que reforça a eficácia desses recursos para favorecer abordagens inovadoras na aprendizagem matemática. De forma complementar, Albuquerque (1954) ressalta que o jogo didático “[...] serve para fixação ou treino da aprendizagem...”. A partir dessa observação, foram incorporadas referências teóricas que sustentam o papel do jogo na construção do conhecimento.

Ainda segundo P1, era necessário esclarecer melhor os conceitos do jogo, explicitar o porquê de sua estrutura e detalhar seus elementos. Reconhecemos que, inicialmente, tivemos dificuldades para definir o conceito do jogo e compreender seu funcionamento, mas, com pesquisas e contribuições recebidas, alcançamos os resultados satisfatórios.

O professor P2 (comentário de 02/07/25) levantou questões sobre o número de cartas e de jogadores, aspectos que demandaram diversas reformulações até se chegar a uma configuração adequada, tornando o jogo mais flexível e adaptável a diferentes contextos escolares. Já a professora P3 sugeriu incluir questões que contemplassem a diversidade do cotidiano infantil, garantindo maior inclusão. O professor P4 reforçou a necessidade de simplificar determinadas perguntas, considerando que o conteúdo de Razão e Proporção trabalhado era introdutório. Assim, reformulamos alguns enunciados para adequá-los às habilidades previstas para o ano escolar.

Outra contribuição de P1 foi quanto à clareza das regras de jogabilidade, sugerindo detalhar aspectos técnicos como a dinâmica, o número de participantes e as instruções. Atendendo a essa recomendação, reformulei a explicação, buscando uma linguagem mais clara e acessível. O professor P2 também enfatizou a importância de realizar testes

para definir o número ideal de participantes, rodadas e sequências, o que será explorado em etapas futuras da pesquisa.

A professora P3 reforçou que o jogo deveria atuar como ferramenta introdutória e formativa, contemplando diferentes perfis de alunos, e o professor P2 sugeriu incluir recursos de Comunicação Alternativa Aumentativa (CAA) e materiais acessíveis visual e taticamente. Por conta do tempo limitado de pesquisa, pretendo implementar tais recursos em trabalhos futuros.

O professor P5 sugeriu retirar figuras geométricas que pudessem gerar confusão, mantendo apenas as essenciais ao conteúdo, além de recomendar a adequação dos nomes presentes nas questões para termos mais comuns no Nordeste. A professora P6 solicitou que fossem incluídas definições gerais mais detalhadas no artigo científico, o que foi atendido.

Por fim, P2, P7 e P5 destacaram a relevância de considerar o Pacto Nacional de Recomposição de Aprendizagem (PNRA), visando aproximar o jogo da realidade dos alunos. Já P5 e P3 reforçaram que a linguagem utilizada nas descrições deveria ser mais simples e direta, facilitando a compreensão pelos estudantes.

Essas contribuições, reunidas e aplicadas, resultaram em uma proposta mais clara, inclusiva e alinhada às necessidades pedagógicas, mantendo o foco na aprendizagem significativa dos conceitos de Razão e Proporção.

Conclusão

Os resultados deste estudo destacam a importância de repensar o ensino de Matemática a partir de práticas inovadoras que dialoguem com a realidade dos estudantes. O jogo R&P, analisado sob a ótica dos Critérios de Adequação Didática, demonstrou potencial para tornar a aprendizagem de razão e proporção mais significativa, superando dificuldades frequentemente enfrentadas pelos alunos quando esses conteúdos são ensinados de forma tradicional.

A experiência colaborativa no GPEP contribuiu tanto para a avaliação do jogo quanto para a reflexão sobre o papel do professor na mediação pedagógica. As sugestões recebidas — como ajustes nas regras, simplificação de enunciados e adequação da linguagem — mostraram que a elaboração de materiais didáticos deve ser um processo contínuo, flexível e coletivo, de modo a atender melhor às necessidades dos estudantes.

Os Critérios de Adequação Didática se mostraram fundamentais para orientar essa prática, pois abrangem dimensões cognitivas, afetivas, epistêmicas, interacionais, mediacionais e ecológicas. Essa perspectiva amplia a compreensão do ensino de Matemática para além do domínio conceitual, incluindo motivação, acessibilidade e integração com o contexto sociocultural, o que torna o processo mais inclusivo e eficaz.

Por fim, a pesquisa reafirma que o uso de jogos na Educação Matemática vai além do entretenimento, sendo uma estratégia capaz de desenvolver raciocínio lógico, cooperação e autonomia, além de reduzir a ansiedade diante da disciplina. O jogo R&P, aliado aos Critérios de Adequação Didática, constitui-se como uma proposta promissora para fortalecer o ensino e a aprendizagem, ao mesmo tempo em que aponta para a necessidade de práticas pedagógicas fundamentadas teoricamente e continuamente aprimoradas.

Referências

ALBUQUERQUE, J. O jogo didático. 1954.

ALVES, M. A importância dos livros didáticos como fonte para a História da Educação Matemática. 2018.

BARRETO, S. As relações proporcionais no cotidiano. 2001.

BEHR, M. Materiais manipulativos e o processo de pensamento das crianças. 1983.

BRASIL. Base Nacional Comum Curricular (BNCC). 2017.

BRASIL. Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs). 1998.

FREIRE, P. A problematização e o aprendizado da realidade. 1999.

GARCIA, Vanessa Ferreira; GAVA, Fabiana Goveia; ROCHA, Milena Trude Lima Giacometel da. PESQUISA COLABORATIVA EM EDUCAÇÃO. Ensaios Pedagógicos, [S. l.], v. 2, n. 1, p. p.73–80, 2018. DOI: 10.14244/enp.v2i1.61. Disponível em: <https://www.ensaiospedagogicos.ufscar.br/index.php/ENP/article/view/61>. Acesso em: 13 ago. 2025.

GRANDO, N. O uso de jogos matemáticos no ensino. 1995, 2000, 2004.

KISHIMOTO, T. O papel do jogo na Educação Matemática. (citado por Souza, 2010).

MENDONÇA, R. O problema como ponto de partida na aprendizagem matemática. 1993.

MOURA, M. Jogos matemáticos e a resolução de problemas. 1994.

NATIONAL COUNCIL OF TEACHERS OF MATHEMATICS (NCTM). 1982 (citado por Paula, 2012).

PAULA, R. A importância das razões e proporções na educação matemática. 2012.

PONCE, J. Didática Magna. 1997.

RIBEIRO, A. O uso de jogos como alternativa no ensino-aprendizagem da matemática. 2009.

ROUSSEAU, J. A Educação e o jogo como ferramenta pedagógica. Século XVIII.

SOUZA, L. Jogos na Educação Matemática. 2010.

VALENTE, W. A matemática nos livros didáticos do ginásio. 2004.

SOL, Telesforo; BREDÁ, Adriana; RICHIT, Adriana; SALA-SEBASTIÀ, Gemma. Critérios de adequação didática emergentes na argumentação prática de futuros pedagogos. Zetetike, Campinas, SP, v. 32, n. 00, p. e024004, 2024. DOI: 10.20396/zet.v32i00.8676234.

Sousa, R. D. F. de, & Gutierrez, L. dos S. (2025). Sequência Didática para o ensino de Matemática mobilizados a partir dos Critérios de Adequação Didática: um guia de elaboração. PARADIGMA, 46(1), e2025023. <https://doi.org/10.37618/PARADIGMA.1011-2251.2025.e2025023.id1613>

Martins, A. C., Tinti, D. da S., Silva, J. F. da, & Breda, A. (2024). Evidências do uso do Critério de Adequação Interacional no planejamento de aulas sob a perspectiva da Gamificação: um estudo com futuros professores de Matemática. PARADIGMA, 45(2), e2024005. <https://doi.org/10.37618/PARADIGMA.1011-2251.2024.e2024005.id1542>

SILVA, R. A.; FELICETTI, V. L.; BACKES, L.; BREDÁ, A. abordagem ontosemiótica da cognição e instrução matemática: formação continuada nas produções de Mestrado e Doutorado no Brasil (2016-2020). Revista Paradigma, Vol. XLIV, Edição Temática: EOS. Questões e Métodos; junho de 2023 / 269 - 292. DOI: 10.37618

Anexos



Figura 1 - cartas de perguntas e respostas sobre Razão



Figura 2 - cartas de perguntas e respostas sobre Proporção

CÓDIGO: HS0669

AUTOR: KAIO MURILO SALES DE LIMA

COAUTOR: MICHELLE NEVES DE ALMEIDA

ORIENTADOR: GISELLE COSTA DE SOUSA

TÍTULO: Constituição de Repositório interativo de temas e obras ligados às Alianças entre História da Matemática e Tecnologias Digitais

Resumo

Este artigo apresenta os resultados de um projeto de Iniciação Científica vinculado à UFRN, cujo objetivo principal é fortalecer a Aliança entre a História da Matemática (HM) e as Tecnologias Digitais (TD) por meio da ampliação do repositório interativo “Linha do Tempo – Matemáticos e Obras”. A iniciativa busca promover pesquisas e práticas educacionais que integrem elementos históricos e tecnológicos, fundamentadas em estudos de autores como Sousa, Miguel, Miorim e Borba. A metodologia adotada tem abordagem qualitativa, com procedimentos bibliográficos focados na atualização, acessibilidade e organização historiográfica do repositório, com ênfase em aproximações da educação matemática inclusiva. As atividades realizadas incluíram a reescrita e atualização de conteúdos e a produção de podcasts. Como resultados, destacam-se também a divulgação científica por meio de artigos, participação em eventos acadêmicos e a condução de uma oficina formativa. O projeto evidenciou impactos positivos tanto na produção acadêmica quanto na formação dos bolsistas, reforçando também o potencial da Aliança entre HM e TD no contexto da educação matemática.

Palavras-chave: Aliança entre História da Matemática e Tecnologias; Linha do tempo;

TITLE: Creation of an interactive repository of themes and works related to the Alliances between the History of Mathematics and Digital Technologies

Abstract

This article presents the results of a Scientific Initiation project linked to UFRN, whose main objective is to strengthen the Alliance between History of Mathematics (HM) and Digital Technologies (DT) through the expansion of the interactive repository "Timeline – Mathematicians and Works." The initiative seeks to promote research and educational practices that integrate historical and technological elements, based on studies by authors

such as Sousa, Miguel, Miorim, and Borba. The methodology adopted is qualitative, with bibliographic procedures aimed at updating, accessibility, and historiographical organization of the repository, with an emphasis on inclusive mathematics education approaches. Activities included rewriting and updating content and producing podcasts. Other outcomes include scientific dissemination through articles, participation in academic events, and a training workshop. The project demonstrated positive impacts on both academic production and the training of scholarship recipients, also reinforcing the potential of the Alliance between HM and DT in the context of mathematics education.

Keywords: Alliance between History of Mathematics and Technologies; Interactive;

Introdução

Este artigo busca apresentar os resultados do plano de trabalho de Iniciação Científica (IC), intitulado “Constituição de 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”, desenvolvido no âmbito do projeto de pesquisa “Conexões Potenciais entre História da Matemática e TDIC: Aporte para o Fomento de Atividades-Históricas-com-Tecnologias” (PROPESQ/UFRN). O foco da investigação é a constituição e ampliação do repositório digital intitulado “Linha do Tempo - Matemáticos e Obras”, feito em um ambiente interativo que reúne estudiosos, temas e produções vinculadas às Alianças entre a História da Matemática (HM) e as Tecnologias Digitais (TD), com aproximações à Educação Matemática Inclusiva.

Esse repositório interativo busca contribuir com pesquisas e práticas educacionais que articulam a HM ao uso de TD. A proposta valoriza a contextualização histórica como elemento didático e integra ferramentas tecnológicas na construção do conhecimento matemático, ampliando as possibilidades de ensino e aprendizagem. Essa concepção está ancorada em referências que discutem a inserção da HM no ensino e a presença das TD como mediadoras pedagógicas. Destacam-se as contribuições de Sousa (2020a; 2020b; 2023) e Sousa, Gomes e Santos (2025), sobre a Aliança entre HM, TD e Investigação Matemática (IM); Miguel e Miorim (2019), acerca da relevância da HM no cotidiano escolar e nos currículos; além de Borba e Penteado (2019), sobre os impactos das TD na prática docente e na formação. Esses referenciais, entre outros, dão sustentação à pesquisa e orientam a pesquisa iniciada em 2017, cujos desdobramentos seguem em aprofundamento neste plano de trabalho.

O levantamento de Costa e Sousa (2017), em anais e bancos de teses e dissertações, mostrou a escassez de produções sobre a articulação entre HM e TD, embora destacasse seu potencial no ensino de matemática. A análise identificou parâmetros recorrentes, como a predominância de abordagens qualitativas, foco em conteúdos geométricos, uso frequente do GeoGebra e a produção de materiais com intencionalidade educacional.

Em continuidade, Sousa e Gomes (2020) desenvolveram e aprofundaram o conceito de “atividades-históricas-com-tecnologia”, compreendidas como propostas que articulam problemas históricos e investigação matemática mediadas por recursos tecnológicos.

Dessa abordagem, surgiu o conceito de “investigações-históricas-com-tecnologias”, consolidando mais um elemento da referida Aliança. Nesse contexto, o plano de trabalho de 2019-2020, intitulado “Aporte para fomento de atividades-históricas-com-tecnologias”, propôs a criação de um repositório com foco inicial na Geometria, culminando no primeiro protótipo de uma Linha do Tempo Interativa inspirada no site MacTutor. Essa Linha do Tempo organiza, cronologicamente, estudiosos e suas obras, associadas a problemas matemáticos com potencial didático, estabelecendo uma base para a elaboração de atividades com suporte tecnológico e fundamentação histórica.

Desde então, a proposta foi ampliada e consolidada em cinco planos de trabalho consecutivos, sob orientação da professora Giselle Costa de Sousa. Os dois primeiros (2020-2022), priorizaram a criação da Linha do Tempo e o aprofundamento de seus fundamentos históricos e didáticos. Entre 2022 e 2024, buscou-se ampliar o repositório para além da Geometria, incorporando áudios e organização por temas e obras. O plano atual (2024-2025), com dois bolsistas, mantém essa trajetória, priorizando o polimento de conteúdos (textos, imagens, obras, áudios), ampliação da acessibilidade e a criação de um site que reúna a Linha do Tempo, podcasts e publicações da Aliança em um único ambiente.

Com base nesse percurso e objetivos, definiu-se um conjunto de ações que orientaram o desenvolvimento do plano de trabalho, descritas na seção de procedimentos metodológico.

Metodologia

A pesquisa desenvolvida neste plano de trabalho caracteriza-se como abordagem qualitativa e de procedimento bibliográfica, conforme a definição de Gil (2017), para quem esse tipo de investigação é realizada a partir de material já elaborado, constituído principalmente por trabalhos acadêmicos, livros, artigos científicos e outras fontes documentais secundárias. A abordagem qualitativa revela-se adequada por possibilitar uma compreensão aprofundada dos sentidos atribuídos à articulação entre História da Matemática (HM), Tecnologias Digitais (TD) e Educação Matemática Inclusiva, sem a intenção de mensurar variáveis, mas sim interpretar práticas e significados construídos ao longo da trajetória deste plano de trabalho.

Neste estudo, o procedimento bibliográfico justifica-se pela necessidade de retomar, organizar e reelaborar conteúdos produzidos em planos de trabalho anteriores acerca das Alianças entre HM e TD. Estes conteúdos foram revisados com o propósito de atualizar sua linguagem à luz da historiografia atualizada, evitando anacronismos* e respeitando os contextos históricos da produção do conhecimento matemático, conforme orienta Saito (2015). Paralelamente, buscou-se adaptá-los a formatos acessíveis, considerando os princípios da Educação Matemática Inclusiva, entendida como uma abordagem que visa garantir o acesso, a participação e a aprendizagem de todos os estudantes, com ou sem deficiência, por meio de práticas pedagógicas mediadas por tecnologias e atentas à diversidade (Silva; Borba, 2019).

A principal ação desenvolvida foi a ampliação do repositório digital intitulado “Linha do Tempo - Matemáticos e Obras”**, por meio da reescrita de 13 textos/resumos já existentes, sem a inclusão de novos estudiosos, e da produção de 15 novos podcasts***,

baseados nos conteúdos atualizados. Essas informações foram sistematicamente organizadas em uma planilha no Google Planilhas****, que funciona como instrumento de catalogação e acompanhamento do desenvolvimento dos materiais.

A planilha apresenta colunas específicas para o nome do estudioso, ano de referência, texto original, versão reescrita, link da obra do estudioso (quando disponível), link para o podcast anterior (se houver), link para o novo podcast, existência ou não de imagem representativa do personagem, além das fontes utilizadas na elaboração do conteúdo. Ela está estruturada em quatro períodos históricos: Idade Antiga (800 a.E.C. a 474 d.E.C.), Idade Média (476 a 1453), Idade Moderna (1453 a 1789) e Idade Contemporânea (1789 até os dias atuais). Essa divisão segue a proposta de Vicentino (2021), que exclui a pré-história e organiza a história a partir de marcos culturais e políticos amplamente reconhecidos.

Organizar os dados por períodos históricos facilitou a visualização da distribuição dos personagens ao longo do tempo e contribuiu para a construção da narrativa histórica da Linha do Tempo Digital (no site Time Toast Time Line – <https://www.timetoast.com/>), enriquecendo a contextualização dos conteúdos. A planilha utilizada para essa organização também serviu como base para as decisões editoriais tomadas durante o processo, além de orientar a sequência das etapas metodológicas adotadas, que seguem as fases da pesquisa bibliográfica descritas por Gil (2017). Essas fases compreendem a definição e delimitação do tema, o levantamento e seleção do material bibliográfico, a leitura exploratória e crítica das obras, a organização das informações coletadas e, por fim, a síntese e elaboração do texto. No presente trabalho, tais fases foram adaptadas ao contexto do desenvolvimento do repositório digital.

A delimitação do tema, focada nas Alianças entre História da Matemática (HM) e Tecnologias Digitais (TD) com ênfase na Educação Inclusiva, direcionou o levantamento e a seleção das fontes já exploradas em planos anteriores. Entre essas fontes estão acervos digitais, como sites de bibliotecas digitais, por exemplo a Biblioteca Digital Mundial, o Internet Archive*****, o site MacTutor***** e bases de dados acadêmicas como o SciELO*****. A partir desse levantamento, foram retomadas informações biográficas de estudiosos e pesquisadores da Matemática, que passaram por leituras seletivas e reescritas. Em seguida, esses conteúdos foram complementados com obras, imagens e outros elementos para enriquecer a apresentação de cada personagem. Por fim, a partir do material sistematizado, foram produzidos recursos sonoros em formato de podcasts*****, ampliando os meios de acesso ao conteúdo e favorecendo produção de pesquisas e práticas educacionais inclusivas.

Os resultados obtidos a partir dessas ações são apresentados na seção seguinte, evidenciando as contribuições do plano de trabalho para o fortalecimento das Alianças entre HM, TD e Educação Matemática Inclusiva.

*Segundo o dicionário Michels, anacronismo é uma impropriedade cronológica, um erro de data relativo a fatos ou pessoas. Link de acesso: <https://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/anacronismo/>

**Link de acesso: <https://www.timetoast.com/timelines/2451093>

***Arquivo digital de áudio, geralmente em formato de episódios seriados, disponibilizado na internet para ser ouvido via streaming ou download. É utilizado para divulgar conteúdos diversos, como entrevistas, narrativas, aulas, debates ou comentários sobre temas específicos, sendo amplamente adotado em contextos educacionais e de divulgação científica.

****Link de acesso: [https://docs.google.com/spreadsheets/d/15hq-xQomYVrzFnKnOboETDaRTJU21sf7qIcI6PrF4co/edit?](https://docs.google.com/spreadsheets/d/15hq-xQomYVrzFnKnOboETDaRTJU21sf7qIcI6PrF4co/edit?usp=sharing)

usp=sharing

*****Link de acesso: <https://archive.org/>

*****Link de acesso: <https://mathshistory.st-andrews.ac.uk/>

*****Link de acesso: <https://www.scielo.br/>

*****Link de acesso: <https://open.spotify.com/episode/>

Resultados e Discussões

Foram revistos e reformulados, pela bolsista anterior, 13 textos previamente disponíveis no repositório digital “Linha do Tempo - Matemáticos e Obras”, com base nos princípios da historiografia atualizada. A seleção e a reformulação seguiram uma ordem cronológica orientada pela planilha de catalogação, contemplando 6 registros da Idade Antiga e 7 da Idade Contemporânea. Essa escolha buscou equilibrar os conteúdos distribuídos ao longo da Linha do Tempo e adequar os textos aos contextos históricos de produção do conhecimento matemático, promovendo correções conceituais e ajustes linguísticos quando necessários. A exemplo, temos o Anexo 1: Recorte da planilha com os estudiosos e seus respectivos resumos.

ANEXO 1 Figura 1: Recorte da planilha com os estudiosos e seus respectivos resumos

Fonte: Acervo do autor (2025)

Além disso, foram produzidos 15 novos podcasts, disponibilizados no canal oficial***** do projeto no Spotify. Destes, 9 episódios abordam personagens e temas da Idade Moderna e 6 da Idade Contemporânea. A escolha desse recorte buscou suprir a menor oferta de conteúdos em áudio para esses períodos, diversificando os recursos multimídia disponíveis no repositório. A produção envolveu a elaboração dos roteiros a partir dos textos revisados buscando explorar cada um dos estudiosos de forma mais contextualizada e inserindo uma pequena introdução acerca de cada um deles procurando evitar a escrita Whig*****. Além disso, a produção envolveu a gravação e edição dos áudios, usando apps de gravação de áudios bem como de edição, com o intuito de ampliar o acesso ao conteúdo e favorecer diferentes formas de aprendizagem, especialmente para público ter o benefício da informação em diferentes formatos, incluindo de recursos sonoros.

O novo bolsista deu continuidade ao desenvolvimento do repositório, iniciando com o levantamento e a organização dos dados já inseridos, bem como a revisão destes. Nessa etapa, buscou contabilizar quantos estudiosos haviam sido incluídos, assim como suas respectivas obras e os áudios associados a cada um deles, organizados em quadros, como mostra o Anexo 2: Recorte da tabela feita a partir de levantamento de dados. Em seguida, prosseguiu com a retroalimentação da Linha do Tempo, inserindo novos estudiosos, novos áudios, novas obras e editando textos de alguns estudiosos já inseridos.

ANEXO 2 Figura 2: Recorte da tabela feita a partir de levantamento de dados

Fonte: Acervo do autor

Como resultado das atividades desenvolvidas, destacam-se também produções acadêmicas decorrentes da pesquisa, como o artigo intitulado “História da Matemática na educação: apontamentos iniciais sobre algumas literaturas produzidas em língua portuguesa e inglesa” de autoria de Sousa, Almeida e Quaresma (2024), apresentado no VI Seminário Cearense de História da Matemática, e o resumo expandido nomeado por “Desdobramentos de uma Linha do Tempo Interativa: matemáticos e obras;” de Almeida e Sousa (2024), voltado à divulgação do repositório. Além disso, foi ministrada uma oficina intitulada “Recursos Digitais para pesquisa e ensino de Matemática”, durante a Semana da Matemática 2024 da UFRN, na qual foram discutidas as possibilidades do uso de recursos digitais como apoio ao ensino da Matemática e a pesquisa em Educação Matemática, com ênfase na proposta de Aliança entre HM e TD.

Essas iniciativas mostram o desenvolvimento do projeto, tanto em termos da maturidade acadêmica dos bolsistas envolvidos quanto no aprimoramento da produção educacional relacionada e aprofundamento científico das investigações concretizadas. O repositório interativo consolida-se, assim, como uma ferramenta em construção contínua, cuja meta final é sua institucionalização como recurso acessível e útil para professores, estudantes e pesquisadores da área de Educação Matemática.

*****Link de acesso:
<https://open.spotify.com/show/3wP9uwXjiB7HOgE5vuMZ8I?si=0a4905e168804f98>

*****Para Silva (2022 p. 16): Para se alcançar o efeito Whig, eram feitas escolhas do que e como escrever. Basicamente se escolhia um ramo da ciência contemporânea, possuidor de um estatuto de verdade inquestionável e se tentava encontrar no passado a sua origem. Uma vez encontrada a “origem”, se elencava a partir dali o feito de grandes cientistas tidos como “heróis”.

Conclusão

O objetivo principal deste plano de Iniciação Científica foi fortalecer a integração entre a História da Matemática (HM) e as Tecnologias Digitais (TD) por meio da expansão e aprimoramento de um repositório interativo, denominado “Linha do Tempo -

Matemáticos e Obras”. Durante o desenvolvimento das pesquisas, avançamos de maneira significativa na criação de uma ferramenta robusta, que não só mapeia a trajetória de matemáticos e suas produções, mas também adiciona elementos de acessibilidade, como recursos auditivos sobre as informações.

Até o momento, como já mencionado, os resultados alcançados foram divulgados em artigos e resumos expandidos apresentados em seminários e eventos acadêmicos, além da realização de uma oficina sobre o uso de recursos tecnológicos para o ensino e pesquisa em Matemática e Educação Matemática. Essas ações evidenciam o impacto positivo do projeto na integração entre a HM e as TD, além de sua contribuição para a Educação Matemática e para o desenvolvimento científico dos bolsistas e demais envolvidos na pesquisa, divulgando-a amplamente.

Assim, o projeto não só ampliou o conhecimento sobre a relação entre a História da Matemática e as Tecnologias Digitais, mas também criou um modelo de repositório interativo que tem se tornado uma ferramenta útil para educadores e pesquisadores. A continuidade e a expansão deste trabalho têm o potencial de aprofundar ainda mais a conexão entre essas áreas, promovendo pesquisas e práticas educacionais inovadoras e inclusivas. Vale ressaltar que a primeira bolsista, que ficou mais tempo desenvolvendo o plano, concluiu o curso e, com intenção de continuar investigações na área, elaborou projeto de mestrado ligado à temática e usando tal ferramenta, sendo aprovada e atualmente matriculada no PPGE CNM-UFRN. O segundo bolsista, embora com pouco tempo de participação do plano, tem tido experiências de estudos orientados, produção escrita por meio de fichamentos, discussão e debate científico em orientações individuais e coletivas, além de ter desenvolvido atividades de retroalimentação da linha e sido ainda incentivado a participar de eventos como: 10 anos do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática, iniciando-se na pesquisa.

Referências

BORBA, Marcelo de Carvalho; PENTEADO, Miriam Godoy. Informática e Educação Matemática. 6. ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2019.

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. Revista Boletim Cearense de Educação e História da Matemática, Ceará, v.04, n.11, 06 – 21. (2017).

GIL, Antonio Carlos. Métodos e técnicas de pesquisa social. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2017.

MICHAELIS. Moderno Dicionário da Língua Portuguesa: anacronismo. São Paulo: Melhoramentos, [s.d.]. Disponível em: <https://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/anacronismo/>. Acesso em: 26 ago. 2025.

MIGUEL, Antônio; MIORIM, Maria A. História na Educação Matemática: propostas e desafios. 3 ed. -Belo Horizonte: Autêntica Editora, 2019.

O'CONNOR, John J.; ROBERTSON, Edmund F. Time Lines of Mathematicians. MacTutor History of Mathematics Archive. University of St Andrews, [2020?]. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20200320073852/http://mathshistory.st-andrews.ac.uk/Timelines/index.html>. Acesso em: 23 ago. 2025.

PONTE, João Pedro da; BROCARD, Joana; OLIVEIRA, Hélia. Investigações Matemáticas na Sala de Aula. 4 ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2019.

SAITO, L. T. História da matemática e ensino: aproximações e distanciamentos. In: MIGUEL, L.; MUNIZ, C. (org.). História da matemática e práticas de ensino: interfaces e possibilidades. Campinas, SP: Mercado de Letras, 2015. p. 19–41.

SILVA, Geovane Duarte Teofilo da. Historiografia da revolução científica e a escrita Whig da História da Ciência. 2022. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em História) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Recife, 2022.

SILVA, Rafael da; BORBA, Marcelo C. Educação Matemática Inclusiva e tecnologias digitais: práticas pedagógicas para além da normalização. Revista Educação e Pesquisa, v. 45, e204161, 2019. <https://doi.org/10.1590/S1678-4634201945204161>

SOUSA, Giselle Costa de. Aliança entre HM, TDIC e IM: fundamentos e aplicações. In: REMATEC: Revista de Matemática, Ensino e Cultura, Ano 15, Fluxo Contínuo, 2020a, p.117-136. Disponível em: <http://www.rematec.net.br/index.php/rematec/article/view/239>>. Acesso em: 18 ago. 2022.

SOUSA, Giselle Costa de. Aliança entre História da Matemática e Tecnologias via Investigação Matemática: reflexões e práticas. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2020a.

SOUSA, Giselle Costa de. Aliança entre História da Matemática e Tecnologias via Investigação Matemática: reflexões e práticas. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2020b.

SOUSA, Giselle. Costa. de; QUARESMA, Vitória. Lima.; ALMEIDA, Michelle. Neves. de. História da Matemática na educação: apontamentos iniciais sobre algumas literaturas produzidas em língua portuguesa e língua inglesa. Boletim Cearense de Educação e História da Matemática, [S. l.], v. 11, n. 32, p. 1–20, 2024. DOI: 10.30938/bocehm.v11i32.12429. Disponível em: <https://revistas.uece.br/index.php/BOCEHM/article/view/12429>. Acesso em: 4 mai. 2025.

SOUSA, Giselle Costa de. História da Matemática em alianças com Tecnologias Digitais. REMATEC, Belém, v. 18, n. 44, p. e2023005, 2023. DOI: 10.37084/REMATEC.1980-3141.2023.n44.pe2023005.id510. Disponível em: <https://www.rematec.net.br/index.php/rematec/article/view/510>. Acesso em: 1 ago. 2025.

SOUSA, Giselle Costa de; GOMES, Anna Beatriz de Andrade. ; SANTOS, Maria Luíza. História da Matemática e Tecnologias Digitais via instrumentos matemáticos e Objetos de Aprendizagem. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2025. v. 1.

SOUSA, Giselle Costa de; GOMES, Anna Beatriz de Andrade. Aporte para a promoção de atividades-históricas-com-tecnologia. Research, Society and Development, v. 9, n. 5, p. e86953206–e86953206, 29 mar. 2020.

VICENTINO, Cláudio. História Geral. 11. ed. São Paulo: Editora Scipione, 2021.

Anexos



Figura 1: Recorte da planilha com os estudiosos e seus respectivos resumos



Figura 2: Recorte da tabela feita a partir de levantamento de dados

CÓDIGO: HS1177

AUTOR: JATHARA HELOISE RIBEIRO FERREIRA

ORIENTADOR: FABIAN ARLEY POSADA BALVIN

TÍTULO: O Báculo de Petrus Ramus: Análise sobre o potencial didático para o ensino-aprendizagem de semelhança de triângulos.

Resumo

RESUMO.

Este artigo analisa o potencial didático do Báculo de Petrus Ramus como recurso para o ensino de conceitos geométricos na Educação Matemática. Baseado na obra *Via Regia ad Geometriam* (1636), o estudo propõe a reconstrução desse instrumento histórico por meio de tecnologias atuais, como a impressão 3D, visando promover uma aprendizagem mais significativa pela articulação entre história da matemática, experimentação e prática pedagógica. A pesquisa adota uma abordagem bibliográfica-descritiva, apoiada em referências históricas e matemáticas, com destaque para a geometria prática fundamentada nos princípios da semelhança de triângulos e da proporcionalidade. A reconstrução seguiu orientações do tratado original, utilizando modelagem no software Tinkercad e impressão em filamento PLA (Ácido Polilático), resultando em um modelo que respeita as proporções descritas por Ramus. Os resultados mostram que o báculo, quando integrado ao ambiente escolar, constitui recursos pedagógicos eficazes, permitindo aos estudantes explorar relações geométricas de forma contextualizada. Além disso, favorece o raciocínio matemático e a integração entre teoria e prática. Conclui-se, portanto, que o uso de produtos históricos recontextualizados amplia significativamente as possibilidades de experiências, despertando o interesse dos estudantes e valorizando a matemática não apenas como um conjunto de regras abstratas, mas como uma construção cultural, histórica e dinâmica da humanidade.

Palavras-chave: Educação Matemática; Báculo de Petrus Ramus; Geometria; Impressão 3D.

TITLE: The Staff of Petrus Ramus: Analysis of the didactic potential for teaching and learning similarity of triangles.

Abstract

ABSTRACT.

This article analyzes the didactic potential of Petrus Ramus's Staff as a resource for teaching geometric concepts in Mathematics Education. Based on the work *Via Regia ad Geometriam* (1636), the study proposes the reconstruction of this historical instrument using current technologies, such as 3D printing, aiming to promote more meaningful learning by connecting the history of mathematics, experimentation, and pedagogical practice. The research adopts a bibliographical-descriptive approach, supported by historical and mathematical references, with an emphasis on practical geometry based on the principles of similarity of triangles and proportionality. The reconstruction followed guidelines from the original treatise, using modeling in Tinkercad software and printing with PLA (Polylactic Acid) filament, resulting in a model that respects the proportions described by Ramus. The results show that the staff, when integrated into the school environment, constitutes an effective pedagogical resource, allowing students to explore geometric relationships in a contextualized manner. Furthermore, it promotes mathematical reasoning and the integration of theory and practice. It is therefore concluded that the use of recontextualized historical products significantly expands the possibilities of experiences, awakening the interest of students and valuing mathematics not only as a set of abstract rules, but as a cultural, historical and dynamic construction of humanity.

Keywords: Mathematics Education; Staff of Petrus Ramus; Geometry; 3D Printing

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O uso de instrumentos na prática cotidiana é uma característica ancestral que atravessa a história humana (Morey; Gomes, 2018). Esses autores destacam que, desde os tempos mais remotos, os seres humanos têm desenvolvido diferentes tipos de artefatos físicos e simbólicos como forma de encarar as contradições que o meio lhes propõe e, desse modo, satisfazer as próprias necessidades. Isso evidencia uma relação profunda entre o fazer humano e a criação de objetos, envolvendo diferentes maneiras de raciocínio, criatividade, necessidade e cultura.

Ao longo dos séculos, esses objetos passaram por transformações significativas, não apenas se adaptando às necessidades específicas de cada época, mas também originando novas possibilidades de uso. Esse processo reinicia continuamente o ciclo, sempre partindo de um ponto de referência anterior.

Assim, diversos dispositivos deixaram de ser empregados em suas funções originais e, em muitos casos, foram recontextualizados e adaptados para finalidades distintas daquelas para as quais foram inicialmente feitos.

No campo da Educação Matemática, os equipamentos construídos em cada momento histórico têm oferecido possibilidades de interação no processo de ensino-aprendizagem de acordo com os propósitos educacionais. Analisar os instrumentos utilizados na prática pedagógica favorece a compreensão de como os conceitos matemáticos foram desenvolvidos e aplicados, além de mostrar como esses artefatos influenciam as formas de ensinar e aprender. Tal abordagem evidencia que a matemática está ligada a necessidades práticas da humanidade, situadas em contextos espaço-temporais específicos.

Hoje, a presença de artefatos digitais alterou profundamente os procedimentos matemáticos. Operações simples, como a multiplicação, assumem características distintas quando realizadas em uma calculadora digital ou sob o sistema romano. Embora os resultados coincidam, os processos cognitivos diferem, revelando como os instrumentos disponíveis moldam a forma de raciocinar. Essa perspectiva, quando levada à sala de aula, possibilita análises das ações envolvidas em conceitos matemáticos considerando os diferentes contextos históricos e ferramentas utilizadas.

Entre os vários objetos matemáticos criados, este estudo destaca o Báculo de Petrus Ramus, descrito no nono livro do tratado *Via Regia ad Geometriam* -The Way of Geometry. Traduzido para o inglês e publicado por William Bedwell em 1636, o báculo foi construído com o propósito de realizar mensurações de distâncias, comprimentos, alturas, larguras e profundidades. Teve grande utilidade no século XVI, empregado tanto por acadêmicos quanto por outros indivíduos em suas práticas cotidianas, demonstrando a relevância da geometria prática e sua aplicação em problemas concretos. Essa dimensão torna-se fértil para exploração didática, permitindo mostrar aos alunos como a matemática se desenvolve em diálogo com necessidades reais.

O presente trabalho integra um exercício de Iniciação Científica, vinculado a um projeto maior de formação de professores, cujo objetivo foi reconstruir o báculo de Ramus com propósitos pedagógicos. O estudo buscou compreender suas características históricas, os objetivos para os quais foi concebido e, a partir disso, elaborar uma versão atualizada do instrumento por meio da impressão 3D. A proposta consiste em utilizá-lo no Laboratório de Educação Matemática do Departamento de Matemática da UFRN, como recurso didático em processos de ensino-aprendizagem.

Cabe ressaltar que uma reconstrução exata do instrumento é inviável, pois não há informações suficientes sobre as técnicas de fabricação do século XVI. Assim, o que se apresenta é um modelo aproximado, elaborado a partir da leitura do tratado original e ajustado com tecnologias contemporâneas. Mais do que replicar um artefato, a iniciativa busca analisar suas potencialidades pedagógicas, evidenciando o valor de integrar história, tecnologia e experimentação ao ensino da geometria

Metodologia

2. METODOLOGIA.

A metodologia adotada para este estudo foi caracterizada como bibliográfica-descritiva, uma vez que se baseia na leitura analítica de diferentes materiais que abordam a temática. Dessa forma, ao longo do artigo serão apresentados alguns detalhes sobre as relações matemáticas incorporadas no instrumento, a partir de questões epistemológicas e matemáticas levantadas que, além de subsidiar as condições para a reconstrução do Báculo de Ramus, podem contribuir para a elaboração de atividades didáticas voltadas para o ensino e a aprendizagem de matemática. Partindo desse pressuposto, o instrumento não foi visto apenas como um artefato histórico, mas também como um meio para a difusão do conhecimento matemático da época com validade ainda nos tempos atuais.

O texto foi dividido em quatro partes principais. Na primeira parte, discutimos o contexto histórico em que, de acordo com o tratado, o báculo foi construído. Nesse momento, analisamos as transformações culturais e pedagógicas propostas por Ramus, bem como as demandas sociais e econômicas do período renascentista que justificavam a necessidade de instrumentos de medição práticos e acessíveis. Em seguida, apresentamos os fundamentos matemáticos que sustentam o funcionamento do báculo, em especial a semelhança de triângulos e as relações de proporcionalidade. Aqui destacamos como esses princípios, sistematizados desde a Antiguidade, foram retomados por Ramus e podem ser explorados em sala de aula para contextualizar a regra de três e o raciocínio geométrico.

No terceiro momento, discutimos o potencial didático do báculo, tanto em sua utilização como instrumento manipulável para experimentação em atividades de ensino, quanto em sua produção no âmbito da cultura maker, evidenciando como esse processo favorece metodologias ativas, aprendizagem significativa e integração de saberes interdisciplinares. E, por fim, detalhamos o processo de reconstrução do báculo utilizando recursos contemporâneos, em especial a modelagem no software Tinkercad e a impressão 3D com filamento PLA. Essa etapa é apresentada não apenas como procedimento técnico, mas como uma oportunidade de integrar teoria e prática, ressaltando como conceitos matemáticos nortearam as escolhas de proporções, escalas e ajustes realizados.

Resultados e Discussões

3. CONTEXTO HISTÓRICO E O USO DO BÁCULO.

Com base em Pereira e Saito (2018), no contexto do Renascimento europeu destacou-se Pierre de la Ramée, ou Petrus Ramus (1515–1572), lógico e humanista que propôs uma reforma educacional na Universidade de Paris. Crítico da tradição escolástica aristotélica e da estrutura dedutiva dos Elementos de Euclides, defendeu um método de ensino orientado pela clareza, pela ordem natural do pensamento e pela utilidade prática, visando facilitar a aprendizagem. Conforme Mahoney (1981, apud Pereira; Saito, 2018), acreditava que o ensino deveria apoiar-se em exemplos práticos, dos quais os estudantes avançariam naturalmente para princípios gerais.

Para Ramus, o desinteresse pela matemática deriva da forma tradicional de organização dos conteúdos, por isso, sua proposta valorizava problemas concretos, partindo de noções gerais até as específicas, tornando a aprendizagem mais intuitiva e eficaz. Em sua trajetória, buscou sistematizar o conhecimento geométrico em obras didáticas, sendo o *Via Regia ad Geometriam* (1569), traduzido para o inglês em 1636 por William Bedwell, um marco de sua concepção utilitária e aplicada da matemática (Silva; Pereira, 2020). Um dos aspectos centrais do tratado foi a apresentação detalhada do báculo, instrumento formado por duas hastes deslizáveis (Índice e Transversal) que, por meio da semelhança de triângulos, permitia calcular distâncias inacessíveis, alturas, larguras e profundidades (Silva; Pereira, 2022), conforme a Figura 1.

As características do contexto histórico que motivaram a construção de um instrumento como o báculo incluem a expansão das atividades econômicas, o aumento das demandas de mensuração prática e a busca por ferramentas que tornassem o conhecimento geométrico útil e acessível a um público ampliado. Ao mesmo tempo, o báculo materializa a proposta pedagógica de Ramus: um saber geométrico simplificado, inteligível e orientado para a solução de problemas concretos. Sua portabilidade, facilidade de uso e fundamentação em conceitos básicos da geometria faziam dele um recurso valioso e plenamente alinhado com as transformações culturais, técnicas e educacionais em um período de intensa circulação e adaptação de instrumentos matemáticos (Pereira; Saito, 2019).

Para o seu uso, exige algumas condições que consiste basicamente em uma visão a partir de uma distância justa, um olho deve ser fechado e deve ser apoiado no osso da bochecha, as mãos devem estar firmes e a posição deve estar centrada no pé do observador. Sobre a justificativa dessas orientações, Ramus descreve:

A fabricação ou maneira de fazer o instrumento foi ensinada até agora, e seu uso segue, o que geralmente é necessário: primeiro, uma distância justa, pois a faculdade óptica, convergida de ambos os olhos para um só, mira com mais precisão; e o instrumento é mais adequadamente aplicado e fixado à maçã do rosto do que a qualquer outro lugar. Pois aqui o olho é como se fosse o centro do círculo, no qual o transversal está inscrito. Terceiro, as mãos devem estar firmes, pois, se tremerem, a proporção da geodésia deve ser perturbada e incerta. Por último, o local da posição é a partir do meio do pé. (Ramus, 1636, p. 117, tradução própria).

Seguindo essas indicações, uma ou mais pessoas poderiam utilizar o báculo para medir distâncias com precisão em diferentes situações, por meio de

relações proporcionais entre os segmentos do índice e do transversal, era possível calcular distâncias e alturas com base na observação e na comparação de medidas. Esses princípios, fundamentados na geometria, eram essenciais para aplicações práticas, especialmente em contextos como a navegação e a cartografia, em que a exatidão era crucial, como pode ser interpretado nos enunciados a seguir fornecidos pelo tratado.

7. Se ela for do início do índice a prumo até o comprimento, e até a extremidade mais distante do mesmo, assim como o segmento do índice está até o segmento do transversal, assim será a altura do medidor até o comprimento. [...] 8. Se a altura for do início do índice paralelo ao comprimento a ser medido, como o segmento do transversal até o segmento do índice, a altura dada será o comprimento. [...] 9. Se for do início do transversal, estiver paralela ao comprimento a ser medido, assim como no índice a diferença do maior está para o menor, assim estará para a diferença. [...] 10. Se a linha for do início do transversal perpendicular à altura a ser medida, assim como o segmento do transversal é até o segmento do índice, o comprimento dado será a altura. (Ramus, 1636, p. 118, 121, 122 e 124, tradução própria).

As ilustrações na Figura 2 procuram tornar mais claras as orientações apresentadas por Ramus no tratado. Por meio delas, é possível visualizar de que maneira o báculo se integrava à prática da medição, revelando não apenas a posição adequada do instrumento, mas também a lógica das relações proporcionais que fundamentaram seu funcionamento. Esses esquemas permitem compreender como, a partir de simples alinhamentos e comparações de segmentos, era viável transformar a observação em cálculo, conectando teoria geométrica e aplicação concreta em atividades como a determinação de alturas e distâncias.

4. FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS E POTENCIAL DIDÁTICO.

Compreender o uso do báculo no ensino de matemática exige analisar os princípios que regem seu funcionamento. Ao evidenciar essas relações, percebe-se que ele vai além da simples medição, tornando-se recurso para explorar proporcionalidade, semelhança de triângulos e raciocínio geométrico. Assim, favorece uma aprendizagem ativa e significativa, alinhada a metodologias contemporâneas. O tópico aborda tais noções e discute suas potencialidades didáticas.

4.1. Fundamentos Matemáticos Sob a Perspectiva do Contexto Histórico.

O báculo pode ser compreendido a partir dos princípios da semelhança de triângulos, formalizados por Euclides no Elementos (século III a.C.), que já constituíam base sólida muito antes da invenção do instrumento. Segundo esse conceito, dois triângulos são semelhantes quando apresentam ângulos correspondentes iguais e lados proporcionais. Embora originada na Antiguidade, essa ideia é explicada de forma mais rigorosa por definições atuais, como a de Barbosa (1997), que afirma ser necessária uma correspondência biunívoca entre os vértices, garantindo igualdade dos ângulos e proporcionalidade dos lados. Tal propriedade geométrica possibilita estabelecer relações matemáticas que permitem estimar medidas inacessíveis de modo indireto, aplicação evidente no uso do báculo.

No seu uso, tais relações são aplicadas por meio da proporcionalidade entre suas duas hastes, denominadas índice e transversal, e as dimensões que se deseja calcular, como altura, largura, profundidade ou distância. Ao posicionar corretamente o instrumento, conforme as orientações descritas por Ramus, delineiam-se trajetórias ópticas imaginárias que conectam o ponto de observação, as extremidades do aparelho e o alvo a ser analisado. Com isso, formam-se triângulos (ACB e ADE) com correspondência proporcional entre seus lados, conforme ilustrado na Figura 4. Nesse caso as relações proporcionais ocorrem entre o lado DE, do triângulo formado pelo báculo, com a altura CB da torre.

A partir dessas configurações geométricas, estabelecem-se relações proporcionais que permitem realizar cálculos com elevado grau de precisão, mesmo quando o objeto de interesse não está diretamente acessível. Como exemplo, Ramus apresenta a seguinte situação:

Seja o segmento do transversal de 60 partes; o segmento do índice de com 36; o comprimento dado de 120 pés; a altura procurada será, pela regra de ouro, de 73 pés. (RAMUS, 1636, p. 126, tradução própria).

Pela comparação escalar de dois espaços de medida da mesma natureza que resulta na atual e conhecida regra de três, essa chamada “regra de ouro” corresponde à aplicação da regra de três simples, fundamentada na equivalência entre os lados correspondentes dos triângulos semelhantes formados durante a medição. Essa concepção segue a perspectiva apresentada por Barbosa (1997, p. 75), ao tratar da semelhança de triângulos como base para o estabelecimento de relações proporcionais em configurações geométricas. Para ilustrar essa ideia, considere-se, por exemplo, a estimativa da profundidade de um poço. Com base na Figura 5, em que:

- O transversal mede 0,3 m (segmento BF);
- O índice mede 0,5 m (segmento AB);
- O diâmetro do poço (segmento BE) é de 2,0 m;

Tem-se a proporção: $0,3/0,5 = 2,0/AC$, que, multiplicando cruzadamente: $0,3 \times AC = 0,5 \times 2,0$ isso implica que $AC = 1,0/0,3$, então $AC \approx 3,33$ m. Porém, como AC representa a soma do índice com a profundidade, temos: $BC = 3,33 - 0,5 = 2,83$ m.

Esses exemplos demonstram como o instrumento traduz conceitos geométricos abstratos em práticas mensuráveis e aplicáveis, ancorando-os em contextos reais.

4.2 Potencial Didático: Cultura Maker e Práticas Cognitivas no Ensino de Matemática.

Do ponto de vista pedagógico, o báculo apresenta grande potencial didático ao articular teoria matemática e prática concreta. Seu uso possibilita que os alunos vivenciem conceitos geométricos por meio da experimentação, em consonância com as ideias de Ramus, que ressaltavam o papel dos instrumentos físicos no desenvolvimento do raciocínio e da aprendizagem matemática. Essa aplicação pode ocorrer em duas vertentes complementares: utilização e produção.

a) Utilização previamente construída: o báculo pode ser empregado como recurso manipulável que auxilia os estudantes na visualização e experimentação de formas concretas que representam conceitos como razão, proporcionalidade, semelhança de triângulos e estratégias de medição indireta. Em situações-problema contextualizadas, simuladas em sala de aula, os alunos desenvolvem habilidades como formulação de hipóteses, representação de ideias e resolução de problemas, em consonância com a Base Nacional Comum Curricular (BNCC).

b) Produção com participação dos alunos: nesta vertente, destaca-se a cultura maker aplicada ao ensino de matemática. Esse movimento valoriza o aprendizado ativo por meio da prática, da experimentação e da criação colaborativa, incentivando os alunos a “aprender fazendo”. A construção do báculo, utilizando materiais acessíveis ou tecnologias como a impressão 3D, estimula a criatividade, a autonomia intelectual e o protagonismo estudantil. Tal abordagem dialoga com metodologias ativas e contribui para o desenvolvimento de competências ligadas à investigação, ao raciocínio lógico e à integração entre áreas como física, história e tecnologia.

Além disso, o uso do báculo conecta-se a um conteúdo estruturante da Matemática escolar: as relações proporcionais diretas simples, cujo tratamento algorítmico mais difundido é a regra de três simples. Como discute Obando (2015), este algoritmo tem uma trajetória histórica ligada a práticas de troca e medição em civilizações como China e Índia antigas, sendo posteriormente sistematizado por matemáticos como Fibonacci. Sua relevância pedagógica consiste em oferecer um caminho heurístico para resolver problemas de proporcionalidade direta simples, mesmo antes da formalização do conceito de função linear, apoiando-se em noções fundamentais de razão e proporção.

Ao incorporar o báculo em atividades investigativas, o professor favorece que a proporcionalidade deixe de ser um cálculo mecânico e se torne um conceito vivido, ligado à observação de grandezas físicas e à análise da covariação. A cultura maker potencializa a compreensão estrutural da regra de três, pois, na construção e no uso do báculo, os estudantes manipulam grandezas relacionadas por uma constante de proporcionalidade (como alturas e distâncias) e podem deduzir, via semelhança de triângulos, o raciocínio que justifica o algoritmo. Assim, desenvolvem competências de modelagem e argumentação matemática, evitando a “regra vazia”, isto é, a aplicação automática do algoritmo sem reflexão. Ao contrário, passam a reconhecer previamente o tipo de relação entre grandezas, verificar a proporcionalidade direta e só então mobilizar o cálculo, estabelecendo conexões entre teoria e prática que fortalecem o letramento matemático e a compreensão conceitual.

5. A CONSTRUÇÃO DO BÁCULO.

A construção do báculo não pode ser vista apenas como uma etapa técnica de fabricação de um instrumento, mas como uma oportunidade de aplicar, na prática, conceitos centrais da proporcionalidade direta simples discutidos anteriormente. Como vimos na abordagem histórica apresentada por Obando, a compreensão de que duas grandezas podem variar mantendo uma razão constante, seja em trocas comerciais antigas, seja na formalização matemática medieval, é a base conceitual que sustenta o funcionamento de instrumentos de medição indireta como o báculo.

Essa etapa oferece ao estudante a chance de trabalhar simultaneamente com habilidades manuais e raciocínio matemático, pois cada marcação, ajuste e montagem do báculo está sustentada por relações proporcionais que podem ser modeladas geometricamente. Ao seguir as instruções do *Via Regia ad Geometriam*, a organização espacial das partes (Índice, Transversal, Cursor e tubos auxiliares) materializa no objeto físico um conjunto de relações matemáticas que, no uso, serão exploradas por meio da semelhança de triângulos. É justamente essa propriedade geométrica que permitirá, mais tarde, aplicar o algoritmo proporcional para determinar distâncias e alturas não acessíveis diretamente.

Com base nas instruções do Tratado *Via Regia ad Geometriam*, seguiremos com a descrição de uma possível reconstrução, ciente das limitações impostas pela ausência de dados precisos acerca dos conhecimentos e das técnicas empregadas no século XVI, o que inviabiliza sua reprodução fidedigna. Propomos a construção de um modelo aproximado que permita compreender seu funcionamento e analisar, posteriormente, suas potencialidades como ferramenta pedagógica para o ensino da geometria.

De início, destaca-se que “este instrumento, dependendo da medição, pode ser maior ou menor, pois a quantidade (tamanho) do mesmo não pode ser determinada de outra forma” (Ramus, 1636, p. 115, tradução própria), e que consiste basicamente de duas hastes dispostas formando um ângulo reto: o Índice, que é a parte mais longa, e o Transversal, que é a mais curta. Além disso, ele ressalta que:

3. O índice é o dobro e um décimo do transversal, ou seja, o índice é o dobro da transversal mais 1/10 dele. [...] 4. O transversal é aquilo que se move sobre o índice e pode ser deslizado para cima ou para baixo conforme o agrado. (Ramus, 1636, p.115, tradução própria).

Embora o autor indique uma proporção específica entre as duas hastes do instrumento, ele não apresenta qualquer justificativa para essa escolha, seja sob uma perspectiva matemática, seja sob uma abordagem filosófica. Ele apenas observa que, quanto maiores forem os números utilizados na escala, menores serão as divisões entre as marcações, o que, segundo ele, tornaria o instrumento mais preciso e, portanto, mais eficiente para o uso prático. Em relação ao material com que o báculo deve ser confeccionado, a única recomendação é que seja algo firme, resistente, que não se quebre nem se deforme com facilidade.

Quanto à unidade de medida a ser adotada, o autor também não estabelece um padrão fixo, mas, nos exemplos que apresenta, utiliza o “pé” como referência para a mensuração das grandezas.

Após essas instruções, é abordado que “o terceiro tubo deve ser movido ou deslizado para cima e para baixo, de uma extremidade do tubo para a outra, e, desse modo, pode ser chamado de Cursor. O quarto e o quinto tubos, fixos e imóveis são fixados nas extremidades do transversal, são até o terceiro e o segundo de igual altura com sutileza, para restringir quando necessário, a linha óptica, e por assim dizer, com certos pontos para defini-la no transversal” (Ramus, 1636, pp. 116-117, tradução própria). Dessa forma, temos as seguintes partes indicadas por Petrus conforme o esboço (Figura 6):

5.1. Construção do Báculo por Meio da Impressão 3D.

Considerando a proposta de reconstrução do báculo de Petrus Ramus para fins didáticos, é possível utilizar tecnologias de fabricação digital, como a impressão 3D, pois permite transformar um conceito histórico em um objeto físico e manipulável, favorecendo metodologias ativas de ensino, como a aprendizagem baseada em experimentação e investigação, além de integrar passado e presente, ao utilizar uma tecnologia contemporânea para materializar um artefato histórico, criando pontes entre a tradição e a inovação no processo educativo.

Ao explorar o uso da impressão 3D na educação escolar, Ng e Ferrara tomaram os princípios makers com o objetivo de promover a aprendizagem matemática por meio da fabricação de artefatos (Ng; Ferrara, 2020, apud Lima et al., 2024), o que demonstra que a utilização de ferramentas de prototipagem pode ser uma estratégia pedagógica eficaz, alinhada a práticas inovadoras e centradas na aprendizagem ativa dos alunos.

Dessa maneira, com base nas proporções descritas no *Via Regia ad Geometriam*, a modelagem do báculo no software Tinkercad seguiu a razão estipulada por Ramus, segundo a qual o Índice deve medir o dobro e mais um décimo do comprimento da Transversal. Ao definir o valor de 175 mm para o Índice no projeto, foi possível calcular a medida correspondente da Transversal aplicando o raciocínio de proporcionalidade direta simples — o mesmo princípio matemático presente no algoritmo da regra de três. Assim:

$\text{Índice} = 2 \times \text{Transversal} + 1/10 \times \text{Transversal}$, isso implica que a Transversal = $175 \times 10 / 21$, o que é aproximadamente 83,33 mm

Esse cálculo não apenas assegura a fidelidade à proporção histórica proposta por Ramus, mas também evidencia, de forma prática, como relações proporcionais e constantes de proporcionalidade orientam decisões técnicas no processo de construção. No contexto da cultura maker, a utilização do Tinkercad potencializa essa compreensão, pois o ambiente de modelagem 3D permite que o estudante visualize, ajuste e verifique dimensões antes da impressão, articulando o pensamento geométrico e aritmético em uma mesma atividade

O modelo foi desenvolvido no software de modelagem tridimensional Tinkercad, por ser uma plataforma online gratuita e acessível, especialmente útil para projetos educacionais. Nesse sentido, no ambiente de modelagem, além de respeitar as proporções indicadas, foram incorporados elementos funcionais: Cursor móvel, projetado com folga adequada para permitir o deslizamento suave, e tubos fixos posicionados nas extremidades da transversal (Figura 7).

Concluída a modelagem, o arquivo digital é exportado no formato STL (StereoLithography), padrão para impressão tridimensional, e posteriormente processado por um software fatiador, o Ultimaker Cura (Figura 8), que converte o modelo em camadas e gera o código, essencial para o funcionamento da impressora Void3D. Optou-se pelo uso do filamento PLA (Ácido Polilático), material biodegradável, de fácil manuseio, baixa emissão de odores e adequado às condições de uso em ambientes acadêmicos. Além disso, as configurações recomendadas incluem temperatura do bico entre 190 °C e 220 °C, e, opcionalmente, a da mesa em 50 °C para otimizar a aderência inicial. E, com base nessas configurações, o software fatiador estimou o tempo total de trabalho em aproximadamente 1 hora e 50 minutos.

Finalizada a impressão, realiza-se a remoção dos suportes e, se necessário, acabamento com lixamento fino para garantir o deslizamento adequado do Cursor e o encaixe preciso das partes. Por fim, realiza-se a montagem dos componentes, assegurando o correto alinhamento dos tubos nas extremidades do Transversal e a mobilidade satisfatória do Cursor ao longo do Índice, de modo que o instrumento possa ser efetivamente utilizado em atividades de medição e experimentação no contexto educacional.

Conclusão

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Consideramos que o estudo aprofundado de instrumentos históricos como o báculo pode favorecer discussões significativas em sala de aula, pois contribui para a compreensão não apenas das relações matemáticas incorporadas no artefato, mas também de seus possíveis usos e limitações. Essa abordagem resulta em aprendizagens mais contextualizadas, em que os estudantes podem relacionar conceitos matemáticos abstratos com práticas concretas de medição e resolução de problemas.

Neste trabalho, propôs-se resgatar e reinterpretar o Báculo de Petrus Ramus, considerando-o não apenas como um objeto histórico, mas também como uma ferramenta pedagógica capaz de enriquecer o ensino de matemática. A investigação de suas propriedades matemáticas, aliada à reconstrução por meio de técnicas contemporâneas, como modelagem digital e impressão 3D, evidencia a importância de integrar artefatos históricos ao ensino, estimulando reflexões sobre a evolução dos conceitos matemáticos, suas aplicações práticas

e sua relação com história e cultura. Contudo, devido a limitações técnicas da impressora 3D, o projeto encontra-se na fase de modelagem e impressão do báculo, ainda antes da aplicação em sala de aula. Essa etapa futura permitirá avaliar o impacto pedagógico do instrumento e possibilitará ajustes e novas estratégias de ensino. Além disso, abre-se espaço para reflexões prospectivas, incluindo a geração de novas ideias e abordagens pedagógicas a partir dos resultados obtidos.

Ademais, as propostas apresentadas estão alinhadas à Base Nacional Comum Curricular (BNCC), que reconhece a geometria como eixo fundamental para o desenvolvimento do pensamento matemático. A utilização do báculo em atividades escolares permite trabalhar conteúdos estruturantes, como a proporcionalidade direta simples, a congruência e a semelhança de triângulos, diretamente relacionados à unidade temática Grandezas e Medidas. Assim, mobilizam-se habilidades como a EF08MA14, que prevê a demonstração de propriedades de quadriláteros por meio da congruência de triângulos, e a EF09MA12, que trata do reconhecimento das condições necessárias e suficientes para a semelhança de triângulos. Paralelamente, desenvolvem-se competências mais amplas, como a utilização da linguagem matemática para expressar ideias de forma clara e coerente, aspectos essenciais ao letramento matemático.

Conclui-se, portanto, que a recontextualização de instrumentos como o báculo amplia as possibilidades de ensino e aprendizagem ao articular história, cultura, experimentação e tecnologia, tornando a matemática mais significativa, crítica e conectada à realidade dos estudantes.

Referências

REFERÊNCIAS.

BARBOSA, João Lucas Marques. Geometria euclidiana plana. 4. ed. Rio de Janeiro: SBM, 1997.

BRASIL. Ministério da Educação. Base Nacional Comum Curricular. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <https://basenacionalcomum.mec.gov.br/>. Acesso em: 29 maio 2025.

BRITO DA SILVA, Francisco Hemerson; PEREIRA, Ana Carolina Costa. Báculo de Petrus Ramus e seu uso para medição de profundidade. Revista de Educação Matemática, [s. l.], v. 17, p. e020042, 2020. DOI: 10.37001/remat25269062v17id371. Disponível em: <https://www.revistasbemsp.com.br/index.php/REMat-SP/article/view/163>. Acesso em: 26 nov. 2024.

COSTA PEREIRA, Ana Carolina; SAITO, Fumikazu. A organização do saber geométrico em *Via Regia ad Geometriam* (1636) de Petrus Ramus: uma reflexão sobre a definição de ângulo reto e de perpendicular. REMATEC, Belém, v. 13, n. 27, 2018. DOI: 10.37084/REMATEC.1980-3141.2018.n27.p%p.id121. Disponível em: <https://www.rematec.net.br/index.php/rematec/article/view/220>. Acesso em: 15 maio 2025.

LIMA, J. R. B. de; BRAGA, F. L. P.; LIMA, L. P. F.; LIMA, G. P. F.; ABEGG, I.; SOUZA, T. I. A. de; VASCONCELOS, F. H. L. Inovação didática e ensino eficaz: uma revisão sistemática do impacto das tecnologias digitais na reformulação dos saberes docentes. *Contribuciones a las Ciencias Sociales*, [S. l.], v. 17, n. 9, p. e10669, 2024. DOI: 10.55905/revconv.17n.9-220. Disponível em: <https://ojs.revistacontribuciones.com/ojs/index.php/clcs/article/view/10669>. Acesso em: 30 maio 2025.

MOREY, Bernadete; GOMES, Severino Carlos. Matemática mesopotâmica: história para o professor de matemática. REMATEC, Belém, v. 13, n. 27, 2018. DOI: 10.37084/REMATEC.1980-3141.2018.n27.p%p.id120. Disponível em: <https://www.rematec.net.br/index.php/rematec/article/view/219>. Acesso em: 5 maio 2025.

OBANDO ZAPATA, Gilberto. Regla de tres simple directa: avatares de un algoritmo. *Cuadernos de Investigación y Formación en Educación Matemática*, Costa Rica, año 13, n. 17, p. 113-124, 2018.

PEREIRA, A. C. C. O ensino de Matemática no século XVI sob olhar do francês Petrus Ramus (1515-1572). *Anais do ENAPHEM - Encontro Nacional de Pesquisa em História da Educação Matemática*, n. 5, p. 1-5, 25 out. 2020.

PEREIRA, Ana Carolina Costa; SAITO, Fumikazu. A reconstrução do Báculo de Petrus Ramus na interface entre história e ensino de matemática. *Revista Cocar: Programa de Pós-Graduação da Universidade do Estado do Pará*, Pará, v. 13, n. 25, 2019. Disponível em: <https://periodicos.uepa.br/index.php/cocar/>. Acesso em: 4 jul. 2024.

RAMUS, Petrus. *Via Regia ad Geometriam: The way to geometry*. Tradução de: Willian Bedwell. Londres: Thomas Cotes, 1636.

SAITO, Fumikazu. Instrumentos matemáticos dos séculos XVI e XVII na articulação entre história, ensino e aprendizagem de matemática. REMATEC, Belém, v. 9, n. 16, p. 25-47, 2014. Disponível em: <http://www.rematec.net.br/index.php/rematec/article/view/320>. Acesso em: 27 mar. 2025.

SILVA, F. H. B. da; PEREIRA, A. C. C. Explorando as situações de medição de comprimento, altura e largura com o uso do báculo de Petrus Ramus. *Revista Brasileira de História, Educação e Matemática*, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 1-12, 2020. Disponível em: <https://ojs.ifsp.edu.br/index.php/hipatia/article/view/1404>. Acesso em: 13 nov. 2024.

SILVA, F. H. B. da; PEREIRA, A. C. C. O instrumento matemático báculo de Petrus Ramus em situações cotidianas dos séculos XVI e XVII. Revista de História da Educação Matemática, [S. l.], v. 8, p. 1–21, 2022. Disponível em: <https://histemat.com.br/index.php/HISTEMAT/article/view/484>. Acesso em: 12 nov. 2024.

Anexos



Figura 1: O báculo descrito por Ramus:



Figura 2 - Exemplos de situações de medidas por meio do báculo.



Figura 3: Ilustração da Relação de Semelhanças.



Figura 4: Esboço da linha óptica e a correspondência dos triângulos.



Figura 5: Esquema da proporcionalidade do báculo



Figura 6: Esboço do Báculo e Suas Partes



Figura 7: Exemplificação de modelagem do báculo no Tinkercad



Figura 8: O modelo no Cura.

CÓDIGO: HS1244

AUTOR: WILLIAM CAMPOS SILVA

ORIENTADOR: LUCIANA CONCEICAO DE LIMA

TÍTULO: Do Cotidiano ao Lazer: A Dimensão Recreativa das Viagens com Bicicletas Compartilhadas, no Rio de Janeiro, nos anos de 2023 e 2024

Resumo

O presente estudo analisa os padrões de uso do sistema de bicicletas compartilhadas da Tembici na cidade do Rio de Janeiro, com foco nas viagens de caráter recreativo realizadas nos anos de 2023 e 2024. A pesquisa utiliza dados de origem e destino das viagens, integrados à localização espacial das estações, especialmente em áreas próximas a pontos turísticos e de lazer. Os resultados evidenciam que parte expressiva dos deslocamentos ocorre em finais de semana, feriados e em regiões litorâneas ou de interesse turístico, revelando o papel das bicicletas compartilhadas não apenas como alternativa de mobilidade urbana, mas também como instrumento de promoção do lazer, do turismo e de estilos de vida saudáveis. O estudo contribui para compreender a dimensão recreativa do modal

Palavras-chave: Bicicletas, Mobilidade Urbanas, Tecnologias, Viagem Recreativas

TITLE: From Everyday Life to Leisure: The Recreational Dimension of Travel with Shared Bicycles in Rio de Janeiro in 2023 and 2024

Abstract

This study analyzes the patterns of use of the Tembici bike-sharing system in the city of Rio de Janeiro, focusing on recreational trips made in 2023 and 2024. The research uses data on the origin and destination of trips, integrated with the spatial location of stations, especially in areas close to tourist and leisure spots. The results show that a significant portion of trips occur on weekends, holidays, and in coastal or tourist areas, revealing the role of shared bicycles not only as an alternative for urban mobility, but also as a tool for promoting leisure, tourism, and healthy lifestyles. The study contributes to understanding the recreational dimension of this mode of transportation.

Keywords: Bicycles, Urban Mobility, Technologies, Recreational Travel

Introdução

A mobilidade urbana não se restringe apenas aos deslocamentos obrigatórios, como trabalho e estudo. Um aspecto igualmente relevante é o das viagens recreativas, que refletem padrões de lazer, turismo e socialização nas cidades. Esses deslocamentos contribuem para compreender como os indivíduos utilizam a infraestrutura de transporte de forma não utilitária, evidenciando demandas específicas ligadas ao tempo livre, ao acesso a equipamentos culturais, esportivos e turísticos, bem como às dinâmicas sociais do espaço urbano.

Neste estudo, foram analisados os fluxos de viagens recreativas nos anos de 2023 e 2024, considerando a variação de intensidade e os principais percursos realizados. A comparação entre os dois períodos permitiu identificar tendências de crescimento, mudanças na distribuição espacial e alterações no perfil das áreas mais frequentadas, oferecendo subsídios para refletir sobre a importância do lazer na organização da mobilidade urbana. Dessa forma, a pesquisa busca contribuir para a compreensão das dinâmicas recreativas e suas implicações no planejamento das cidades

Metodologia

A pesquisa utilizou como base os dados disponibilizados pela empresa Tembici, referentes às viagens realizadas no município do Rio de Janeiro nos anos de 2023 e 2024. O foco foi a análise das viagens de caráter recreativo, com o objetivo de compreender padrões de deslocamento associados ao lazer e à utilização da bicicleta como meio de fruição turística e ambiental.

Inicialmente, foi realizada a filtragem dos registros de viagens para identificar aquelas relacionadas ao uso recreativo. Para isso, foram considerados critérios como a duração das viagens, os horários de maior concentração (fins de semana, feriados e períodos de lazer ao longo do dia) e a localização das estações de origem e destino, especialmente aquelas situadas em áreas com reconhecido potencial turístico e recreativo, como a orla marítima, a Lagoa Rodrigo de Freitas, o Aterro do Flamengo e parques urbanos.

Em seguida, os dados selecionados foram organizados e analisados a partir de técnicas de estatística descritiva e de visualização espacial. Foram elaborados mapas temáticos que representaram a distribuição espacial das viagens, destacando áreas de maior concentração de deslocamentos e possíveis rotas preferenciais. Além disso, foram construídas matrizes de correlação entre variáveis como tempo de viagem, localização das estações e frequência de utilização, de modo a identificar padrões e relações entre os deslocamentos de lazer.

Por fim, os resultados obtidos foram discutidos à luz das características urbanas e ambientais do Rio de Janeiro, permitindo compreender em que medida fatores como infraestrutura ciclovária, presença de atrativos turísticos e condições naturais influenciaram o perfil das viagens recreativas realizadas com bicicletas compartilhadas.

Resultados e Discussões

1 - Análise geral de viagens recreativas no Rio de Janeiro.

Para iniciar a compreensão das dinâmicas das viagens recreativas, é necessário analisar primeiramente o contexto geral das viagens realizadas no Rio de Janeiro nos anos de 2023 e 2024. Em 2023, foram registradas 9.489.862 viagens, enquanto em 2024 o total caiu para 8.238.170 viagens, representando uma redução de aproximadamente 13,19% em relação ao ano anterior, .

Essa queda pode ser atribuída a diferentes fatores, incluindo alterações nos padrões de mobilidade urbana, sazonalidade, mudanças no comportamento dos usuários, variações climáticas ou modificações na disponibilidade e distribuição das bicicletas e estações da Tembici. Ao longo desta pesquisa, serão explorados aspectos como horários de maior utilização, distribuição espacial das viagens e características dos usuários, a fim de compreender melhor os determinantes dessa redução e os impactos sobre os deslocamentos recreativos

É importante destacar que os dados referentes aos meses de fevereiro, março e abril de 2023 estão ausentes no conjunto disponibilizado, o que limita a realização de análises mais aprofundadas e comparações diretas mês a mês entre os dois anos. Diante dessa limitação, optou-se por ignorar tais meses nas análises subsequentes, a fim de preservar a consistência dos resultados. Também vale resaltar que nem todas as viagens possuem perfil de viagens definidos o que também foi filtrado para nossa análise posteriormente

Com o objetivo de analisar o maior número possível de viagens e, posteriormente, dividi-las em grupos de acordo com os perfis de deslocamento, foi necessário estabelecer um escopo temporal. Para isso, foram retiradas da base de dados as viagens de até 5 minutos que começaram e terminaram na mesma estação, uma vez que esses registros provavelmente correspondem a problemas técnicos nas bicicletas ou falhas no uso do aplicativo, não representando, de fato, deslocamentos válidos.

Entretanto, mantiveram-se as viagens com menos de 5 minutos que se iniciaram e finalizaram em estações diferentes, já que tais registros indicam um deslocamento real, ainda que de curta duração. Além disso, foi estabelecido um limite máximo de 240 minutos para a duração das viagens, de modo a excluir valores atípicos que poderiam distorcer as análises.

Após a aplicação desse filtro temporal, observou-se uma diferença relativamente pequena no volume total de viagens: em 2023 a redução foi de aproximadamente 2,00%, enquanto em 2024 foi de 1,91%, conforme apresentado no Gráfico 1. Isso demonstra que a maior parte das viagens já se encontrava dentro dos parâmetros definidos, conferindo consistência ao processo de tratamento dos dados.

Cabe reforçar que, até esta etapa, a análise contempla todas as viagens registradas, sem a segmentação específica para fins recreativos. A próxima etapa consistirá justamente em refinar a base para identificar e caracterizar esse perfil de deslocamento.

Após a aplicação dos filtros de tempo previamente definidos, foi realizada uma análise descritiva da distribuição do tempo de viagem entre os anos de 2023 e 2024, conforme apresentado no Quadro 1.

Observa-se que, em 2023, a média de duração das viagens foi de aproximadamente 32,1 minutos, enquanto em 2024 essa média reduziu para 28,2 minutos, indicando uma diminuição de cerca de 12% no tempo médio de deslocamento. Essa tendência é corroborada pela redução nos valores da mediana (de 16,9 minutos em 2023 para 15,4 minutos em 2024) e também do terceiro quartil (de 39,0 minutos para 34,0 minutos), sugerindo que as viagens em 2024, de modo geral, foram mais curtas em relação ao ano anterior.

O desvio padrão também apresentou queda, passando de 35,8 minutos em 2023 para 32,3 minutos em 2024, evidenciando uma leve diminuição na dispersão dos tempos de viagem. Isso significa que, além de mais curtas, as viagens em 2024 apresentaram uma distribuição mais concentrada, com menos variação em relação à média.

Vale destacar que os valores mínimo (1 minuto) e máximo (240 minutos) permaneceram idênticos entre os dois anos, já que refletem os limites estabelecidos no escopo de análise.

Essa distribuição do tempo de viagem é relevante, pois fornece indícios de possíveis mudanças no perfil de uso do sistema: enquanto em 2023 os usuários tendiam a realizar deslocamentos ligeiramente mais longos, em 2024 os registros apontam para viagens mais rápidas e objetivas, possivelmente relacionadas a deslocamentos de curta distância ou uso mais frequente para trajetos cotidianos.

Após a aplicação do filtro de tempo (Quadro 01), foi realizada uma etapa adicional de tratamento dos dados, na qual foram removidos os perfis de viagens nulos. Essa exclusão foi necessária para garantir maior consistência e confiabilidade das análises posteriores.

Considerando apenas os dados válidos para a pesquisa, o ano de 2023 registrou um total de 7.930.907 viagens válidas, o que corresponde a aproximadamente 83,58% da base de dados originalmente esperada. Já em 2024, foram contabilizadas 8.232.407 viagens definidas, representando cerca de 99,93% da base de dados prevista para o ano, conforme ilustrado no Gráfico 2.

Essa diferença de cobertura entre os dois anos reforça a necessidade de cautela na interpretação dos resultados, especialmente ao avaliar a variação percentual observada. Ainda assim, os dados permitem identificar tendências gerais no uso do sistema de bicicletas compartilhadas e fornecer uma base sólida para a análise específica das viagens recreativas.

Após a análise geral do conjunto de viagens, foi realizada a observação da distribuição por tipo de serviço, com o objetivo de compreender a representatividade das categorias e, em seguida, concentrar a análise nas viagens recreativas.

Conforme ilustrado no Gráfico 03, as viagens recreativas consolidaram-se como o principal tipo de deslocamento, representando quase metade das viagens em 2023 (48,25%) e alcançando a maioria absoluta em 2024 (51,74%), crescimento que reforça o papel do Rio de Janeiro como destino turístico e de lazer, uma vez que este tipo de viagem está intimamente associado ao uso recreativo de bicicletas em pontos turísticos e áreas de lazer. Em contrapartida, as viagens utilitárias, que passaram de 34,24% para 38,50% no mesmo período, indicam uma maior adoção da bicicleta como meio de transporte funcional para deslocamentos cotidianos, sinalizando uma ampliação no perfil de seus usuários. Por outro lado, as viagens de serviço sofreram uma expressiva queda, de 17,50% para apenas 9,73%, movimento que sugere uma possível redução do uso de bicicletas em atividades como entregas, seja pela substituição por outros modais de transporte ou por mudanças no mercado de cicloentregadores.

Apoós filtramos o tempo de viagem voltamos para a distribuição de tempo para entender o comparativo com o geral ao analisarmos a distribuição do tempo de viagem exclusivamente para o segmento recreativo, observamos um comportamento distinto em relação ao panorama geral. Em 2023, as viagens recreativas apresentaram duração média de 30,1 minutos, próxima à média geral do ano (32,1 minutos), mas com desvio padrão menor (24,05), o que indica maior concentração em torno da média e menos dispersão em comparação ao conjunto total de viagens. Em 2024, o mesmo padrão se manteve, com média de 30,21 minutos e desvio padrão ainda mais baixo (23,35), reforçando a consistência do perfil desse tipo de uso. Além disso, a mediana das viagens recreativas subiu ligeiramente de 23,92 minutos em 2023 para 24,27 minutos em 2024, mostrando uma estabilidade no comportamento dos usuários. Esses resultados sugerem que, embora o número absoluto de viagens recreativas tenha crescido entre os dois anos (de 3,75 milhões para 4,18 milhões), a distribuição de sua duração manteve-se praticamente inalterada, evidenciando que esse tipo de deslocamento segue um padrão regular e previsível, característico de uma cidade com forte apelo turístico como o Rio de Janeiro.

A análise da distribuição mensal das viagens recreativas entre 2023 e 2024, apresentada no Gráfico 04, revela dinâmicas importantes no comportamento dos usuários. Janeiro e abril de 2024, observa-se um crescimento expressivo no volume de viagens em relação ao mesmo período de 2023, possivelmente associado à maior adesão ao serviço, campanhas promocionais voltadas ao verão ou ainda condições climáticas mais favoráveis. Entretanto, a partir de maio de 2024 ocorre uma inversão dessa tendência, com quedas consistentes em relação a 2023 — especialmente de julho a dezembro, quando a diferença se torna mais acentuada. Setembro de 2023 destacou-se como o mês de maior volume de viagens recreativas (411.912), número bastante superior ao registrado em setembro de 2024. Já os meses de novembro e dezembro de 2024 apresentaram reduções marcantes frente a 2023, sugerindo possíveis influências de fatores externos, como questões operacionais, ajustes econômicos, variações climáticas

A análise da distribuição das viagens recreativas por dia da semana, apresentada no Gráfico 05, evidencia um padrão consistente de maior utilização do serviço aos finais de semana, especialmente aos domingos e sábados. Em 2024, o domingo concentrou o maior volume de viagens, com aproximadamente 788 mil registros, seguido pelo sábado com cerca de 774 mil, ambos representando aumentos significativos em relação a 2023, quando contabilizaram 629 mil e 600 mil viagens, respectivamente. Durante os dias

úteis, a distribuição mostrou-se mais equilibrada, variando entre 509 mil e 530 mil viagens em 2024, também acima dos números de 2023, ainda que em proporções mais moderadas. A única exceção foi a sexta-feira, que apresentou apenas um crescimento discreto, mantendo-se relativamente estável em comparação ao ano anterior. Esse comportamento reforça o caráter essencialmente recreativo do uso das bicicletas compartilhadas, com maior concentração em dias tradicionalmente associados ao lazer. Além disso, o crescimento observado de 2023 para 2024 pode indicar avanços na adesão ao serviço, possivelmente impulsionados por melhorias na infraestrutura, ações promocionais ou pela consolidação da mobilidade sustentável como alternativa de lazer e transporte urbano.

A comparação entre os anos de 2023 e 2024 sobre a distribuição das viagens recreativas por hora do dia (gráficos 06 e 07) evidencia padrões semelhantes de comportamento, porém com diferenças relevantes na intensidade e no horário de pico. Em ambos os anos, as viagens aumentam gradualmente a partir das primeiras horas da manhã, atingindo seu maior volume entre 9h e 18h, com destaque para o horário das 17h, que se configura como o pico de utilização. Em 2024, esse pico alcançou aproximadamente 383 mil viagens, superando de forma expressiva as 343 mil registradas em 2023, o que indica uma intensificação no uso do serviço no final da tarde. Outro aspecto importante é a diferença no período noturno: em 2024, os volumes de viagens já aparecem mais altos desde a madrugada, como às 0h, quando foram registradas 14 mil viagens, em contraste com apenas 45 em 2023. Essa mudança sugere uma expansão do uso recreativo para horários não convencionais, possivelmente associados a eventos, maior segurança ou novos hábitos de lazer. Durante o intervalo de 10h a 15h, 2024 também supera de forma consistente os números de 2023, revelando uma maior adesão ao serviço ao longo do dia. A única proximidade significativa entre os dois anos ocorre por volta das 14h, com valores bastante semelhantes. Após as 18h, observa-se queda gradual em ambos os anos, mas novamente 2024 mantém volumes superiores até o fim do dia, exceto às 23h, quando 2023 apresentou um ligeiro destaque. De forma geral, a análise aponta para um crescimento do uso recreativo das bicicletas em 2024, acompanhado de uma maior dispersão horária, o que sugere que os usuários passaram a utilizar o serviço de maneira mais contínua e diversificada ao longo do dia.

A análise da distribuição das viagens por mês, dia da semana e hora do dia evidencia que o padrão de uso das bicicletas compartilhadas apresenta consistência entre 2023 e 2024, mas com sinais claros de crescimento e diversificação no último ano. No recorte mensal, observa-se maior concentração de viagens nos meses mais quentes, reforçando a relação do serviço com fatores climáticos e sazonais. Já na análise por dia da semana, destaca-se o uso intenso em dias úteis, refletindo a forte presença de deslocamentos relacionados a rotinas cotidianas, ao passo que, nos finais de semana, há maior representatividade das viagens de caráter recreativo. Por fim, a distribuição horária reforça essa dualidade de perfis: picos acentuados pela manhã e no final da tarde durante os dias de semana, além de uma expansão do uso recreativo ao longo do dia e até mesmo na madrugada em 2024, sugerindo um serviço mais consolidado e presente em diferentes contextos de mobilidade.

De maneira geral, os resultados apontam para um crescimento do uso das bicicletas compartilhadas em 2024, com maior capilaridade temporal — seja ao longo do mês, do dia da semana ou das horas do dia —, indicando tanto maior adesão quanto uma

diversificação no perfil dos usuários. Encerrada essa etapa de caracterização temporal, avançaremos agora para a análise espacial, com foco nas estações mais utilizadas, o que permitirá compreender melhor os pontos de maior demanda e a dinâmica geográfica do sistema.

2 - Análise espacial de viagens recreativas no Rio de Janeiro.

Como mostrado no mapa 01, O mapeamento das estações da Tembici no Rio de Janeiro evidencia a concentração da infraestrutura de bicicletas compartilhadas nas áreas de maior densidade populacional e turística da cidade. Observa-se uma forte presença de pontos ao longo da orla marítima, especialmente nas regiões da Zona Sul e Barra da Tijuca, além de uma cobertura significativa em áreas centrais, onde há maior fluxo de deslocamentos cotidianos e integração com outros modais de transporte. Essa configuração espacial demonstra a estratégia de posicionamento das estações, voltada tanto para atender à demanda recreativa — potencializada pelo apelo turístico da orla — quanto para facilitar deslocamentos de curta e média distância em regiões de forte atividade econômica e social. Embora haja presença de estações em outras áreas do município, nota-se que a cobertura é mais densa nas regiões litorâneas e centrais, reforçando o foco do sistema em pontos estratégicos de maior demanda potencial.

Além da análise geral da distribuição das estações, selecionamos alguns dos principais pontos turísticos do Rio de Janeiro para avaliar a proximidade e possível influência sobre o uso do sistema de bicicletas compartilhadas. Os pontos escolhidos incluem marcos icônicos como o Cristo Redentor, o Pão de Açúcar, as praias de Copacabana, Ipanema e Leblon, o Parque Nacional da Tijuca, o Maracanã, o Jardim Botânico e o Aterro do Flamengo. A escolha desses locais se justifica pelo seu elevado potencial de atração de visitantes, tanto nacionais quanto internacionais, além de representarem áreas de lazer e recreação utilizadas também pelos moradores da cidade, suas respectivas localização está como mostrada no mapa 02

A análise espacial das estações evidencia que a estação Buaque de Macedo apresentou o maior volume de utilização nos dois anos considerados, registrando 71.131 viagens em 2023 e 83.860 em 2024. Sua localização, próxima a eixos de circulação relevantes e em relativa proximidade tanto a áreas residenciais quanto a pontos turísticos, contribui para explicar o padrão de elevada demanda. Esse resultado sugere que a inserção territorial das estações em contextos de alta densidade populacional, concentração de serviços e disponibilidade de equipamentos urbanos constitui um fator determinante para sua centralidade no sistema de mobilidade por bicicletas. Ademais, o crescimento observado entre 2023 e 2024 sinaliza uma tendência de expansão do uso da bicicleta compartilhada, possivelmente associada a melhorias na infraestrutura urbana, ao processo de incorporação desse modal nas práticas cotidianas da população e à intensificação do debate sobre alternativas de transporte mais sustentáveis e integradas à dinâmica metropolitana, Como mostrado no Mapa 03.

Como mostrado no Gráfico 08 abaixo e no mapa 04 , A análise das dez estações de origem mais utilizadas em 2023 e 2024 evidencia tanto a permanência de padrões de uso quanto algumas mudanças relevantes na hierarquia das estações. Em ambos os anos, a estação Buarque de Macedo se consolidou como a mais utilizada, com crescimento de 71.131 viagens em 2023 para 83.860 em 2024, reforçando sua centralidade no sistema.

A estação Pedra do Arpoador manteve a segunda colocação, com aumento significativo no volume de viagens, passando de 65.659 para 73.312, o que destaca a importância de áreas turísticas litorâneas para a demanda de bicicletas compartilhadas. No entanto, observa-se uma reconfiguração nas posições intermediárias: enquanto em 2023 estações como Praça Demétrio Ribeiro e Bolívar figuravam entre as mais utilizadas, em 2024 ganharam destaque estações como Tucumam e Pão de Açúcar. Esse movimento sugere uma diversificação espacial do uso, possivelmente associada tanto a mudanças na dinâmica de mobilidade da população local quanto à intensificação do uso turístico. O padrão geral revela a concentração de estações mais demandadas em áreas turísticas e residenciais de alta densidade, reforçando a sobreposição entre mobilidade cotidiana e lazer como motor do uso do sistema.

A análise dos fluxos de viagens entre 2023 e 2024 evidencia alguns padrões importantes no uso do sistema de bicicletas compartilhadas no Rio de Janeiro.

Como mostrado no quadro 03, em 2023, observa-se uma predominância de viagens de curta distância, sobretudo aquelas que se iniciam e terminam na mesma estação. O exemplo mais expressivo é a estação Buarque de Macedo, que sozinha concentrou 18.588 viagens de origem e destino idênticos, sugerindo que muitos usuários podem estar utilizando o sistema para deslocamentos recreativos, práticas de atividade física ou pequenos deslocamentos circulares em áreas de lazer. Essa tendência também aparece em outras estações, como Tucumam, Bolívar e Posto 12 Recreio, que também apresentam volumes elevados de viagens internas.

Como mostrado no quadro 04, Já em 2024, embora a estação Buarque de Macedo continue liderando com ainda mais intensidade (21.921 viagens circulares), há uma diversificação significativa nos fluxos. Destacam-se as inclusões de novas estações entre os principais fluxos, como Parque Madureira I e II, Hilário de Gouvêia, Píer Barra da Tijuca e Pedra do Arpoador, o que indica uma expansão do uso do sistema para outras regiões da cidade. Esse alargamento espacial sugere maior integração do sistema a áreas residenciais e de lazer mais afastadas da zona sul, aproximando-o também de polos culturais e de convivência da zona norte e oeste.

Comparando os dois anos, percebe-se um crescimento no volume absoluto de viagens e uma ampliação do perfil espacial da demanda. Enquanto 2023 foi marcado por forte concentração em poucas estações tradicionais da orla, em 2024 surge um cenário mais distribuído, que pode estar associado tanto à expansão da rede quanto a mudanças no padrão de mobilidade da população carioca. Isso reforça a ideia de que o sistema vem deixando de ser utilizado apenas como alternativa turística ou de lazer, tornando-se também uma opção prática para deslocamentos cotidianos.

Conclusão

A análise dos deslocamentos realizados com bicicletas compartilhadas evidencia a relevância crescente desse modal não apenas para a mobilidade urbana cotidiana, mas também para usos que extrapolam a lógica estrita do deslocamento funcional. Embora uma parcela significativa das viagens esteja associada a trajetos utilitários – como o deslocamento para o trabalho ou estudos – observa-se uma proporção expressiva de viagens vinculadas ao lazer e ao turismo. Esse comportamento pode ser identificado em diferentes dimensões: as viagens recreativas apresentam, em geral, duração mais elevada, sugerindo um ritmo de deslocamento menos acelerado e orientado à experiência do trajeto; concentram-se de forma mais intensa em fins de semana e feriados, períodos tipicamente associados ao tempo livre; e frequentemente se relacionam a rotas que conectam áreas turísticas, parques, orlas e outros espaços de lazer urbano.

Nesse sentido, o sistema de compartilhamento de bicicletas se consolida como um recurso multifuncional, que não apenas amplia as alternativas de transporte urbano sustentável, mas também desempenha papel relevante na promoção de atividades recreativas e turísticas. Esse tipo de uso contribui para a valorização e ocupação de espaços públicos, incentiva práticas de sociabilidade, fomenta o contato da população com áreas culturais e naturais das cidades e estimula estilos de vida mais ativos e saudáveis.

Compreender a dimensão recreativa das viagens, portanto, é fundamental para orientar políticas públicas de mobilidade urbana integrada, que articulem transporte, lazer e turismo. Ao reconhecer a bicicleta compartilhada como elemento de identidade cultural e social urbana, gestores e planejadores podem potencializar sua contribuição não apenas para a redução de emissões e da dependência do transporte motorizado, mas também para a qualidade de vida urbana e a democratização do acesso ao espaço público.

Assim, analisar os deslocamentos recreativos permite avançar na compreensão de como a bicicleta se insere nas dinâmicas contemporâneas das cidades brasileiras, revelando que sua importância vai além da mobilidade cotidiana: ela também se projeta como um instrumento de integração social, valorização turística e transformação cultural no contexto urbano.

Referências

TEMBICI. Tem coisa boa, Tembici. In: 2025. Disponível em: <https://www.tembici.com.br/pt/>. Acesso em: 28 de agosto de 2025.
IBGE. Panorama do Censo 2022. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://censo2022.ibge.gov.br/panorama/>. Acesso em: 28 de agosto de 2025

Anexos



Gráfico 01 - Comparação da quantidade de viagens com filtro de tempo de duração da viagem de 5 a 240 minutos ou viagens com duração de menos de 5 minutos que começaram e terminaram em quanto diferentes.



Quadro 01 - Distribuição do tempo de Viagem de todas as viagens da 2023 e 2024



Gráfico 02 - Comparativo: Viagens com Perfil Definido vs. Sem Perfil Definido (2023-2024)



Gráfico 03 - Distribuição das viagens por categoria de viagens



Quadro 02 - Distribuição do tempo de Viagem das viagens recreativas



Gráfico 04 - Distribuição das viagens recreativa por meses



Gráfico 05 - Distribuição das viagens por dia da semana



Gráfico 06 - Distribuição horária das viagens recreativas – Ano de 2023



Gráfico 07 - Distribuição horária das viagens recreativas – Ano de 2024



Mapa 01: localização das estações da tembici no Rio de Janeiro



Mapa 02 - Distribuição dos pontos Turísticos do Rio de Janeiro



Mapa 03 - Estação Buarque de Marcerdo em relação aos pontos turísticos da Cidade



Grafico 08 - Top 10 Estações de Origem



Mapa 04 - Top 10 estações de Origem juntos aos principais pontos do Rio de Janeiro



Quadro 03 - Top 10 fluxos de viagens 2023



Quadro 04 Top 10 fluxos de viagens 2024

CÓDIGO: HS1522

AUTOR: VITORIA LIMA QUARESMA

ORIENTADOR: GISELLE COSTA DE SOUSA

TÍTULO: ESTUDO HISTÓRICO-MATEMÁTICO EM TORNO DE AL-BIRUNI, SEUS CONTEMPORÂNEOS E SUAS PRODUÇÕES EM HISTÓRIAS EM QUADRINHOS, MAPAS MENTAIS E OUTRAS TECNOLOGIAS

Resumo

Este trabalho é resultado de um projeto de Iniciação Científica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte que tem como objetivo realizar um estudo histórico-matemático em torno de al-Biruni, seus contemporâneos e suas produções, em seu contexto, materializado a partir de recursos tecnológicos como histórias em quadrinhos, mapas mentais e outros. Dessa forma, tem como objeto de pesquisa os conhecimentos de natureza matemática produzidos por al-Biruni e outros estudiosos da mesma época e região. Nesse sentido, este estudo ancora-se nas possibilidades de Aliança entre história da matemática (HM) e tecnologias digitais (TD), enquanto processo que dá evidências a essas duas tendências e pode contribuir uma melhor compreensão dos conhecimentos matemáticos, a contextualização dessa ciência e o estímulo do interesse dos estudantes pela disciplina. No entanto, ainda há desafios como a falta de literatura adequada para isso devido à reprodução de narrativas historiográficas tradicionais, que corrobora para a invisibilização de diversas contribuições, em particular as dos povos islâmicos no período da Idade Média. Desse modo adotamos uma metodologia com abordagem qualitativa e procedimentos bibliográficos, analisando fontes sobre al-Biruni, seus contemporâneos, suas produções e seu contexto. Como resultado, obtivemos um mapa mental e um ensaio de HQ, assim como, iniciamos a catalogação e análise de obras que elucidam o conhecimento em trânsito da matemática islâmica medieval.

Palavras-chave: al-Biruni; matemática islâmica medieval; aliança; HM; TD.

TITLE: HISTORICAL-MATHEMATICAL STUDY ON AL-BIRUNI, HIS CONTEMPORARIES, AND THEIR WORKS IN COMIC BOOKS, MIND MAPS, AND OTHER TECHNOLOGIES

Abstract

This work is the result of a Scientific Initiation project at the Federal University of Rio Grande do Norte, which aims to conduct a historical-mathematical study of al-Biruni, his contemporaries, and their works, in their context, using technological resources such as comic books, mind maps, and others. Thus, its research object is the mathematical knowledge produced by al-Biruni and other scholars of the same era and region. In this sense, this study is anchored in the possibilities of an alliance between the history of mathematics (HM) and digital technologies (DT), as a process that provides evidence for these two trends and can contribute to a better understanding of mathematical knowledge, the contextualization of this science, and the stimulation of students' interest in the discipline. However, there are still challenges, such as the lack of adequate literature for this due to the reproduction of traditional historiographical narratives, which contributes to the invisibility of various contributions, particularly those of Islamic peoples in the Middle Ages. Thus, we adopted a methodology with a qualitative approach and bibliographic procedures, analyzing sources on al-Biruni, his contemporaries, his productions, and his context. As a result, we obtained a mind map and a comic book essay, as well as beginning the cataloging and analysis of works that elucidate the knowledge in transit of medieval Islamic mathematics.

Keywords: al-Biruni; medieval Islamic mathematics; alliance; HM; DT.

Introdução

A Base Nacional Comum Curricular (Brasil, 2018) recomenda o uso de diferentes tendências em educação matemática, como a história da matemática (HM) e as tecnologias digitais (TD). No referido documento, o uso das tecnologias digitais é veemente incentivado para modelar e resolver problemas cotidianos, validando estratégias e resultados, enquanto a história da matemática é indicada como ferramenta que pode despertar interesse e representar um contexto significativo para o ensino e aprendizagem de matemática. Nesse sentido, tem sido cada vez mais constante a preocupação em estudar a HM e as TD enquanto tendências educacionais.

Miguel e Miorim (2005) elencam argumentos favoráveis ao uso da história no ensino, dentre eles a humanização da matemática, o desenvolvimento do pensamento crítico e a possibilidade de explorar problemas interessantes e selecionar métodos de ensino. No entanto, os autores apontam para argumentos questionadores ao uso da HM, como a falta de material adequado e de uma formação sólida para os professores. De fato, parte significativa da literatura disponibilizada acerca da HM apresenta narrativas que podem se restringir a uma visão eurocêntrica.

Segundo Roque (2012, p.16), “o mito da ciência como um saber tipicamente greco-ocidental serve, nesse caso, para exaltar a matemática pura, com seu caráter teórico e formal, e para desmerecer os trabalhos da Idade Média, em particular os dos árabes”. Desse modo, muitos conhecimentos desenvolvidos nesse período, especificamente na região que corresponde ao Oriente Médio, foram invisibilizados. Logo, faz-se necessária a produção de mais materiais acerca das contribuições islâmicas medievais.

Nessa perspectiva, o presente trabalho é fruto de uma pesquisa vinculada à Pró-reitoria de Pesquisa da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e consiste numa continuação a planos de trabalho anteriores (Quaresma; Sousa, 2023, 2024) nos quais havíamos iniciado um estudo sobre Abu Arrayhan Muhammad ibn Ahmad al-Biruni (973-1048), um estudioso islâmico medieval que se destacou devido a sua densa produção para diversas áreas que conhecemos hoje como astronomia, trigonometria, aritmética, entre outras. Nos debruçamos ainda em investigações acerca da relação de al-Biruni com outros estudiosos da mesma época e região. Tais elementos foram explorados com apoio de tecnologias como HQs e mapas mentais digitais, o que gerou a produção de dois exemplares de cada tipo.

Desde então, estamos nos dedicando ao aprofundamento acerca do contexto islâmico medieval, da relação de al-Biruni com os contemporâneos mapeados anteriormente e dos conhecimentos de natureza matemática desenvolvidos por esses estudiosos. A partir disso, no plano de trabalho atual (2024-2025), propomos novas produções em torno de al-Biruni e sua contribuição para a matemática, utilizando tecnologias digitais. Assim, este estudo tem por objetivo realizar estudo histórico-matemático em torno de al-Biruni, seus contemporâneos e suas produções, em seu contexto, materializado a partir de recursos tecnológicos como histórias em quadrinhos, mapas mentais e outros.

Para tanto, adotamos uma metodologia de abordagem qualitativa com procedimentos bibliográficos, fundamentada na perspectiva de historiografia atualizada de Saito (2015) e nas possibilidades de aliança entre HM e TD, conforme Sousa (2020, 2023a). Obtivemos um aprofundamento sobre a matemática islâmica medieval em torno de al-Biruni, catalogando novas obras/trabalhos associados à sua produção, bem como, correspondentes ao trabalho de seus contemporâneos. Como resultado chegamos a um novo ensaio de HQ e um novo mapa mental, além do armazenamento de várias obras/documentos a serem estudados, ilustrativos do conhecimento produzido no período islâmico medieval e que foram catalogadas. Assim, além dessa seção introdutória, trazemos adiante uma seção referente à metodologia da pesquisa; outra sobre os resultados e discussões; e por fim, tecemos as considerações finais.

Metodologia

Como mencionado, em consonância com os objetivos estabelecidos, adotamos uma metodologia de abordagem qualitativa com procedimentos bibliográficos. Oliveira (2007, p.37) conceitua uma pesquisa qualitativa "como sendo um processo de reflexão e análise da realidade através da utilização de métodos e técnicas para compensação detalhada do objeto de estudo em seu contexto histórico e/ou segundo sua estruturação". Por isso, para realização desse tipo de estudo, é necessário um corte epistemológico, delimitando um espaço e um tempo, de modo a permitir estudar o ser humano, suas relações sociais e os fenômenos que o cercam, nos mais diferentes ambientes e aspectos.

Além disso, os procedimentos bibliográficos, de acordo com Gil (2017), referem-se à análise de fontes, já elaboradas, relevantes para a compreensão do tema estudado, como livros e artigos em periódicos. Então, a pesquisa bibliográfica é realizada a partir de etapas procedimentais que envolvem um levantamento bibliográfico, a seleção de fontes, a

produção de fichamentos, a análise dos materiais levantados, e a sistematização os dados coletados.

Neste trabalho, estamos ainda alicerçados na definição de aliança conforme Sousa (2023b, p. 462) como “uma tendência em educação matemática em desenvolvimento que alia história da matemática e tecnologias num processo uno de conexão que dá evidência a ambas as tendências”. De tal modo, seguimos as etapas metodológicas definidas pela autora para a realização de pesquisa com a aliança, sendo elas: escolha do tema; estudo histórico com aproximação da perspectiva historiográfica atualizada; levantamento de situações a serem investigadas; seleção de tecnologia digital a ser usada e proposição de um produto educacional.

Nesse sentido, realizamos a busca em repositórios, periódicos e anais de eventos, bem como a investigação de fontes bibliográficas sobre matemática islâmica medieval, al-Biruni, seus contemporâneos e suas produções. As leituras foram sistematizadas por meio da produção de fichamentos e de quadros sintéticos para análise do contexto de desenvolvimento da matemática islâmica medieval, bem como para o estudo das contribuições de natureza matemática desenvolvidas por al-Biruni e seus contemporâneos. Para isso, separamos os dados em categorias, sendo elas: nome do estudioso ao qual se faz referência, contexto envolvido, conhecimentos de natureza matemática identificados, menção a obras e a outros contemporâneos.

A partir dessa análise, classificamos a relação de al-Biruni com cada um dos seus contemporâneos como direta ou indireta. Ambas as relações se referem a estudiosos que viveram na mesma época e região que al-Biruni e desenvolveram estudos de natureza semelhante a ele. No entanto, elas se diferenciam, pois, a relação direta é referente àqueles que, além disso, realizaram trabalhos juntamente com al-Biruni, enquanto a relação indireta se refere àqueles não realizaram trabalhos diretamente com al-Biruni.

Para os casos em que essas relações/semelhanças forem identificadas, nos aprofundamos acerca dessa investigação, buscando vislumbrar o conhecimento em trânsito da matemática islâmica medieval em torno de al-Biruni. Fizemos também a catalogação de obras produzidas por al-Biruni (originais, transcritas e/ou traduzidas). A busca por tal material ocorreu em sites de museus e bibliotecas, bem como, repositórios virtuais, a exemplo do Internet Archive. Para essa catalogação, reunimos dados como título, autor/tradutor, idioma, ano de publicação e local onde está disponível.

Tais sistematizações contribuíram para a produção de um novo mapa mental e ensaio de HQ digitais que elucidam o conhecimento em trânsito da matemática islâmica medieval em torno de al-Biruni. Para construir o mapa, utilizamos o site *LucidChart* (www.lucidchart.com). Para Buzan (2009, p. 10), “os Mapas Mentais são um método de armazenar, organizar e priorizar informações”. Assim, os mapas mentais são compõem um conjunto de elementos interligados de forma a relacionar informações de forma hierárquica.

Enquanto isso, para criação dos quadrinhos, primeiro fizemos roteirização da HQ, embasados no estilo de roteiro *argumento*, definido por Danton (2016). O *argumento* consiste numa sinopse geral do que acontece na história, essa descrição sucinta pode ser feita por página ou por capítulo, por exemplo. Posteriormente, os recursos da plataforma

Pixton (www.pixton.com) foram o utilizados para confecção dos quadrinhos, a exemplo de personalização de cenários, personagens, balões de fala, expressões faciais, posições corporais e planos de cena. As análises dos resultados obtidos são apresentadas na seção seguinte.

Resultados e Discussões

A partir da análise das obras *Master Astronomer and Muslim Scholar of the Eleventh Century* (Scheppler, 2006), *Episodes in the Mathematics of Medieval Islams* (Berggren, 2000), *A History of Mathematics: An Introduction* (Katz, 2009), das biografias disponibilizadas no site MacTutor (<https://mathshistory.st-andrews.ac.uk/>) e do capítulo sobre al-Biruni do livro *Estudiosos em Ciências e Matemática no Mundo Islâmico Medieval* (Sousa, 2021), obtivemos mais informações sobre al-Biruni, seus contemporâneos, seu contexto, suas obras e produções. Tais informações foram reunidas e sistematizadas nos quadros disponíveis em https://docs.google.com/spreadsheets/d/1SahVoJj5MdgsWefpfzrP__WHtzGeQsrrmWxy1Sn9jgM/edit?usp=sharing.

Assim, chegamos que Abu Arrayhan Muhammad ibn Ahmad al-Biruni (973 - 1048) (Figura 1), nasceu na região de Khwarazm, próxima ao Mar Aral, que atualmente corresponde ao Caracalpaquistão, no Uzbequistão (Figura 2), iniciando seus estudos na cidade de Kath aos 17 anos, sob a orientação de Abu Nasr Mansur (970 - 1036). Em 995, al-Biruni fugiu para Rayy, devido aos conflitos nessa região que ocorreram no período do final do século X e início do século XI. Nessa época, Khwarazm fazia parte do Império Samanid, governado pelos Banu Iraque, família da qual Abu Nasr Mansur era príncipe, mas seu governo foi derrubado por um golpe. Em Rayy, al-Biruni viveu um período de instabilidade, pois não conseguiu patrocínio.

Posteriormente, ele foi para Gorgan por volta de 1000, onde conseguiu o apoio financeiro de Qabus. Em 1004, retornou para Kath a convite de al-Hasan, um governante que incentivava a produção científica e que montou uma corte de estudiosos. Outros estudiosos como Avicena, Abu Sahl Masihi e Abu al-Khayr Khummar também integraram essa corte junto a al-Biruni. Quando Mahmud tomou o poder, al-Biruni se tornou prisioneiro, mas ainda assim pôde ter acesso a instrumentos astronômicos e realizar seus estudos. As conquistas de Mahmud tiveram influência em grandes partes da Índia, por isso al-Biruni fez expedições no país, onde estudou sobre a cultura indiana.

Quando estava na Índia, testou o seu método para encontrar a circunferência da terra a partir da relação entre a altura de uma montanha e o raio da Terra. Para isso, utilizou o que hoje conhecemos como Lei dos Senos e Teorema de Pitágoras, tomando como referência uma montanha alta adjacente ao forte Nandana. Então, encontrou o valor de 80.478.118,3039 cúbitos (unidade de medida de comprimento baseada na medida de uma parte do corpo humano) para a circunferência da Terra, o que equivale a 36.794,6692 Km, o que é bem próximo da medida de 40.075 Km que conhecemos hoje. A Lei dos Senos utilizada foi desenvolvida por Mansur e al-Biruni chegou a discutir sobre ela com outros estudiosos como al-Sijz, por meio de cartas.

Além disso, um dos problemas islâmicos comuns naquela época era o de encontrar a direção da Meca em relação a uma determinada localidade, o qual “foi um produto da religião do Islã, pois a Meca é o ponto mais sagrado do mundo islâmico, e é a direção para a qual os muçulmanos devem se voltar para fazer suas cinco orações diárias” (Berggren, 2000, p. 182, tradução nossa). Dessa forma, a religião do Islã também teve forte influência no desenvolvimento científico dessa região nessa época, muitos trabalhos inclusive apresentam agradecimentos a Allah (Deus único em quem os islâmicos creem). Por isso, al-Biruni, assim como outros estudiosos, também resolveu problemas envolvendo a distância entre dois pontos na superfície da Terra.

Para realizar investigações astronômicas, os estudiosos islâmicos também desenvolveram tabelas trigonométricas (por exemplo, a tabela mostrada na Figura 3) e métodos de interpolação linear. As tabelas forneciam as posições do sol, da lua e dos planetas em intervalos de tempo ao longo do ano e eles utilizavam a interpolação para compilar essas tabelas. Nesse contexto, al-Biruni se correspondeu com al-Khujandi, discutindo observações feitas através do sextante de al-Khujandi, em que ele pôde calcular a inclinação do eixo de rotação da terra e a latitude de Rayy. mas al-Biruni mais tarde apontou para erros na precisão dos cálculos de al-Khujandi devido ao peso de seu instrumento.

al-Biruni também observou juntamente com Abu Wafa um eclipse lunar em 24 de maio de 997, visível em Bagdá e Kath. Cada um deles estava em uma cidade e isso possibilitou que eles calculassem a diferença de longitude entre essas cidades a partir da comparação de horários. Além desses, há outros estudiosos que viveram na mesma época que al-Biruni e estudaram assuntos semelhantes, apesar de não terem tido contato direto com ele. O Quadro 1 (em anexo) apresenta a lista completa dos estudiosos mapeados até o momento, bem como a qualificação do tipo relação que tiveram com al-Biruni (direta ou indireta). Além disso, o Quadro 2 (em anexo) descreve a relação de al-Biruni com os contemporâneos com quem teve relação direta.

Durante a sua vida, al-Biruni ainda produziu cerca de mais de 140 obras, sendo algumas delas: A Cronologia das Nações Antigas, Astrologia, A Índia e Cartografia, contribuindo para conhecimentos de diversas áreas que hoje conhecemos como álgebra, geometria, trigonometria, geografia, física, astronomia, entre outras. No que se refere aos conhecimentos de natureza matemática, foi possível perceber, por meio da análise do Quadro 3 (em anexo), que os principais tópicos estudados por al-Biruni e os seus contemporâneos foram funções trigonométricas, trigonometria esférica, teorema do seno, diferenças de latitudes, tabulações astronômicas, interpolações, construções geométricas, trissecação do ângulo, operações com números inteiros, racionais e irracionais, proporção e equações algébricas.

Portanto, além da atualização do mapa mental desenvolvido no plano de trabalho anterior (disponível em: https://lucid.app/lucidspark/9257be17-f8a1-49cf-9c14-49d3190d4ca3/edit?viewport_loc=771%2C-233%2C4820%2C4412%2C0_0&invitationId=inv_eaa3b6e0-2da4-4116-966c-30fcae7d5c8), a sistematização de tais contribuições geraram um novo mapa mental (disponível em: https://lucid.app/lucidspark/d810d486-5212-4010-a2d4-7e41c07efc2a/edit?invitationId=inv_5f329cba-15c4-40d4-bd22-7de448b38f3a&page=0_0#). Esse mapa foi organizado de forma radial, tendo al-Biruni

como figura central, interligando-o às figuras de alguns de seus contemporâneos dispostas ao redor dele. A cada um dos estudiosos, são associados os conhecimentos de natureza matemática produzidos por eles. A visão geral do mapa mental pode ser vista na Figura 4. A construção do mapa mental de forma digital permite a interatividade com esse produto, em especial com a movimentação de sua estrutura (ampliação e direcionamento), a integração de hiperlinks levando a fontes mais aprofundadas acerca de seu conteúdo, o fácil acesso e compartilhamento, bem como a maior facilidade para ser constantemente atualizado e reorganizado quando comparado ao meio físico.

Também complementamos nossa a história em quadrinhos “Uma história de al-Biruni”, criando uma segunda versão dela (https://drive.google.com/file/d/1DpTWrsvLi4cofte88hq_gvPIq_zLOCoB/view) (em anexo) e iniciamos a roteirização e produção de um ensaio de uma nova história em quadrinhos intitulada al-Biruni e sua matemática. Dessa forma, obtivemos um roteiro com a sinopse de cada capítulo da história (Figura 5), que está disponível em: https://docs.google.com/document/d/1WgaTcq65tle_tNFUJPIJ_dmQ7u_Ic8ej9VtT-9q8oX4/edit?usp=sharing.

Cada capítulo da HQ tratará de um aspecto específico da vida de al-Biruni e/ou de um detalhamento dos conhecimentos de natureza de matemática que ele desenvolveu junto aos seus contemporâneos. Logo, será possível compreender de forma mais aprofundada o conhecimento em trânsito da matemática islâmica medieval, em seu contexto histórico. Veja a Figura 6 com os quadrinhos iniciais da história.

Outrossim, por meio do Google Planilhas, obtivemos uma catalogação de obras de al-Biruni e uma catalogação de trabalhos que tratam sobre al-Biruni e/ou seus contemporâneos, disponíveis em https://docs.google.com/spreadsheets/d/1SahVoJj5MdgsWepfzrP_WHtzGeQsrrmWxy1Sn9jgM/edit?usp=sharing. A catalogação da obras de al-Biruni foi feita a partir do endereço virtual <https://www.jphogendijk.nl/biruni.html#Intro>, de modo a encontrar 28 obras disponíveis, totalizando 119 originais/traduições, sendo elas: *Astrologia*; *Cânon Masúdico A cronologia das Nações Antigas ou Cronologia*; *Formas de construir um Astrolábio*; *Potencialidades do Astrolábio*; *Mineralogia*; *Astrolábio misto/ Pérolas na superfície das esferas*; *Os acordes*; *A Índia*; *Projeções da esfera*; *Regra de três na Índia*; *Gravidades específicas*; *Chaves para Astronomia*; *Coordenadas*; *Tradução dos sutras do yoga*; *A Farmacologia*; *Duração da vida segundo a astrologia indiana*; *As Sombras*; *Os trânsitos*; *Equação solar*; *Assímpotas*; *Karana Tilaka*; *O Sextante*; *Lotes astrológicos*; *Tratado sobre as obras de Muhhamad Zakariyya al-Razi*; *Facilitando o uso dos tipos de astrolábio*. Foram identificadas ainda 21 correspondências de/para al-Biruni e 203 manuscritos, redigidos principalmente em árabe ou persa.

Essas obras foram publicadas desde 1000 a 2020 e podem ser encontradas em diversos idiomas/fontes, que podem ser consultados no referido link. No total, considerando obras e correspondências, identificamos 51 trabalhos em árabe, 28 em inglês, 14 em persa, 21 em russo, 8 em turco, 5 em uzbeque, 2 em tadjique, 1 em japonês, 1 em italiano, 8 em alemão e 2 em francês. As bibliotecas/repositórios nos quais mais obras estão disponíveis são: *Osmania Oriental Publication Bureau*; *Institute for the History of Arabic-Islamic Science*; *Instituto Biruni de Estudos Orientais*, *Biblioteca Pública da Rússia*, *Biblioteca Gallica*, *Internet Archive* e *JSTOR*. Essa catalogação será constantemente atualizada e

poderá ser utilizada posteriormente para o aprofundamento da pesquisa, vislumbrando a investigação dos elementos pré-textuais e textuais das obras, de modo a investigar conhecimentos de natureza matemática presentes em cada uma delas.

Nessa perspectiva, os mapas mentais, as HQs e a catalogação, com recursos digitais, representam subsídios importantes na história da matemática, com ênfase na contribuição da matemática islâmica medieval, colaborando para uma melhor compreensão do seu contexto e do processo de construção dos conhecimentos matemáticos. Além desses, em nossa pesquisa obtivemos outros resultados como a produção de artigos e vídeos de divulgação científica, bem como a realização de oficinas sobre o uso das ferramentas *Pixton* e *LucidChart*. Portanto, essa pesquisa é fundamental para a visibilização das contribuições islâmicas medievais. A seguir, temos as considerações finais.

Conclusão

Norteados pelo objetivo de realizar estudo histórico-matemático em torno de al-Biruni, seus contemporâneos e suas produções, foi possível aprofundar o conhecimento acerca do nosso objeto de estudo, de modo a elucidar o conhecimento em trânsito da matemática islâmica medieval por meio de recursos digitais, em especial a partir de mapas mentais, histórias em quadrinhos e recursos para catalogação como planilhas eletrônicas. Portanto, colaboramos para uma melhor compreensão do contexto islâmico medieval, da vida de al-Biruni, da sua relação com seus contemporâneos e dos conhecimentos de natureza matemática desenvolvido por esses estudiosos.

Os mapas mentais e histórias em quadrinhos produzidos poderão ser utilizados na formação de professores e na educação básica, como uma possibilidade de aliança entre história da matemática e tecnologias digitais. Dessa forma, poderão contribuir para difusão e disponibilização de materiais acerca das contribuições islâmicas medievais numa perspectiva historiográfica atualizada, bem como para o desenvolvimento de processo de ensino e aprendizado em matemática contextualizado e interativo. Esperamos ainda que os materiais produzidos estimulem mais pesquisas sobre a temática, auxiliando na compreensão e no acesso a fontes referentes ao contexto da matemática islâmica medieval e dos conhecimentos de natureza matemática desenvolvidos nessa época e região.

Como desdobramentos futuros, pretendemos investigar o conteúdo das obras de al-Biruni encontradas, bem como, ir em busca de obras dos estudiosos com quem ele se correspondeu, atualizando constantemente a nossa catalogação. A partir disso, almejamos ainda continuar nos dedicando à criação dos capítulos da nova HQ, assim como de outros recursos digitais como animações e podcasts, trazendo este conteúdo de forma multimodal e integrada. A pesquisa de iniciação científica poderá também se desdobrar como um projeto de mestrado com foco em história da matemática.

Referências

BERGGREN, J. L. Episodes in the mathematics of medieval Islam. Canada: Springer, 2000.

BRASIL. Ministério da Educação. Base Nacional Comum Curricular. Brasília, DF: MEC, 2018. Disponível em: <https://basenacionalcomum.mec.gov.br/>. Acesso em: 2 jun. 2025.

BUZAN, Tony. Mapas Mentais. Tradução de Paulo Polzonoff Jr. Rio de Janeiro: Sextante, 2009.

DANTON, Gian. O Roteiro nas Histórias em Quadrinhos. Paraíba: Marca de Fantasia, 2016.

GIL, Antonio Carlos. Como elaborar projetos de pesquisa. 6. ed. – São Paulo: Atlas, 2017.

KATZ, Victor J. A History of Mathematics: An introduction. 3 ed. Pearson Education, 2009.

MACTUTOR. History of Mathematics archive. (1999). Disponível em: <https://mathshistory.st-andrews.ac.uk/>. Acesso em: 28 ago. 2025.

MIGUEL, Antonio; MIORIM, Maria Ângela. História na educação matemática: propostas e desafios. 1. ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2005.

OLIVEIRA, Maria Marly. Como fazer pesquisa qualitativa. Petrópolis/RJ: Vozes, 2007.

QUARESMA, Vitória Lima; SOUSA, Giselle Costa de. CONHECIMENTO EM TRÂNSITO

DA MATEMÁTICA ISLÂMICA MEDIEVAL POR MEIO DA PRODUÇÃO DE AL-BIRUNI EM HISTÓRIAS EM QUADRINHOS OU OUTRAS TECNOLOGIAS. In:

Congresso de iniciação científica e tecnológica (eCICT), XXXIV, 2023, Natal/RN. Disponível em: <<https://cic.propesq.ufrn.br/trabalhos.php##resultado>>. Acesso em 28 ago 2025.

QUARESMA, Vitória Lima; SOUSA, Giselle Costa de. CONHECIMENTO DE NATUREZA MATEMÁTICA ISLÂMICA MEDIEVAL EM TORNO DE AL-BIRUNI, SEUS CONTEMPORÂNEOS E SUAS PRODUÇÕES EM HISTÓRIAS EM QUADRINHOS E/OU OUTRAS TECNOLOGIAS. In: Congresso de iniciação científica e tecnológica (eCICT), XXXV, 2024, Natal/RN. Disponível em: <https://cict.propesq.ufrn.br/anais_doc.php?id=634919346>. Acesso em 28 ago 2025.

ROQUE, Tatiana. A História da Matemática: uma visão crítica. Desfazendo mitos e lendas. Rio de Janeiro: Ed. Zahar, 2012.

SAITO, Fumikazo. História da matemática e suas (re)construções contextuais. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015.

SCHEPPLER, Bill. Al- Biruni: Master Astronomer and Muslim Scholar of the Eleventh Century. New York: The Rosen Publishing, 2006.

SOUSA, Giselle Costa de. Aliança entre História da Matemática e Tecnologias via Investigação Matemática. São Paulo: Livraria da Física, 2020.

SOUSA, Giselle Costa de. Aliança entre história da matemática e tecnologias digitais na educação matemática. São Paulo: Livraria da Física, 2023a.

SOUSA, Giselle Costa de. ABU ARRAYHAN MUHAMMAD IBN AHMAD AL-BIRUNI (973 – 1048). Ibn: Estudiosos em Ciências e Matemática no Mundo Islâmico Medieval. Fortaleza: Editora da Universidade Estadual do Ceará, 2021.

SOUSA, Giselle Costa de. História da Matemática em alianças com Tecnologias Digitais. REMATEC, Belém, v. 18, n. 44, p. e2023005, 2023b. DOI: 10.37084/REMATEC.1980-3141.2023.n44.pe2023005.id510. Disponível em: <https://www.rematec.net.br/index.php/rematec/article/view/510>. Acesso em: 30 ago. 2025.

Anexos



Figura 1: al-Biruni. Fonte: MacTutor.



Figura 2: Khwarizm. Fonte: Wikipedia (adaptado).



Figura 3: tabela utilizada pelos islâmicos. Fonte: Berggren (2003)



Figura 4: visão geral do mapa mental. Fonte: Elaborado pelas autoras (2025)



Figura 5: roteiro da nova HQ. Fonte: elaborado pelas autoras (2025)



Figura 6: capítulo 1 do ensaio da nova HQ. Fonte: elaborado pelas autoras (2025)



Quadro 1



Quadro 2



Quadro 3



Página 1 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 2 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 3 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 4 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 5 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 6 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 7 da HQ "Uma história de al-Biruni"



Página 8 da HQ "Uma história de al-Biruni"

CÓDIGO: HS1816

AUTOR: JOSIMARA TATIANE DA SILVA

COAUTOR: ÉRIKA IRINA DE SOUSA CUNHA

ORIENTADOR: MOISES ALBERTO CALLE AGUIRRE

TÍTULO: Seleção de bibliografia especializada e banco de dados

Resumo

Esta pesquisa de iniciação científica busca identificar e mapear a produção acadêmica que explora a interface entre redes sociais, capital social e fecundidade, utilizando como base periódicos *on-line* (*Web of Science*). A estratégia de busca é desenvolvida em duas etapas: uma busca inicial mais ampla, seguida por um refinamento a partir de termos irrelevantes identificados na triagem. Ao todo, 416 registros são analisados, dos quais apenas 9 cumprem os critérios definidos e apresentam aderência aos objetivos do projeto. Os resultados aqui apresentados contribuem para a delimitação e do estado da arte e para o refinamento dos eixos teóricos e metodológicos que orientarão análises futuras. Espera-se que os próximos passos aprofundem o entendimento das interações sociais como elementos estruturantes das decisões reprodutivas, especialmente em contextos de mudança demográfica.

Palavras-chave: redes sociais, capital social, fecundidade, demografia

TITLE: Selection of specialized bibliography and databases

Abstract

This scientific initiation research seeks to identify and map academic production that explores the interface between social networks, social capital, and fertility, using online journals (*Web of Science*) as a basis. The search strategy is developed in two stages: a broader initial search, followed by refinement based on irrelevant terms identified in the screening. A total of 416 records are analyzed, of which only 9 meet the defined criteria and adhere to the project's objectives. The results presented here contribute to the delimitation and state of the art and to the refinement of the theoretical and methodological axes that will guide future analyses. It is hoped that the next steps will deepen the understanding of social interactions as structuring elements of reproductive decisions, especially in contexts of demographic change.

Keywords: social networks, social capital, fertility, demography

Introdução

Este relatório refere-se à bolsa de Iniciação Científica concedida a Erika Irina de Sousa Cunha, aluna regular do curso de Ciências Atuariais, vinculada ao Departamento de Demografia e Ciências Atuariais (DDCA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O objetivo principal deste documento é apresentar as atividades de pesquisa realizadas entre setembro de 2024 e julho de 2025, período de atividades da bolsa, destacando a seleção de bibliografia especializada, a construção de um banco de dados e outras tarefas desenvolvidas em consonância com as orientações do Professor Moisés Calle Alberto Aguirre. A Iniciação Científica é uma etapa fundamental na formação acadêmica, pois estimula a autonomia, o pensamento crítico e as habilidades de resolução de problemas, contribuindo significativamente para o desenvolvimento de competências que serão úteis ao longo da trajetória profissional (TOLFO, 2020). Além disso, a experiência proporciona o aprimoramento de habilidades pessoais, como a capacidade de trabalhar em equipe, o gerenciamento de tempo e a comunicação científica (PEREIRA; SCHVEITZER, 2020). Para a universidade, a participação dos estudantes em projetos de pesquisa contribui para a consolidação de um ambiente acadêmico mais ativo e para a geração de conhecimento alinhado às demandas sociais e institucionais (BATISTA; WANG, 2024). No projeto desenvolvido, o foco inicial foi a organização de material bibliográfico sobre temas relacionados a educação, capital social, redes sociais e, mais recentemente, fecundidade, com base nas orientações do professor. A coleta e análise preliminar da bibliografia foram realizadas em bases internacionais de alta relevância científica, como Scopus e Web of Science (WoS), com acesso via portal Periódicos Capes. Para a triagem, utilizou-se o software R, juntamente com o pacote “Bibliometrix”, Python e a plataforma Rayyan, que possibilitou organizar os artigos selecionados de maneira eficiente. Além da revisão bibliográfica, foram desenvolvidas atividades complementares voltadas para a integração acadêmica e o fortalecimento do grupo de pesquisa, incluindo: reuniões semanais com estudantes de pós-graduação, criação de logomarca e esboço de redes sociais e blog para o grupo TRAMA, elaboração de um tutorial sobre o uso do pacote Bibliometrix para apoiar estudantes de pós-graduação em suas pesquisas, e apoio ao projeto de extensão “Eu, minha escola e minha universidade”. A participação como ouvinte em eventos, como as Quartas Demográficas, também fez parte das ações de formação durante o período. Essas atividades contribuíram para o entendimento do processo de pesquisa, para a integração com membros do grupo de estudos e para a preparação de uma base de dados sólida, que servirá como ponto de partida para análises futuras sobre a relação entre redes sociais, capital social e fecundidade.

Metodologia

O processo de levantamento bibliográfico partiu da análise preliminar de três artigos previamente indicados, que serviram como guia para identificar conceitos-chave e aprimorar a escolha de palavras para busca. Entre os artigos consultados, destacam-se: A Influência da Análise de Redes Sociais Pessoais sobre a Fecundidade: uma Revisão de Escopo; Redes Sociais e Desempenho Escolar no Ensino Básico: um estudo sobre os alunos concluintes do Ensino Médio da Escola Estadual Santos Dumont, Parnamirim, no Rio Grande do Norte, Brasil; e Análise de Redes Sociais, Capital Social e

Aprendizagem Escolar: o caso de Natal-RN. A leitura parcial desses textos possibilitou a identificação de conceitos recorrentes, que embasaram a formulação de termos de busca específicos. A partir dessas leituras, foram selecionadas como palavras-chave centrais: “Social Networks”, “Social Influences”, “Social Network Analysis” e “Capital Social”, sendo este último compreendido como “a teia de relações sociais mantida por um conjunto de expectativas mútuas e de determinados comportamentos entre os atores integrantes dessa teia” (BORGATTI; JONES; EVERETT, 1998). Tais termos foram testados de forma combinada e individual, com operadores booleanos (AND, OR), de modo a ampliar a abrangência das pesquisas sem perder o foco temático. As buscas foram realizadas em bases de dados reconhecidas pela relevância acadêmica e cobertura interdisciplinar, incluindo ERIC, E-Duke Journals Scholarly Collections, SciELO.ORG - Scientific Electronic Library Online, Web of Science e Scopus, com acesso viabilizado por meio do portal Periódicos Capes. A exploração dessas plataformas se justifica pela diversidade de periódicos indexados, incluindo literatura nacional e internacional, revisada por pares, com enfoque em ciências sociais, educação e demografia. No estágio inicial, as buscas foram conduzidas de maneira exploratória, utilizando os conhecimentos adquiridos em aulas de bibliometria através do software R. Em seguida, com o refinamento do tema para fecundidade, foram incorporadas ferramentas para gestão e filtragem dos resultados, como Rayyan e planilhas em Excel, com previsão de utilização do Python para processamento de dados bibliométricos. O Rayyan será utilizado para a etapa de triagem, permitindo marcar, categorizar e revisar artigos de forma colaborativa e sistemática. O processo de filtragem seguirá critérios de exclusão de trabalhos não relacionados ao eixo central fecundidade–redes sociais–capital social e, se houver necessidade de delimitar a quantidade de resultados, recorte temporal (a definir, conforme relevância dos estudos mais recentes). A busca bibliográfica para o tema de fecundidade, foco deste relatório e do plano de pesquisa disponível no SIGAA, foi realizada exclusivamente na Coleção Principal da Web of Science, escolhida pela abrangência e qualidade dos periódicos indexados. Para a definição da estratégia de busca, foram combinados termos em inglês relacionados aos conceitos centrais do estudo: análise de redes sociais (social network analysis), medidas de rede (network measures), capital social (social capital) e fecundidade (fertility/fecundity) e transição da fecundidade (fertility transition). A lógica booleana utilizada visou ampliar os resultados sem perder relevância, utilizando os operadores OR (para sinônimos ou conceitos próximos) e AND (para combinar temas distintos).

*****INSERIR PALAVARAS CHAVE - QUADRO

1 ***** Posteriormente, foi conduzida uma segunda rodada de busca bibliográfica com o objetivo de ampliar o escopo da investigação e refinar a pertinência dos resultados. Para isso, foram mantidas as palavras-chave centrais relacionadas a redes sociais e fecundidade, mas também foram excluídos termos recorrentes identificados como irrelevantes durante a etapa de triagem da busca inicial. Essa exclusão visou evitar a recuperação de artigos não relacionados ao objetivo da pesquisa, como temas ligados à agricultura, fertilizantes, migração e sustentabilidade, que apareciam com frequência nos resultados anteriores.

Resultados e Discussões

A partir das duas rodadas de busca na base Web of Science – Coleção Principal, foram inicialmente identificados 416 artigos. A primeira busca, com 182 resultados, foi

submetida à leitura dos resumos (abstracts) com apoio da ferramenta Rayyan, permitindo identificar termos não relacionados aos objetivos centrais deste estudo. Com base nessas observações, ajustou-se a estratégia de busca para a segunda rodada, que resultou em 234 registros. Após a remoção de duplicatas e a aplicação dos critérios de elegibilidade, foram selecionados 9 artigos para análise final. Para a etapa de filtragem e organização dos dados, foram adotados os seguintes critérios: • Remoção de duplicatas e exclusão de artigos fora do escopo (ex.: redes biológicas, tecnológicas ou estudos ambientais sem vínculo com aspectos sociais ou demográficos); • Foco temático em trabalhos que abordem redes sociais, capital social, fecundidade, comportamento reprodutivo ou transição da fecundidade. A triagem dos artigos da primeira busca foi conduzida com o apoio da plataforma Rayyan, categorizando os registros como “incluídos”, “excluídos” ou “em dúvida”, o que permitiu uma análise sistemática, transparente e reprodutível. A distribuição temporal das publicações compreende o período de 1999 a 2022, com maior concentração de estudos a partir da década de 2000 e picos nos anos de 2020 e 2022. Essa tendência sugere um crescimento recente do interesse acadêmico pelo tema. Do ponto de vista geográfico, considerando o país de publicação dos periódicos, observa-se diversidade na origem das revistas científicas que veicularam os estudos selecionados. A maioria dos artigos foi publicada em periódicos sediados na Inglaterra ($n = 5$), seguidos por Alemanha, Estados Unidos, Rússia e Suíça (com 1 publicação cada).

Conclusão

Esta pesquisa de iniciação científica buscou identificar e mapear a produção acadêmica que explora a interface entre redes sociais, capital social e fecundidade, utilizando como base periódicos online (neste trabalho, a Web of Science). A estratégia de busca foi desenvolvida em duas etapas: uma busca inicial mais ampla, seguida por um refinamento a partir de termos irrelevantes identificados na triagem. Ao todo, foram analisados 416 registros, dos quais apenas 9 cumpriram os critérios definidos e apresentaram aderência aos objetivos do projeto. A análise dos artigos selecionados revelou que, embora o tema das redes sociais como fator de influência na fecundidade tenha respaldo teórico e empírico, ele ainda é explorado de forma pontual e com grande diversidade metodológica. Predominam estudos qualitativos e análises de redes pessoais, centrados em contextos específicos — sobretudo países do Norte Global. A escassez de trabalhos aplicados à realidade latino-americana, especialmente ao Brasil, aponta para uma lacuna de pesquisa que poderá ser explorada em etapas futuras deste projeto. A baixa quantidade de estudos diretamente alinhados com os critérios estabelecidos reforça a importância de uma curadoria criteriosa nas revisões sistemáticas, além de destacar os desafios inerentes à operacionalização de temas interdisciplinares. Por outro lado, a variedade de abordagens encontradas também revela o potencial analítico das redes sociais para compreender comportamentos reprodutivos sob diferentes prismas — sociológico, demográfico e cultural. Como etapa inicial de um projeto mais amplo, os resultados aqui apresentados contribuem para a delimitação e do estado da arte e para o refinamento dos eixos teóricos e metodológicos que orientarão análises futuras. Espera-se que os próximos passos aprofundem o entendimento das interações sociais como elementos estruturantes das decisões reprodutivas, especialmente em contextos de mudança demográfica.

Referências

BATISTA, Andreza Pereira; FARIAS, Gabriela Belmont de. Analysis of knowledge production in Applied Social Sciences in Scientific Initiation. *Ciência da Informação*, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.18225/ci.inf.v52i2.7087>>. Acesso em: 30 dez. 2024. BORGATTI, S. P.; JONES, C.; EVERETT, M. G. Network measures of social capital. *Connections*, v. 21, n. 2, p. 27–36, 1998. Disponível em: <<https://www.hse.ru/data/2012/09/04/1243180685/Borgatti%20S.,%20Jones%20and%20Everett%20M.%20Network%20Measures%20of%20Social%20Capital%201998.pdf>>. Acesso em 26 jul. 2025. PEREIRA, Lucas Henrique; SCHVEITZER, Mariana Cabral. Análise das experiências em iniciações científicas de estudantes de medicina do Campus São Paulo/UNIFESP. *Revista de Medicina*, São Paulo, v. 99, n. 4, p. 326–334, 2020. DOI: <<https://doi.org/10.11606/issn.1679-9836.v99i4p326-334>>. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/revistadc/article/view/168025>. Acesso em: 30 dez. 2024. TOLFO, Cristiano. A Iniciação Científica como instrumento de promoção da aprendizagem ativa dos alunos em sala de aula. *Research, Society and Development*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.33448/RSD-V9I8.6889>>. Acesso em: 30 dez. 2024. BIANCHETTI, Lucídio; OLIVEIRA, Adriano de; LEDUR DA SILVA, Evellyn; et al. A iniciação à pesquisa no Brasil: políticas de formação de jovens pesquisadores. *Educação (UFSM)*, v. 37, n. 3, p. 569–584, 2012. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/reeducacao/article/download/5012/3981>>. Acesso em 26 jul. 2025.

CÓDIGO: OU0484

AUTOR: FLORESTAN NUNES

ORIENTADOR: HELENICE VITAL

TÍTULO: Apoio ao mapeamento geológico e geofísico da margem adjacente a Lagoa de Guaraíras - RN

Resumo

O presente trabalho integra o projeto SeabedMap e tem como objetivo mapear e caracterizar morfologicamente e geofisicamente uma porção do talude continental adjacente à Lagoa de Guaraíras (RN), Margem Continental Brasileira. A área, de elevada declividade e instabilidade geomorfológica, é suscetível a geohazards como deslizamentos submarinos e correntes de turbidez, com implicações para ecossistemas e infraestrutura offshore. A pesquisa contempla revisão bibliográfica, aquisição de dados batimétricos e de subfundo durante embarque no navio Hidroceanográfico Vital de Oliveira, processamento em softwares especializados (Caris HIPS & SIPS, SIG) e confecção de mapas temáticos. Os resultados parciais revelam a presença de cânions submarinos e depósitos sedimentares em camadas alternadas, sugerindo processos gravitacionais ativos e passados. As análises reforçam a importância estratégica e científica do mapeamento de alta resolução para gestão de riscos e planejamento sustentável da MEB, alinhando-se ao ODS 14 – Vida na Água e às iniciativas da Década dos Oceanos.

Palavras-chave: SeabedMap; Geohazards; Batimetria Multifeixe.

TITLE: "Support for geological and geophysical mapping of the margin adjacent to the Guaraíras Lagoon – RN"

Abstract

This study is part of the SeabedMap project. It aims to map and characterize, both morphologically and geophysically, a portion of the continental slope adjacent to Lagoa de Guaraíras (RN), within the Brazilian Continental Margin. The area, characterized by steep slopes and geomorphological instability, is susceptible to geohazards such as submarine landslides and turbidity currents, which pose significant risks to ecosystems and offshore infrastructure. The research includes a literature review, acquisition of bathymetric and sub-bottom profiling data during a survey conducted aboard the Hydro-oceanographic Vessel Vital de Oliveira, data processing using specialized software

(Caris HIPS & SIPS, GIS), and the creation of thematic maps. Preliminary results indicate the presence of submarine canyons and layered sedimentary deposits, suggesting both current and past gravitational processes. The findings underscore the strategic and scientific significance of high-resolution seabed mapping for risk management and sustainable slope planning, aligning with SDG 14 – Life Below Water and the objectives of the UN Decade of Ocean Science.

Keywords: SeabedMap; Geohazards; Multibeam Bathymetry.

Introdução

A Margem Equatorial Brasileira (MEB) representa uma das regiões oceânicas de maior relevância estratégica, econômica e científica para o país, abrigando ecossistemas sensíveis e potenciais energéticos. Inserido no contexto da chamada “Amazônia Azul”, este espaço marítimo corresponde à última fronteira de desenvolvimento e conservação marinha do Brasil. Esta pesquisa foi desenvolvida no âmbito da Rede Amazonia Azul RN (UFRN), e do projeto SeabedMap (FINEP/MCTI) que tem como objetivo geral mapear a MEB, com ênfase a margem adjacente ao Estado do Rio Grande do Norte. Contribuindo desta forma para a caracterização morfológica e geofísica, subsídio ao planejamento e a gestão sustentável dos recursos naturais e energéticos.

No presente estudo de Iniciação Científica, o objetivo geral foi mapear uma porção do talude continental brasileiro adjacente a Lagoa de Guarairas (RN). E como objetivos específicos o processamento de dados hidroacústicos, embarque em navios de pesquisa, treinamento em softwares específicos e análise e integração de dados geológicos e geofísicos; com vistas a identificação de feições geológicas e zonas de risco geológico, bem como para a prevenção de acidentes relacionados à instalação de cabos submarinos, plataformas de petróleo e parques eólicos offshore.

Além do interesse científico, o estudo atende às demandas estratégicas de monitoramento e defesa do território marítimo brasileiro, alinhando-se às políticas públicas de segurança, soberania nacional e aproveitamento sustentável da MEB. Este trabalho integra esforços internacionais: Década dos Oceanos 2021-2030 (UNESCO 2021), Seabed 2023 (Meyer et al 2018) e nacionais: Programa ProAmazônia Azul (CIRM 2023), Programa Recursos do Mar (CAPES 2022); além de contribuir para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs), com ênfase ao ODS 14 – Vida na Água.

Metodologia

A pesquisa foi estruturada em quatro etapas, como mostra o Fluxograma da Figura 01.

1. Atividades de Gabinete – Foram realizados estudos de revisão bibliográfica, em bases científicas e relatórios técnicos, sobre taludes continentais, processos sedimentares,

geohazards e técnicas de mapeamento marinho. A revisão incluiu consultas a artigos, dissertações, teses e publicações na Biblioteca Central da UFRN, Portal de Periódico CAPES, do Serviço Geológico do Brasil e órgãos internacionais.

2. Atividades de Campo – Participação em embarque científico no navio de pesquisa Hidroceanográfico (NPqHo) Vital de Oliveira, que opera através de um acordo de cooperação entre a Marinha do Brasil (MB), o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), a Petrobras e o Serviço Geológico do Brasil. Durante a navegação, foram realizados diferentes levantamentos hidroacústicos, tendo sido utilizado neste estudo os dados batimétricos adquiridos com ecobatímetro multifeixe.

3. Atividades de Laboratório – No Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental – GGEMMA (DG/PPGG/UFRN) foi realizado o processamento dos dados coletados em campo utilizando softwares específicos. Dados de batimetria multifeixe foram processados através do software Caris HIPS & SIPS para correção de erros, filtragem e geração de modelos digitais de terreno submarino.

4. Análise, Integração e Interpretação dos Dados – Mapas temáticos foram gerados com uso de SIG (QGIS/ArcGIS), a partir dos quais foram correlacionados morfologia, feições sedimentares e áreas potenciais de instabilidade.

O trabalho seguiu protocolos internacionais de aquisição e processamento (SILVA; FERREIRA; VITAL, 2022), de forma a garantir a compatibilidade dos dados com bases de referência e a contribuir para a formação de séries históricas de monitoramento.

Processamento dos dados Batimétricos

O processamento dos dados batimétricos, por sua vez foi subdividido em pré-processamento, processamento e produto final, conforme pode ser observado na Figura 02.

Pré-processamento

O pré-processamento consistiu inicialmente na criação do vessel, etapa em que foram configurados no software o navio/plataforma, as antenas, os offsets e os sensores de navegação.

Processamento

Na etapa de processamento, foram criadas as superfícies batimétricas a partir da interpolação dos pontos, gerando modelos digitais do fundo marinho em forma de grids. Em seguida, foi realizado o controle de qualidade (Quality Control), com inspeção dos dados, filtragem de ruídos, remoção de valores atípicos (outliers) e ajustes de discrepâncias entre passes. Além disso, foi gerado o padrão de feixe (beam pattern), através da calibração da resposta do feixe do sonar para uniformizar a energia recebida. Também foi criado o mapa de retroespalhamento (backscatter), por meio do processamento da refletividade acústica, que auxiliou na análise de textura e caracterização de tipos de fundo (BASTOS e SILVA, 2010)

Em seguida, foram importados os dados brutos coletados em campo, incluindo profundidade, posição, atitude e demais registros. Posteriormente, foram adicionados os dados auxiliares necessários, tais como informações de maré, perfis de velocidade do som e correções GNSS diferenciais. Por fim, a batimetria foi georreferenciada, com a aplicação das correções espaciais e temporais, garantindo que cada medida estivesse vinculada à posição correta.

Produto final

Os pontos batimétricos obtidos foram limpos e georreferenciados. Também foram produzidos rasters de batimetria no formato GeoTIFF, adequados para uso em SIG e modelagem, bem como o percurso (tracklines) navegado, para fins de auditoria e reprodutibilidade. A partir do modelo batimétrico foi calculado o gradiente de declividade do relevo submarino, exportado em formato compatível com SIG, além da geração de curvas de nível derivadas, utilizadas em cartografia temática. Por fim, foi definido e exportado o limite (boundary), delimitando a área de cobertura efetivamente processada (GUÉRIOT et al 2000)

Resultados e Discussões

Durante o período da bolsa de IC foram realizadas as etapas de revisão bibliográfica, participação em embarque científico. O processamento preliminar dos dados adquiridos na região do talude adjacente à Lagoa de Guaraíras (Figura 03). A revisão bibliográfica confirmou a carência de informações detalhadas sobre o talude local, sendo os registros existentes majoritariamente derivados de levantamentos regionais de baixa resolução.

Os dados hidroacústicos coletados foram tratados através do softwares Caris HIPS & SIPS 12.0, permitindo a filtragem, correção e geração de modelos digitais de terreno submarino (LURTON, 2002). A análise inicial revelou a presença de feições morfológicas relevantes, com destaque para os cânions submarinos. Essas estruturas sugerem um histórico de processos gravitacionais ativos e passados, reforçando a necessidade de estudos mais detalhados para avaliação de riscos geológicos (GOES e FERREIRA JR, 2017).

Conclusão

Os resultados parciais obtidos reforçam a importância estratégica e científica do mapeamento da região do talude adjacente à Lagoa de Guaraíras. As evidências iniciais indicam a presença de feições associadas à instabilidade sedimentar e a processos gravitacionais submarinos, o que confirma a necessidade de investigações mais aprofundadas nessa área.

Este trabalho contribui significativamente para a construção de um banco de dados geológico e geofísico da Margem Continental Brasileira, com potencial de aplicação na gestão de riscos geológicos e no planejamento de empreendimentos offshore. Além disso, fortalece a capacidade técnica e operacional nacional para a realização de levantamentos marinhos de alta resolução, e principalmente a formação de recursos humanos em diferentes níveis.

Do ponto de vista metodológico, os procedimentos adotados demonstraram-se eficientes, assegurando a aquisição e o tratamento de dados com alta qualidade e precisão. A continuidade da pesquisa permitirá a ampliação da base de dados existente, possibilitando análises quantitativas mais detalhadas sobre volumes e taxas de transporte sedimentar.

Referências

BASTOS, A. C.; SILVA, T. S. Batimetria multifeixe: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Editora da UFRJ, 2010.

CAPES 2022. Programa Recursos do Mar. <https://www.gov.br/capes/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/bolsas/programas-estrategicos/formacao-de-recursos-humanos-em-areas-estrategicas/programa-de-desenvolvimento-da-pos-graduacao-recursos-do-mar>

CIRM 2023. Programa ProAmazônia Azul. <https://www.marinha.mil.br/secirm/pt-br/psrm/pro-amazonia-azul>

GOES, E. R.; FERREIRA JR, A. V. Caracterização morfossedimentar da plataforma continental Brasileira. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 10, n. 5, p. 1595-1613, 2017.

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.

LURTON, X. An Introduction to Underwater Acoustics: Principles and Applications. 1^a ed. Springer 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.

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 01: Fluxograma de Metodologia do Trabalho



Figura 02: Fluxograma do processamento dos dados



Figura 03: Imagem da área não processada da região do talude adjacente à Lagoa de Guaraíras (A); Imagem da área processada da região do talude adjacente à Lagoa de Guaraíras (B).

CÓDIGO: OU1694

AUTOR: ILÔNIA KAILLANE COSTA SILVA

COAUTOR: JOÃO PAULO FERREIRA DA SILVA

ORIENTADOR: HELENICE VITAL

TÍTULO: Apoio ao mapeamento geológico e geofísico da margem adjacente a Baía Formosa – RN

Resumo

Este estudo 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. 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 aos propósitos do ODS 14 - Vida na Água.

Palavras-chave: Batimetria Multifeixe; Geomorfologia; Processamento; Talude.

TITLE: Support for geological and geophysical mapping of the margin adjacent to Baía Formosa – RN

Abstract

The main aim of this study was to support the mapping of a submerged area on the slope adjacent to Baía Formosa City, Rio Grande do Norte, using hydroacoustic techniques. The specific aims included the organization of existing geophysical databases, participation in surveys on hydroceanographic vessels, and the processing, analysis, and

integration of the acquired data. The data collection was conducted aboard the Brazilian Navy's Hydroceanographic Research Vessel Vital de Oliveira, using CARIS HIPS & SIPS 12.0 software for processing. The results revealed the topography of the study area and enabled a more realistic understanding of its characteristics and structures, particularly the submarine canyons. In the context of the Decade of the Oceans, the analyses performed thus highlight the importance of mapping for ocean-use planning, environmental protection, and the advancement of advanced scientific research, in line with the purposes 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 zona costeira 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). 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, e tem sua importância destacada ao estar alinhado aos objetivos da Década dos Oceanos (2021-2030).

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), sob orientação da Profa. Dra. Helenice Vital pelo Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha e Monitoramento Ambiental (GGEMMA).

Metodologia

A metodologia adotada seguiu protocolos já aplicados no GGEMMA/UFRN (SILVA, FERREIRA E VITAL, 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 utilizada foi a multifeixe (Figura 3), 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 (two-way travel time), da velocidade do som na água e no ângulo de cada feixe, consegue-se 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. No 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 software 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 feita no processamento evidenciou que fazer as correções adequadas e a remoção dos ruídos são passos fundamentais para conferir confiabilidade aos dados, uma vez que as inconsistências podem gerar interpretações equivocadas acerca do relevo submarino da área. Destaca-se a consolidação de um fluxo de trabalho para o tratamento de dados multifeixe de forma a garantir a qualidade de pesquisas futuras, além de reforçar a importância científica e estratégica do mapeamento batimétrico.

Conclusão

Os resultados alcançados neste trabalho, bem como a aplicação dos protocolos de correções e filtragem, se mostrou essencial 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 Brasileira, e isto serve para suporte em futuras pesquisas para 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. A continuidade desta pesquisa irá permitir a expansão da área estudada e a integração dos dados com análises mais abrangentes. O papel da batimetria multifeixe foi reforçada como ferramenta indispensável para o 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 ainda ressaltada por sua seleção para apresentação no XX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário (ABEQUA). Isto evidencia não apenas a qualidade científica do trabalho, mas também sua contribuição para os avanços do mapeamento do fundo marinho e serve como base para futuras pesquisas acerca 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.

FERREIRA, Andressa L. et al. Seismic architecture of the tidal channel system of Galinhos, equatorial Atlantic, Brazil. *Marine Geology*, v. 443, p. 106685, 2022.

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. Springer 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.

UNESCO 2021. Década dos Oceanos 2021-2030, <https://www.unesco.org/en/decades/ocean-decade>; <https://oceandecade.org/>

Anexos



Figura 1: Estrutura genérica dos componentes da margem continental. Fonte: Machado, 2015.



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: Superfícies “antes e depois” da superfície batimétrica; A indica a superfície não processada e B a superfície processada.



Figura 6: Nuvem de pontos para limpeza manual; A) Linha bruta antes da limpeza manual destacando os ruídos, e B) linha processada após a limpeza manual.

CÓDIGO: SB1320

AUTOR: JOAO VICTOR DIONISIO DA SILVA

ORIENTADOR: ALINE MARCELE GHILARDI

TÍTULO: Amonites do Cretáceo Superior do Nordeste: Taxonomia e Bioestratinomia (Mollusca: Ammonoidea)

Resumo

Os amonites são animais ectococleados da classe Cephalopoda completamente extintos entre a fronteira K-Pg e o Daniano Inicial. São fósseis amplamente utilizados para o zoneamento estratigráfico devido à sua distribuição cosmopolita, rápidas taxas evolutivas, grande variedade de formas restritas a intervalos de tempo específicos e suas conchas aragoníticas com alta probabilidade de preservação em plataformas carbonáticas. No Brasil os estudos sobre amonites são majoritariamente de descrição taxonômica e zoneamento bioestratigráfico. O presente estudo fornece dados iniciais exploratórios do primeiro ciclo de iniciação científica dos amonites de bacias do Nordeste brasileiro, concentrando trabalhos com amonites das bacias Potiguar e Pernambuco-Paraíba.

Palavras-chave: Ammonoidea, Formação Jandaíra, Formação Gramame, Taxonomia

TITLE: Upper Cretaceous Ammonites of the Northeast: Taxonomy and Biostratigraphy (Mollusca: Ammonoidea)

Abstract

Ammonites are ectocochleate animals of the class Cephalopoda that became completely extinct between the K-Pg boundary and the Early Danian. They are widely used for stratigraphic zoning due to their cosmopolitan distribution, rapid evolutionary rates, wide variety of forms restricted to specific time intervals, and their aragonitic shells, which are highly likely preserved on carbonate platforms. In Brazil, studies on ammonites have focused primarily on taxonomic descriptions and biostratigraphic zoning. This study provides initial exploratory data from the first cycle of scientific initiation on ammonites from basins in Northeastern Brazil, focusing on ammonites from the Potiguar and Pernambuco-Paraíba basins.

Keywords: Ammonoidea, Jandaíra Formation, Gramame Formation, Taxonomy

Introdução

Os amonites são animais ectococleados da classe Cephalopoda completamente extintos entre a fronteira K-Pg e o Daniano Inicial (Landman, 2015). São fósseis amplamente utilizados para o zoneamento estratigráfico devido à sua distribuição cosmopolita, rápidas taxas evolutivas, grande variedade de formas restritas a intervalos de tempo específicos e suas conchas aragoníticas com alta probabilidade de preservação em plataformas carbonáticas (Monnet et al. 2011; Lehmann, 2015)

No Brasil os estudos sobre amonites são majoritariamente de descrição taxonômica e zoneamento bioestratigráfico. A maioria deles realizados com fósseis das bacias Sergipe/Alagoas e Paraíba/Pernambuco. No contexto da bacia Potiguar os trabalhos são ainda escassos e com intervalos de tempo, por vezes de décadas entre eles (Souza-Lima et al. 2007).

Historicamente, como visto em (Rouget et al. 2004) mesmo após várias décadas de estudos exaustivos com amonites ao longo do século XX, grande parte dos problemas em definir filogenias concisas permanece mal respondidos. Isso se deve à evolução paralela e alta variabilidade intraespecífica, observada frequentemente nos amonites. Tal dificuldade levava Carlota Joaquina Maury em suas teses a descrever mais de 20 gêneros de *Parachydiscus*, sinonimizados em um mesmo gênero posteriormente, *Pachydiscus* (*pachydiscus*). Essa dificuldade de associar descrições taxonômicas com a cladística muito comentada entre pesquisadores de amonites permanece não totalmente esclarecida, e são questões para estudos futuros.

Tendo esse panorama em vista, o ponto inicial para realização de estudos aprofundados com amonites parte da identificação refinada da morfologia das conchas a partir da medição de parâmetros quantitativos da concha e a descrição de aspectos qualitativos como ornamentações e forma da concha.

O presente estudo fornece dados iniciais exploratórios do primeiro ciclo de iniciação científica dos amonites de bacias do Nordeste brasileiro, concentrando trabalhos com amonites das bacias Potiguar e Pernambuco-Paraíba. Para tal, foram realizados trabalhos de identificação taxonômica, reconstrução paleoecológica e estudos tafonômicos.

Metodologia

A metodologia adotada durante o estudo foi baseada em definir parâmetros quantitativos da concha (Korn, 2010, Klug et al. 2015) a partir da morfometria e medidas de diâmetros tais como: diâmetro máximo da concha e espirais antecedentes (dm, dm1, dm2, dm3...), largura da espiral (whorl width: ww, ww1, ww2, ww3...), altura da espiral (wh: whorl height), largura umbilical (uw: umbilical width) e largura da zona de impressão (iz: imprint zone).

Após realizar a morfometria da concha foi feito a atualização taxonômica dos espécimes a partir da bibliografia fundamental (Arkell et al. 1957, Cobban & Hooke, 1980, Wright & Calloman, 1996, Hoffmann, 2010, Hoffmann, 2015, Kennedy, 2019) e bibliografia atualizada em periódicos disponíveis online. Para reconstruções paleoecológicas e tafonômicas, foram identificados a presença de incrustantes epibiontes, quantificados e qualificados quanto a sua posição na concha (Seilacher, 1982).

Resultados e Discussões

O primeiro estudo realizado foi de identificação de um espécime acondicionado na coleção Vingt-Un Rosado, do Museu Câmara Cascudo - UFRN, trata-se de um espécime proveniente de um afloramento na porção central da bacia Potiguar em Alto do Rodrigues associado à corais escleractíneos, equinóides, bivalves e gastrópodes. O espécime está representado por um fragmento de meia-volta (half-whorl) com as seguintes dimensões: Dm: 34,72 mm; Uw: 08,0 mm; Wh: 16,9 mm e Ww: 17,48. Trata-se de uma concha lisa, moderadamente evoluta, com seção transversão trapezoidal, morfótipo característico do gênero *Tetragonites*. Por causa da má preservação sutural não foi possível atribuir classificação específica. (Ver figuras 1 e Tabela 1).

O segundo estudo realizado foi o estado da arte preliminar dos amonites da bacia Potiguar. Para tal, foi feito a sumarização e revisão bibliográfica de trabalhos anteriores a partir de Artigos, notas de fac-símile, teses e dissertações. A partir do levantamento

bibliográfico foram reconhecidos 33 espécimes de amonites dos quais 9 correspondem à família Coilopoceratidae. Os gêneros mais abundantes para a bacia Potiguar são Coilopoceras contabilizando 9 ocorrências e Pachydiscus com 4. Dos 33 espécimes registrados para a bacia, apenas 4 são de espécimes presentes em coleções no RN, depositadas na coleção Vingt-Un Rosado do Museu Câmara Cascudo. Os 4 espécimes até a presente data foram descritos taxonomicamente como: ?Tetragonites, ?Pachydiscus, Ammonitina indet. sp1 e sp2.

O terceiro estudo foi realizado a partir da identificação de espécimes da coleção didática do MCC-UFRN. Os espécimes são provenientes da Formação Gramame da bacia Pernambuco-Paraíba. Entre eles 1 Pachydiscus (pachydiscus) sp. (MCC.1667-I), 3 Pachydiscus (MCC.1661-I, MCC.1662-I e MCC.1663-I) e 1 Nautiloidea identificado como Cimomia pernambucensis (MCC.1664-I). Após a identificação foi realizado um estudo de localizar organismos epibiontes incrustados em suas conchas, para realizar a identificação dos mesmos. Com isso, foram identificados 3 morfótipos distintos atribuídos a Ordem Cheilostomatida presentes em MCC.1661-I, MCC.1662-I e MCC.1663-I. Em MCC.1664-I foram encontrados serpulídeos com morfologias retas, sinuosas e espiraladas, mas preservando apenas suas bases de fixação. Sem as ornamentações não foi possível atribuir níveis de gênero. No espécime MCC.1667-I há a presença do serpulídeo não incrustante Pyrgopolon (Hamulus) sp. próximo a bioturbações no molde interno da câmara de habitação, o que indica exposição nas camadas superiores do sedimento. Enquanto para os exemplares MCC.1661-I, MCC.1662-I, MCC.1663-I e MCC.1664-I, a presença de epibiontes indica maior tempo de exposição antes do soterramento.

Conclusão

Os trabalhos realizados convergem para explicar as características da fauna de amonites das bacias costeiras do Brasil, evidenciando o contexto de ocupação por tais organismos no Cretáceo final, como resultado da ruptura tectônica de separação do Gondwana. O trabalho de taxonomia dos amonites da bacia Potiguar ainda necessita de uma revisão mais aprofundada, sobretudo dos espécimes acondicionados em coleções fora do Rio Grande do Norte, os quais não são redescritos há mais de uma década. Do ponto de vista do trabalho com amonites e o Nautiloidea da Fm. Gramame, ainda se faz

necessário realizar o estudo com maior amostragem, e para tal, se faz necessário visitas às coleções onde estão depositados a maioria dos cefalópodes fósseis da Fm. Gramame. Em suma, esses trabalhos iniciais esboçam um potencial quase inexplorado de pesquisa com tais fósseis, de grande importância para descrever refinadamente eventos evolutivos e paleobiogeográficos do contexto de formação do oceano Atlântico.

Referências

Bengtson, P. A bioestratigrafia esquecida: Avaliação dos métodos bioestratigráficos no Cretáceo médio do Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 51 (1979), pp. 535-544 *Geociências*, São Paulo, 10 (1991), pp. 183-190.

Cassab, R.C.T. Paleontologia da Formação Jandaíra, Cretáceo Superior da Bacia Potiguar, com ênfase na paleobiologia dos gastrópodos. Programa de Pós- Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de doutorado (2003), p. 184.

Cobban, W. A, Hook, S. C. The Upper Cretaceous (Turonian) Ammonite Family *Coilopoceratidae* Hyatt in the Western Interior of the United States. 1980.

Hoffmann, René. New insights on the phylogeny of the *Lytoceroidea* (Ammonitina) from the septal lobe and its functional interpretation. Tese de Doutorado. *Museum d'Histoire Naturelle de Genève*, Suisse. 2010.

Hoffmann, René. *Treatise Online* no. 70: Part L, Revised, Volume 3B, Chapter 3: *Lytoceroidea*. *Treatise Online*, 2015.

Klug, C., Korn, D., Landman, N. H., Tanabe, K., De Baets, K., Naglik, C. Describing ammonoid conchs. IN: *Ammonoid Paleobiology: From anatomy to ecology*. 2015. p. 3-24.

Korn, D. A key for the description of Palaeozoic ammonoids. *Fossil record*, v. 13, n. 1. 2010. p. 5-12.

- Korn, D. Quantification of ontogenetic allometry in ammonoids. *Evolution & Development*, v. 14, n. 6. 2012. p. 501-514.
- Landman, N.H., Tanabe, K., Davis, R.A. *Ammonoid paleobiology*. Plenum, New York. 1996.
- Lehmann, J. Ammonite Biostratigraphy of the Cretaceous—An Overview In: *Ammonoid Paleobiology: From macroevolution to paleogeography*. 2015. p. 403-429.
- Monnet, C., De Baets, K., Klug, C. Parallel evolution controlled by adaptation and covariation in ammonoid cephalopods. *BMC Evolutionary Biology* 2011, 11:115
- Oliveira, P. E., 1957. Ocorrência de Cefalópodos no Cretáceo do estado do Rio Grande do Norte. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 29(2): 243-247.
- Rouget, I., Neige, P., Dommergues, J. L. L'analyse phylogénétique chez les ammonites : état des lieux et perspectives. *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2004, t. 175, no 5, pp. 507-512.
- Seilacher, A. Ammonite shells as habitats in the Posidonia Shales of Holzmaden - floats or benthic islands? - *N. Jb. Geol. Palaont. Mh.*, 1982 (2): 98-114; Stuttgart.
- Siqueira, M. H. Z. R. Amonóides da Transição Aptiano–Albiano da Bacia de Sergipe, Brasil. UFBA. Tese de doutorado. 2005. 165 p.
- Sobral, A.C.S. Amonóides e inoceramídeos da formação Riachuelo, Albiano médio-final, Bacia de Sergipe, UFPE. Brasil. Recife, PE. 104 p. 2015.
- Souza-Lima, W., Andrade, E., de J.; Srivastava, N. K. A bioestratigrafia esquecida: amonóides da bacia Potiguar. IN: Carvalho I. S., Cassab R.C.T., Schwanke C., Carvalho M.A., Fernandes A.C.S., Rodrigues M.A.C., Carvalho M.S.S., Arai M., Oliveira M.E.Q. *Paleontologia: Cenários de vida*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, p. 601-619, 2007.
- Wright, C. W.; Calloman, J. H. Part L, Mollusca 4 (Revised), vol. 4. *Treatise on Invertebrate Paleontology*. 1996.

CÓDIGO: SB1635

AUTOR: CLEDSTON MATHEUS ANDRADE MACÁRIO

COAUTOR: ANAMARIA DAL MOLIN

COAUTOR: TITO AURELIANO

ORIENTADOR: ALINE MARCELE GHILARDI

TÍTULO: Insetos fósseis da Bacia do Araripe nas coleções de paleontologia da UFRN

Resumo

Fósseis de insetos provenientes da Formação Crato (Aptiano) da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, são componentes frequentes de coleções paleontológicas no Brasil e no exterior e constituem material-chave para estudos sobre a evolução dos insetos e suas relações ecológicas. Neste trabalho, realizamos um levantamento dos fósseis de insetos da Formação Crato depositados nas coleções de Paleontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), com o objetivo de identificar sua diversidade taxonômica e contribuir para a curadoria do material. Ao todo, foram mapeados 37 espécimes, sendo 26 pertencentes à coleção do Laboratório de Paleontologia e Paleoecologia (LPP) do Departamento de Geologia e 11 ao Setor de Paleontologia do Museu Câmara Cascudo (MCC). Os materiais foram identificados até o nível taxonômico menos inclusivo possível, com base em guias de entomologia e comparação com exemplares previamente descritos na literatura. Foram reconhecidos representantes das ordens Orthoptera, Hymenoptera, Odonata, Blattaria, Ephemeroptera, Lepidoptera, Hemiptera, Coleoptera, Diptera, Neuroptera e Raphidioptera. Dos 37 fósseis, pelo menos 4 representam espécies potencialmente novas para a ciência, ressaltando o alto potencial taxonômico das coleções da UFRN e a importância de sua adequada curadoria e estudo sistemático.

Palavras-chave: Curadoria . Grupo Santana . Taxonomia . Geodiversidade

TITLE: Fossil insects from the Araripe Basin on paleontological collections of the UFRN

Abstract

Insect fossils from the Crato Formation (Aptian) of the Araripe Basin, Northeast Brazil, are common components of paleontological collections in Brazil and abroad, and constitute key material for studies on insect evolution and their ecological relationships. In this study, we surveyed insect fossils from the Crato Formation deposited in the paleontology collections of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), with the aim of identifying their taxonomic diversity and contributing to the curation of the material. A total of 37 specimens were mapped, 26 belonging to the collection of the Paleontology and Paleoecology Laboratory (LPP) of the Department of Geology and 11 to the Paleontology Sector of the Câmara Cascudo Museum (MCC). The materials were identified to the least inclusive taxonomic level possible, based on entomology guides and comparison with specimens previously described in the literature. Representatives of the orders Orthoptera, Hymenoptera, Odonata, Blattaria, Ephemeroptera, Lepidoptera, Hemiptera, Coleoptera, Diptera, Neuroptera, and Raphidioptera were recognized. Of the 37 fossils, at least four represent species that are potentially new to science, highlighting the high taxonomic potential of the UFRN collections and the importance of their proper curation and systematic study.

Keywords: Curatorship . Santana Group. Taxonomy . Geodiversity

Introdução

Insetos compõem cerca de 50% de toda a diversidade de espécies viventes descritas (Ritchie, 2022). São importantes para diversas funções ecossistêmicas, incluindo polinização, decomposição de matéria orgânica, controle biológico de outros organismos considerados “pragas” etc. A origem do grupo é estimada em ~479 Ma, entre os períodos Ordoviciano e Siluriano (Misof et al., 2014), porém, os fósseis pré-Carbonífero são extremamente escassos (Garrouste et al., 2012; Wang et al., 2016). Por outro lado, os fósseis encontrados no Cretáceo são muito mais numerosos, especialmente devido à diversificação dos insetos associada ao surgimento e diversificação das plantas com flores (Peris & Condamine, 2024).

O Nordeste Brasileiro é particularmente rico em formações do Período Cretáceo encontradas em diversas bacias sedimentares, como a Potiguar, Sergipe-Alagoas, Recôncavo, Tucano, Araripe, entre outras (Garcia, 1991; Goes & Júnior, 2017). Dentre as unidades cretáceas, a Formação Crato se destaca mundialmente por conta de seu conteúdo fossilífero (Assine, 2007; Assine et al., 2014; Martill et al., 2007). É uma importante unidade geológica localizada na Bacia do Araripe, entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí. Ela é conhecida por sua qualidade excepcional de preservação, sendo considerada um dos mais importantes Fossilagerstätte do Cretáceo do mundo (Storari et al., 2024), contendo registros de fósseis de vertebrados (Gallo et al., 2009; Pinheiro et al., 2012), plantas (Conceição et al., 2024), invertebrados (Barling et al., 2020; Barros et al., 2021; Moura-Júnior et al., 2018), entre outros organismos. A idade

Aptiana da Formação (125-113 Ma) coincide com picos de diversidade de insetos, tornando-a um importante depósito para estudos da diversidade pretérita desse grupo (Schachat et al., 2019). Os insetos fósseis dessa unidade são estudados e documentados desde 1950 (Costa Lima, 1950). Desde então, 379 espécies de insetos já foram descritas até o ano de 2018 (Moura-Júnior et al., 2018).

Devido à elevada diversidade de insetos encontrados nessa unidade, é comum que eles sejam parte importante de coleções científicas no Brasil e no exterior (Grimaldi, 1990; Martill et al., 2007; Osés & Petri, 2012; Sousa et al., 2016). Entretanto, a maior parte dessas coleções não disponibiliza catálogos ou inventários taxonômicos, e muitos materiais sequer são identificados (Sousa et al., 2016). Os motivos desse problema podem ser atribuídos ao alto número de espécies descritas, à escassez de especialistas em taxonomia de insetos fósseis e pela dificuldade de acesso à literatura descritiva. Outro fator relevante é a origem dos espécimes, sobretudo em coleções estrangeiras, uma vez que a compra de fósseis brasileiros é proibida e a posse dentro e fora do Brasil, é regulamentada (SBP, 2025). Ainda assim, não é incomum que coleções particulares e de instituições de pesquisa mantenham e pesquisem esses fósseis, mesmo que tenham sido levados de forma ilegal (Cisneros et al., 2022; Kashani et al., 2024; Stewens, 2023).

Na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), duas coleções paleontológicas preservam insetos fósseis da Formação Crato: o Laboratório de Paleontologia e Paleoecologia do Departamento de Geologia (LPP-DG) e o Setor de Paleontologia do Museu Câmara Cascudo (MCC) (Macário & Ghilardi, 2022) (Figura 1).

Metodologia

Primeiramente foi conduzida uma busca bibliográfica sistemática por artigos de descrição de insetos fósseis na plataforma Periódicos Capes (periodicos.capes.gov.br). As buscas foram realizadas usando uma combinação do nome das ordens de insetos, acrescido dos termos “Crato Formation”, ou “Santana Formation”, ou “Araripe Basin”. Junto a isso, foi consultada a bibliografia de revisões sistemáticas anteriores (e.g., Martins-Neto, 2005; Moura-Júnior et al., 2018).

A preparação dos espécimes foi conduzida por meio de técnicas mecânicas, removendo o excesso de matriz rochosa com alfinetes entomológicos de diferentes calibres sob estereomicroscópio. Cada fóssil foi examinado em busca de características morfológicas diagnósticas, sendo sua identificação taxonômica realizada com auxílio de guias entomológicos e por comparação direta com espécies previamente descritas na literatura, dado que não existem chaves dicotômicas abrangentes para todos os insetos fósseis da Formação Crato. Notações de nomenclatura aberta seguiram Bengtson (1988).

A documentação fotográfica dos espécimes foi feita com smartphone Samsung Galaxy

S25 Ultra (para os espécimes do LPP-DG e com câmera Canon EOS Rebel T7+ (para os espécimes do MCC).

Os espécimes analisados têm origens diversas. Parte foi coletada por professores ou alunos de graduação em Geologia durante a disciplina Mapeamento Geológico de Terrenos Sedimentares (GEO0561) e doada para o LPP. Outros foram obtidos em atividades de campo conduzidas pelos membros do laboratório nos anos de 2012 e 2022. Em 2025, novos exemplares foram doados ao MCC por meio de um acordo institucional com o Museu de Paleontologia Plácido Cidade Nuvens (MPPCN) da Universidade Regional do Cariri (URCA).

Para fins de curadoria provisória, foi estabelecido um sistema de numeração temporária: os fósseis do LPP receberam o prefixo “LPP-Ins” e os do MCC, o prefixo “MCC-P-Ins”.

Resultados e Discussões

Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica encontrou um total de 191 artigos e capítulos de livros que descrevem insetos fósseis da Bacia do Araripe. Com exceção do *Araripegryllus romualdoi* Freitas, Moura & Saraiva, 2016, todos são provenientes da Formação Crato, totalizando 452 espécies descritas até agora, um aumento de 25,9 % em relação à última revisão, realizada por Moura-Júnior et al. (2018).

Foram encontradas 18 ordens de insetos descritas para a Formação Crato; as mais numerosas sendo Neuroptera (92; 20,4%), Orthoptera (66; 14,6%), Hemiptera (62; 13,7%) e Odonata (58; 12,8%). Esses resultados foram usados para desenvolvimento de um artigo com uma nova lista de espécies para a unidade, o artigo foi submetido à revista *Palaeontologia Electronica* (ISSN: 1094-8074) e está atualmente na 2ª rodada de revisão por pares.

Preparação dos fósseis

A preparação dos materiais foi necessária em praticamente todos os espécimes. A Formação Crato possui dois tipos de calcários laminados: um de coloração amarelo-creme, e outro rosado-acinzentado (Bezerra et al., 2021). O calcário mais acinzentado foi mais difícil de ser preparado. Em alguns casos, não foi possível devido à alta cimentação da matriz rochosa. O calcário amarelo, por outro lado, é mais macio e pode ser retirado com mais facilidade.

Identificação dos espécimes

Foram identificados 26 espécimes na coleção do LPP, distribuídos em 10 ordens. A maioria pertence a Orthoptera (8), seguido por Hymenoptera (3) e Odonata (3). As ordens Blattaria, Ephemeroptera, Lepidoptera, Hemiptera e Diptera estão representadas por 2 exemplares cada, enquanto Neuroptera e Raphidioptera apresentam 1 exemplar cada.

Dos 26 fósseis, 22 estão preservados em apenas uma das faces e 4 apresentam parte e contraparte. Dois desses últimos estavam originalmente na mesma amostra de rocha e precisaram ser separados com auxílio de uma micro retífica. Outro espécime encontra-se preservado em uma laje contendo um peixe fóssil da espécie *Dastilbe crandalli*, e, portanto, estava catalogado como um ictiofóssil, sem que fosse percebido o fóssil de inseto.

Na coleção do MCC, foram identificados 11 espécimes, distribuídos em 5 ordens: Blattaria (5), Orthoptera (2), Hemiptera (2), Odonata (1) e Coleoptera (1). Entre eles, 7 já haviam sido listados por Macário & Ghilardi (2023), porém sem identificação taxonômica detalhada. Os outros 4 exemplares foram doados recentemente pelo MPPCN.

Dos 11 espécimes do MCC, apenas 1 está preservado em parte e contraparte. Uma descrição completa de todos os exemplares pode ser encontrada nas Tabelas 1 e 2.

Sete espécimes não puderam ser identificados em nível de gênero ou espécie: **LPP-Ins - 05, 08, 10, 14, 15, 21**; e **MCC-P-Ins - 07**. Os seis exemplares do LPP apresentam baixo grau de preservação ou ausência de caracteres diagnósticos. O espécime do MCC, embora relativamente bem preservado, exibe baixo contraste, sendo difícil a sua visualização mesmo sob estereomicroscópio. Apesar da possibilidade de representar uma nova espécie, optou-se mantê-lo como *incertae sedis*.

Entre os demais fósseis, duas das espécies puderam ser determinadas até o nível de subfamília, duas ao nível de superfamília, duas até subordem e uma até o nível de ordem. Apenas dois exemplares foram identificados em nível de gênero: **LPP-Ins - 12** e **LPP-Ins - 24**. No primeiro, a estrutura responsável pela diferenciação específica não se encontra preservada. Já no segundo, o exemplar possivelmente está completo, mas encontra-se preservado no calcário cinzento, cuja maior cimentação impossibilitou a preparação mecânica que viabilizaria a identificação de estruturas diagnósticas para a espécie.

Espécies novas

Pelo menos 4 espécimes analisados representam espécies ainda não descritas para a Formação Crato:

LPP-Ins - 06B: Exemplar pertencente à subordem Culicomorpha, semelhante a um mosquito. mede menos de 1,5 mm de comprimento, sendo potencialmente a menor espécie de inseto (em sua forma adulta) já encontrada para a Formação Crato, mesmo em comparação a espécies diminutas como *Cretomanota gondwanica* Amorim & Oliveira, 2023. O espécime possui boa preservação de detalhes da cabeça, das pernas e do abdome.

LPP-Ins - 23: Material composto por parte e contraparte, pertencente à subordem Ensifera com ótimo grau de preservação. Detalhes do corpo e da asa anterior permitiram diferenciá-lo de outros representantes da família Baissogryllidae (Martins-Neto, 1991, 1995, 1999). O fóssil está preservado por incarbonização em calcário acinzentado.

LPP-Ins - 25: Exemplar pertencente a uma linhagem basal de mariposas chamada Incurvariidae (Zhang et al., 2013). Distingue-se de todas as espécies já descritas na unidade, mas apresenta afinidades com o espécime AMNH SF46441, depositado no American Museum of Natural History, Nova Iorque (Grimaldi & Engel, 2005, p. 562).

MCC-P-Ins - 05: Exemplar atribuído à família Corixidae, ainda não descrita para a Formação Crato. Está preservado em vista ventral, exibindo detalhes das pernas anteriores e do abdome. Diferencia-se de outras linhagens pelo formato da terminália e pela morfologia do aparelho bucal e das pernas anteriores (Hungerford, 1948).

Por que tantas espécies novas em uma coleção pequena?

Diversos pesquisadores da área de biodiversidade vêm alertando para a redução progressiva do número de profissionais interessados em taxonomia, fenômeno que impacta diretamente a compreensão da diversidade biológica, tanto atual quanto pretérita (Al-Asif & Nerurkar, 2024; Raposo et al., 2021). No caso específico dos insetos da Formação Crato, observa-se que os picos de descrições taxonômicas ocorreram por volta dos anos de 1990 e 2000, com declínio perceptível a partir de 2010 (Moura-Júnior et al., 2018). Uma das razões para essa queda é a morte do paleontólogo Rafael Gioia Martins-Neto (Hessel et al., 2010), responsável pela descrição de dezenas de espécies de insetos fósseis do Araripe. Cerca de 60% de seus 246 artigos publicados abordavam insetos da Formação Crato. Sua atuação foi determinante para a intensificação do interesse científico no tema.

Nos últimos anos, entretanto, a maioria dos estudos envolvendo insetos fósseis do Brasil tem se concentrado em questões tafonômicas ou paleoecológicas, muitas vezes impulsionadas pelo crescimento da área da paleometria (Santos et al., 2023). Embora relevantes, essas pesquisas não abordam questões “básicas” a respeito da diversidade taxonômica da biota cretácea Nordestina.

Esse quadro ajuda a explicar por que, mesmo em coleções pequenas, o potencial de descoberta de novas espécies ainda é elevado. Evidências recentes corroboram essa subestimação: em 2025 foi descrita formalmente a ocorrência da ordem Mecoptera na Formação Crato (Machado et al., 2025), bem como a formiga fóssil mais antiga já registrada (Lepeco et al., 2025). Além disso, grupos considerados relativamente bem estudados continuam a revelar novas espécies, como demonstram as contribuições recentes de Batelka et al. (2025) e Bueno et al. (2025). Parte desses espécimes estavam depositados em uma coleção particular sob tutela da Dr^a Maria Aparecida Vulcano, porém, foram, recentemente, transferidos para a Coleção Entomológica do Museu de Zoologia da USP (Duarte & Silveira, 2023).

Em conjunto, esses dados reforçam que a diversidade de insetos da Formação Crato permanece significativamente subestimada, e que a reavaliação taxonômica sistemática, aliada a investimentos em curadoria e formação de especialistas, é essencial para ampliar a compreensão da paleobiodiversidade do Araripe.

Conclusão

Os insetos fósseis da Formação Crato constituem um componente relevante das coleções paleontológicas da UFRN, revelando não apenas o valor científico dessas coleções, mas também seu potencial de contribuir de forma significativa para o conhecimento da paleobiodiversidade do Cretáceo brasileiro. O levantamento realizado identificou 37 espécimes fósseis de insetos, a maioria com bom estado de preservação, incluindo pelo menos quatro exemplares que representam espécies potencialmente novas para a ciência. Esses resultados reforçam a ideia de que, mesmo em coleções relativamente pequenas, é possível revelar uma diversidade fóssil subestimada. O déficit de taxonomistas é um dos grandes entraves ao avanço da sistemática, e afeta não apenas a compreensão da biodiversidade atual, mas também a do passado geológico.

Referências

- Al-Asif, A.-, & Nerurkar, S. (2024). Taxonomy in crisis: Addressing the shortage of taxonomists in a biodiversity hotspot era. *Journal of Aquatic Research and Sustainability*, 1(2), 1–4.
- Amorim, D. de S., Oliveira, S. S., do Carmo, D. D. D., & Ribeiro, G. C. (2023). The oldest Gondwanan fossil of Leïinae (Diptera, Mycetophilidae): Phylogenetic and evolutionary implications. *Cladistics*, 39(1), 43–57.
- Assine, M. L. (2007). Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), 371–389.
- Assine, M. L., Perinotto, J. A. de J., Custódio, M. A., Neumann, V. H., Varejão, F. G., & Mescolotti, P. C. M. (2014). Sequências deposicionais do Andar Alagoas da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 22(1), 03–28.
- Barling, N., Martill, D. M., & Heads, S. W. (2020). A geochemical model for the preservation of insects in the Crato Formation (Lower Cretaceous) of Brazil. *Cretaceous Research*, 116, 104608.
- Barros, O. A., Viana, M. S. S., Viana, B. C., Silva, J. H. da, Paschoal, A. R., & Oliveira, P. V. de. (2021). New data on *Beurlenia araripensis* Martins-Neto & Mezzalana, 1991, a lacustrine shrimp from Crato Formation, and its morphological variations based on the shape and the number of rostral spines. *PLOS ONE*, 16(3), e0247497. 97
- Bengtson, P. (1988). Open nomenclature. *Palaeontology*, 31(1), 223–227.

Bezerra, F. I., Solórzano-Kraemer, M. M., & Mendes, M. (2021). Distinct preservational pathways of insects from the Crato Formation, Lower Cretaceous of the Araripe Basin, Brazil. *Cretaceous Research*, 118, 104631.

Cisneros, J. C., Ghilardi, A. M., Raja, N. B., & Stewens, P. P. (2022). The moral and legal imperative to return illegally exported fossils. *Nature Ecology & Evolution*, 6(1), Artigo 1.

Conceição, D. M., Gobo, W. V., Batista, M. E. P., Oliveira, N. C., Mastroberti, A. A., Iannuzzi, R., Bamford, M. K., & Kunzmann, L. (2024). Expanding the diversity of conifer xyloflora from Early Cretaceous Crato Fossil Lagerstätte, Brazil. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 322, 105061.

Costa Lima, Â. M. da. (1950). Ninfa de Efemerideo Fossil do Ceará. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 22(4), 419–420.

Freitas, L. C. B., Moura, G. J. B. D., & Saraiva, A. a. F. (2016). First Occurrence and Paleo-Ecological Implications of Insects (Orthoptera: Ensifera Gryllidae) in the Romualdo Member of the Santana Formation, Eo-Cretaceous of the Araripe Basin. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, 88, 2113–2120.

Gallo, V., de Figueiredo, F. J., & Azevedo, S. A. (2009). *Santanasalmo elegans* gen. Et sp. Nov., a basal euteleostean fish from the Lower Cretaceous of the Araripe Basin, northeastern Brazil. *Cretaceous Research*, 30(6), 1357–1366.

Garcia, A. J. V. (1991). Evolução Sedimentar da Sequência Pré-Rift das Bacias Costeiras e Interiores do Nordeste Brasileiro. *Pesquisas em Geociências*, 18(1), 3–12.

Garrouste, R., Clément, G., Nel, P., Engel, M. S., Grandcolas, P., D’Haese, C., Lagebro, L., Denayer, J., Gueriau, P., Lafaite, P., Olive, S., Prestianni, C., & Nel, A. (2012). A complete insect from the Late Devonian period. *Nature*, 488(7409), 82–85.

Goes, E. R., & Júnior, A. V. F. (2017). Caracterização Morfossedimentar da Plataforma Continental Brasileira (Morphosedimentary characterization of the Brazilian Continental Shelf). *Revista Brasileira de Geografia Física*, 10(5), 1595–1613.

Grimaldi, D. A. (1990). Insects from the Santana Formation, Lower Cretaceous, of Brazil. (V. 195). [New York] : American Museum of Natural History.

Hessel, M. H., Carvalho, G. K. de, Soares, R. C., & Neto, J. de A. N. (2010). Rafael Gioia Martins Neto (1954-2010), sua vida e sua obra. *Geologia*, 23(2), Artigo 2.

Hungerford, H. B. (1948). The Corixidae of the Western Hemisphere (Hemiptera). *The University of Kansas Science Bulletin*, 32(1), 1--827.

Kashani, M. A. F., Raja, N. B., & Camargo, C. Q. (2024). #UbirajaraBelongstoBR: Social media activism against (neo)colonial practices in palaeontology. *EGUsphere*, 1–29.

Martill, D. M., Bechly, G., & Loveridge, R. F. (2007). *The Crato Fossil Beds of Brazil*. Cambridge University Press; eBook.

Martins-Neto, R. G. (1991). Sistemática dos Ensifera insecta, (Orthopteroida) da Formação Santana (Cretáceo inferior do nordeste do Brasil). *Acta Geológica Leopoldensia*, 32(14), 3–162.

Martins-Neto, R. G. (1995). Complementos ao estudo sobre os Ensifera (Insecta: Orthopteroida) da Formação Santana, Cretáceo Inferior do Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Entomologia*, 39(2), 321–345.

Martins-Neto, R. G. (1999). A new subfamily of Baissogryllidae Gorochoff from Santana Formation (Lower Cretaceous), Northeast Brazil. *Proceedings of the I International Paleontological Conference*, 91–97.

Martins-Neto, R. G. (2005). Estágio Atual da Paleontologia Brasileira: Hexápodes, Miriápodes, Crustáceos (Isopoda, Decapoda, Eucaridacea e Copepoda) e Quelicerados. *Arquivos do Museu Nacional*, 63(3).

Misof, B., Liu, S., Meusemann, K., Peters, R. S., Donath, A., Mayer, C., Frandsen, P. B., Ware, J., Flouri, T., Beutel, R. G., Niehuis, O., Petersen, M., Izquierdo-Carrasco, F., Wappler, T., Rust, J., Aberer, A. J., Aspöck, U., Aspöck, H., Bartel, D., ... Zhou, X. (2014). Phylogenomics resolves the timing and pattern of insect evolution. *Science*, 346(6210), 763–767.

Moura-Júnior, D. A. de, Scheffler, S. M., & Fernandes, A. C. S. (2018). A Paleontofauna Brasileira: Cenário Atual. *Anuário do Instituto de Geociências*, 41(1), Artigo 1.

Duarte, M., & Silveira, L. F. (2023) Museu de Zoologia da USP: Relatório de Gestão 2021-2022. Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo.

Osés, G. L., & Petri, S. (2012). Inventário dos artrópodes fósseis do Membro Crato (Formação Santana, NE do Brasil) acondicionados no IGc-USP. 20. SIICUSP.

Pinheiro, F. L., Horn, B. L. D., Schultz, C. L., de Andrade, J. A. F. G., & Sucerquia, P. A. (2012). Fossilized bacteria in a Cretaceous pterosaur headcrest. *Lethaia*, 45(4), 495–499.

Raposo, M. A., Kirwan, G. M., Lourenço, A. C. C., Sobral, G., Bockmann, F. A., & Stopiglia, R. (2021). On the notions of taxonomic ‘impediment’, ‘gap’, ‘inflation’ and ‘anarchy’, and their effects on the field of conservation. *Systematics and Biodiversity*, 19(3), 296–311.

Santos, A. L. F., Barros, O. A., Silva, J. H. da, Souza, M. D. de, & Santos, S. B. dos. (2023). O estudo de Paleometria na Bacia do Araripe. *Research, Society and Development*, 12(5), e17512541611

Schachat, S. R., Labandeira, C. C., Clapham, M. E., & Payne, J. L. (2019). A Cretaceous peak in family-level insect diversity estimated with mark–recapture methodology. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 286(1917), 20192054.

Sousa, M. de J. G. de, Cardona, M. G. da C., & Viana, M. S. S. (2016). Inventário Taxonômico das Coleções Paleoentomológicas do Museu Dom José e da Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral-Ce. *Anuário do Instituto de Geociências*, 39(1), 52–68.

Stewens, P. P. (2023). “Ubirajara” and Irritator Belong to Brazil: Achieving Fossil Returns Under German Private Law. *International Journal of Cultural Property*, 30(3), 298–318.

Storari, A. P., Osés, G. L., Staniczek, A. H., Rizzutto, M., Loeffler, R., & Rodrigues, T. (2024). Paleometric approaches reveal striking differences in the insect fossilization of two Mesozoic Konservat-Lagerstätten. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 12, 1445160.

Wang, Y., Engel, M. S., Rafael, J. A., Wu, H., Rédei, D., Xie, Q., Wang, G., Liu, X., & Bu, W. (2016). Fossil record of stem groups employed in evaluating the chronogram of insects (Arthropoda: Hexapoda). *Scientific Reports*, 6(1), 38939.

Zhang, W., Shih, C., Labandeira, C. C., Sohn, J.-C., Davis, D. R., Santiago-Blay, J. A., Flint, O., & Ren, D. (2013). New Fossil Lepidoptera (Insecta: Amphiesmenoptera) from the Middle Jurassic Jiulongshan Formation of Northeastern China. *PLOS ONE*, 8(11), e79500.

Anexos



Figura 1: Exemplos de insetos fósseis da coleção do LPP. A,C: Cearagryllinae; B: *Araripegryllus femininus*; D: *Cratolocustopsis cretacea*; E: *Araripegryllus camposae*; F: *Gryllotalpoidea*. Todas as escalas: 5mm.



Tabela 1: Descrição dos espécimes pertencentes a coleção do Laboratório de Paleontologia e Paleoecologia do Departamento de Geologia.



Tabela 2: Descrição dos espécimes pertencentes a coleção do Setor de Paleontologia do Museu Câmara Cascudo.

CÓDIGO: SB1661

AUTOR: PEDRO FERNANDEZ GUEDES

ORIENTADOR: ALINE MARCELE GHILARDI

TÍTULO: Bioerosão em ossos de dinossauros da Formação Açu, Bacia Potiguar

Resumo

A análise de traços fósseis provê um entendimento aprofundado de organismos extintos e de seu paleoambiente, principalmente para grupos que raramente são preservados no registro fóssil. Este estudo foca em bioerosões identificadas em um osso fossilizado de dinossauro saurópode extraído da Formação Açu, da Bacia Potiguar, no Nordeste Brasileiro. A Formação Açu corresponde a uma sequência cretácea de idade albian-cenomaniana, que caracteriza-se pela deposição em paleoambiente flúvio-deltaico. Nela já foram encontradas evidências fósseis de diversos grupos de organismos, incluindo plantas, invertebrados marinhos, peixes, Crocodyliiformes e dinossauros não-avianos. O espécime aqui descrito, registrado sob o número de tombo MCC 3251.1-V, trata-se de um elemento apendicular de um saurópode Titanosauriformes, coletado na Subunidade Açu IV. Ele exibe bioerosões associadas ao comportamento de pupação (Pupichnia), identificadas como pertencentes ao icnogênero Cubiculum. Os traços melhor preservados permitem uma associação à icnoespécie Cubiculum inornatus, devido à forma característica e ausência de bioglifos. O icnoprodutor inferido são Coleoptera polífagos detritívoros. A ocorrência de Cubiculum no fóssil analisado sugere a exposição da carcaça antes do seu soterramento final e permite a inferência de insetos detritívoros no paleoambiente da Formação Açu.

Palavras-chave: Bioerosão, Traço Fóssil, Titanosauriformes, Tafonomia, Coleoptera.

TITLE: PUPICHNIA ON SAUROPOD DINOSAUR BONE FROM THE AÇU FORMATION (ALBIAN-CENOMANIAN), POTIGUAR BASIN, NORTHEAST BRAZIL

Abstract

The analysis of trace fossils provides critical insights into the behavior of extinct organisms and their paleoenvironment, particularly for groups that are infrequently represented in the fossil record. This study focuses on bioerosion traces identified on a dinosaur bone from the Açu Formation of the Potiguar Basin in Northeast Brazil. The Potiguar Basin features a Cretaceous sequence characterized by fluvio-deltaic deposits,

yielding fossil evidence of diverse taxa including plants, invertebrates, fish, crocodyliformes, and dinosaurs. The specimen MCC 3251.1-V is an appendicular element of a titanosaur collected at the Açú IV Sub-unit, exhibiting distinct bioerosion traces. Trace morphology indicates insect pupation behavior (Pupichnia) within the ichnogenus Cubiculum. Notably, these traces exhibit a closer resemblance to Cubiculum inornatus than to Cubiculum ornatus due to the absence of bioglyphs and specific shape characteristics. Based on their structure, it is hypothesized that these traces were likely produced by Dermestidae beetles. The occurrence of Cubiculum traces on dinosaur bones suggests a period of carcass exposure before burial, suggesting the presence of decomposer insects within this paleoenvironment.

Keywords: Bioerosion, Trace Fossils, Titanosauriformes, Taphonomy, Coleoptera.

Introdução

A icnologia é a área da Paleontologia dedicada ao estudo dos traços comportamentais e fisiológicos produzidos pelos organismos, focando tanto no processo de formação quanto no produtor da estrutura resultante da interação com o substrato. Esses vestígios, de origem biogênica, são conhecidos como icnofósseis (Ekdale et al., 1984). Os icnofósseis são agrupados em quatro categorias principais: (i) bioturbações, que compreendem perturbações do substrato inconsolidado por organismos, (ii) bioerosões, que incluem interações de seres vivos com o substrato consolidado, (iii) bioestratificações, quando microorganismos induzem a precipitação química de sedimento, e (iv) biodeposições, que incluem estruturas expelidas pelos organismos enquanto vivos, como os coprólitos ou regurgitólitos (Frey, 1973). Bioerosões apresentam uma ampla variedade morfológica e incluem desde micro e macro perfurações até traços de mordida. Podem ser produzidas sob substrato lítico, xílico, ou esquelético (Neumann, 1966), sendo oriundas de comportamentos como pastagem, fixação, predação, pupação, entre outros (Neumann, 1966; Bromley, 1994; Whissak and Tapanila, 2008; Tribollet et al., 2011). Evidências de pupação podem ocorrer em substratos xílicos e ósseos (Spencer G. Lucas, 2016) e são características de insetos holometábolos (i.e., que passam por metamorfose completa) (Morse et al., 2013). Durante esta fase, as larvas escavam estruturas no substrato onde se desenvolvem, até a emergência dos adultos, deixando traços no substrato, que podem ser encontrados no registro fóssilífero. A ordem Coleoptera, cuja origem remonta ao Carbonífero, representa o grupo mais diverso de animais na atualidade (Beutel et al., 2024) e constitui um dos principais produtores desse tipo de traço. Traços de bioerosões em ossos fossilizados, incluindo evidências de pupação, já foram documentados em diferentes contextos sedimentares do Brasil (e.g., Paes Neto., 2016; Paes Neto et al., 2016, 2018, Alves-Silva et al., 2024), porém registros de bioerosões associadas a ossos fósseis ainda são pouco documentados em depósitos cretáceos do Nordeste (Belfort 2022). O seu estudo ajuda a compreender melhor interações tafonômicas e aspectos paleoambientais. O presente trabalho descreve e interpreta bioerosões preservadas em um osso de dinossauro saurópode da Formação Açú (Albiano-Cenomaniano) da Bacia Potiguar. O objetivo é discutir a sua morfologia, atribuição icnotaxonômica e significado tafonômico, ampliando o conhecimento sobre a diversidade icnológica e

sobre as interações biológicas que ocorreram no paleoambiente do cretáceo da Formação Açu, Bacia Potiguar.

Metodologia

Institutional abbreviations: FUNCAP Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, FUNPEC Fundação Norte-Rio-Grandense de Pesquisa e Cultura, MCC Museu Câmara Cascudo, UFRN Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Material O material aqui descrito constitui-se de um fragmento de fíbula de um saurópode Titanosauriformes indeterminado, depositado no Setor de Paleontologia do Museu Câmara Cascudo (MCC), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), na coleção referente à Bacia Potiguar, sob o código de registro MCC 3251.1-V. O espécime foi coletado pelo Professor Doutor Francisco Pinheiro, do Departamento de Geologia da UFRN, em 2004, em estratos da Subunidade Açu IV (Formação Açu, Bacia Potiguar). Contexto Geológico A Bacia Potiguar está localizada no extremo leste da Margem Equatorial Brasileira, estendendo-se por áreas emersas e submersas. A maior parte da porção emersa situa-se no estado do Rio Grande do Norte, com uma menor fração no Ceará. A bacia abrange aproximadamente 48.000 km², dos quais 45% (21.500 km²) correspondem à área emersa e 55% (26.500 km²) à área submersa (Pessoa-Neto, 2007). A Formação Açu (Membro Apodi, Bacia Potiguar) é composta por rochas de idade Albiano-Cenomaniana, depositadas em paleoambiente estuarino anterior ao máximo transgressivo registrado na Formação Jandaíra (Araripe & Feijó, 1994). Esta unidade é dividida em quatro subunidades, designadas de Açu I a Açu IV (Vasconcelos et al., 1990). O espécime analisado neste estudo foi coletado em 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), palinómorfs (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). Descrição paleoicnológica A análise paleoicnológica teve como referência a revisão icnotaxonômica mais recente (Wisshak et al., 2019). A identificação foi realizada por meio de comparações com descrições de *Cubiculum ornatus* (Roberts et al., 2007), *C. levis* (Pirrone et al., 2014), *C. inornatus* (Xing et al., 2015), *C. cooperi* (Parkinson, 2016) e *C. atsintli* (C.I. Serrano-Brañas et al., 2018). Ressalta-se que estruturas resultantes de processos não-biogênicos devem ser classificadas como “marcas”, enquanto aquelas de origem biogênica são tratadas como “traços” (Vallon et al., 2015a). A interpretação comportamental e a identificação dos prováveis icnoprodutores foram apoiadas em comparação com padrões observados em coleópteros atuais e com base em estudos de tafonomia forense (Fernandez et al., 2022). Os grupos utilizados para comparação foram Dermestidae, Scarabaeidae e Tenebrionidae. Para a aquisição de imagens foi utilizado um iPhone 13 acoplado a um estereomicroscópio. As medidas lineares foram obtidas através de paquímetro analógico e fita métrica, e com auxílio do software ImageJ v1.54 (Rasband, Wayne. 1987).

Resultados e Discussões

Três traços principais, classificados como bioerosões, foram identificados próximos a região da epífise e metáfise do espécime MCC 3251.1-V. Dois deles ocorrem agrupados na face lateral e um na face medial, sem atingir o tecido esponjoso (Fig. 1). Outros traços associados podem ser percebidos na face lateral, mas são muito rasos ou estão desgastados por abrasão ou intemperismo, assim, não foi possível uma diagnose icnotaxonômica. Sistemática Icnológica Icnogênero *Cubiculum* Roberts et al., 2007 Icnoespécie tipo: *Cubiculum ornatus* Roberts et al. 2007. Icnoespécie *Cubiculum inornatus* Xing et al., 2015 Traço 1: Câmara semi-oval com base arredondada e bordas suavizadas, sem bioglifos, medindo 16 mm de comprimento, 2 mm de largura e 2 mm de profundidade, atingindo apenas a região cortical do osso (Fig. 1A,B). Traço 2: Câmara semi-oval com base arredondada e bordas suavizadas, sem bioglifos. Mede 18 mm de comprimento, 2,5 mm de largura, e 2 mm de profundidade, atingindo apenas a região cortical do osso. Adjacente à estrutura principal observa-se uma semi-perfuração que pode estar associada ao mesmo traço. Próximo à epífise, nota-se também outra pequena estrutura em forma de roseta, possivelmente produzida pelo mesmo icnoprodutor (Fig. 1A,B). Traço 3: Sulco raso e sinuoso, com 22 mm de comprimento e 1 mm de largura, com profundidade desprezível. Exibe bioglifos semicirculares ao longo de toda a sua extensão (Fig. 1C,D). Observações tafonômicas A condição de desarticulação e fragmentação do espécime MCC-3251.1-V sugerem transporte anterior ao soterramento final. Além disso, a epífise do osso apresenta sinais de abrasão, o que também evidencia transporte pré-soterramento. A presença dos icnofósseis de bioerosão indica exposição subaérea do material durante sua fase bioestratinômica. Há ainda evidência de infiltração diagenética por calcita. DISCUSSÃO Icnotaxonomia Os traços 1 e 2 apresentam morfologia compatível com o icnogênero *Cubiculum* (Roberts et al. 2007), caracterizado por câmaras ovais, associadas ao comportamento de pupação. A ausência de bioglifos internos permite atribuí-los a *C. inornatus* (Xing et al. 2015). Comparação com outros traços semelhantes Traços semelhantes foram descritos em outros contextos sedimentares cretáceos, como as formações Gara Samani e El Golea Clay, do Cenomaniano do Plato Tandemait, Argélia (Benyoucef and Bouchemla 2023); a Formação Elrhaz, do Cenomaniano da Bacia de Gadoufaoua, Níger (Höpner and Bertling 2017); e a Formação Plottier, do Coniaciano da Bacia de Neuquén, Patagônia Argentina (Pirrone et al 2014). No território brasileiro registros incluem as Formações Santa Maria, do Carniano da Bacia do Paraná (Paes Neto et al. 2016); Marília, do Maastrichtiano do Grupo Bauru (Paes Neto et al. 2018) e também na Formação Açu, reportado anteriormente por Belfort (2022). Paes Neto et al. 2016, descreveram a ocorrência de *C. inornatus* em somatofósseis do Triássico do Rio Grande do Sul. Já Belfort (2022), em um trabalho focado na descrição tafonômica de fósseis da Formação Açu, descreveu traços de bioerosão muito semelhantes aos traços 1 e 2 aqui reportados, mas não os identificou em termos de icnogênero ou icnoespécie, devido a um aparente desgaste da superfície óssea. No espécime MCC 3251.1-V, contudo, a presença de bioglifos no traço 3 indica uma melhor preservação da superfície óssea, permitindo confirmar a atribuição ao icnogênero e icnoespécie. Interpretação Etológica dos traços Os traços 1 e 2 são traços de pupação, que se relacionam com a metamorfose do organismo ao fim da fase larval. A metamorfose é parte do ciclo de vida dos holometábolos, ou conhecidos como insetos de ciclo completo, sendo essa a fase mais delicada para sua sobrevivência (Reynolds, 2013). Já o traço Traço 3 denota um comportamento osteofágico, provavelmente vinculado à exploração de nutrientes. Em contextos paleoambientais áridos é comum que pela escassez de fontes de água e

alimento, sendo necessário aproveitar até as fontes mais pobres em recursos (Serrano-Branas et al. 2018). Prováveis icnoprodutores A pupação em substratos consolidados é documentada Coleoptera, cuja estratégia protege as larvas contra predadores e canibalismo (Serrano-Branas et al., 2018). Entre os grupos mais prováveis de icnoprodutores destacam-se Tenebrionidae, Dermestidae, e Scarabaeidae.

Conclusão

O registro de bioerosões atribuídas ao icnogênero Cubiculum no espécime MCC-3251.1-V representa a primeira evidência de câmaras de pupação em ossos de saurópodes da Formação Açu, ampliando o espectro icnológico conhecido para a Bacia Potiguar. Esses vestígios revelam a atuação de insetos necrófagos, provavelmente coleópteros, no processo de decomposição da carcaça antes de seu soterramento final. A presença dessas estruturas indica que o osso permaneceu exposto por tempo suficiente para permitir a colonização por invertebrados, o que reforça interpretações tafonômicas de exposição subaérea e transporte fluvial moderado. Além disso, o sulco associado a bioglifos sugere comportamento osteofágico, fornecendo evidências adicionais de exploração nutricional em um ambiente caracterizado por condições áridas e de forte sazonalidade. Este achado destaca a importância de estudos paleoicnológicos aplicados a fósseis vertebrados do Cretáceo nordestino, pois permite reconstruir não apenas a biota, mas também as 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

- Alves-Silva, Laís, Ronaldo Araujo Leoni, Fernando Henrique De Souza Barbosa, e Hermínio Ismael De Araújo-Júnior. "Necrophagous Insect Damage on Quaternary Mammal Bones from Brazilian Caves: Taphonomic and Paleoecological Implications". *Journal of South American Earth Sciences* 150 (dezembro de 2024): 105236. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2024.105236>. Belfort, Letícia Paiva. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2022. Benyoucef, Madani, e Imad Bouchemla. "First study of continental bioerosion traces on vertebrate remains from the Cretaceous of Algeria". *Cretaceous Research* 152 (dezembro de 2023): 105678. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2023.105678>. Beutel, Rolf G., Chunpeng Xu, Edmund Jarzembowski, et al. "The Evolutionary History of Coleoptera (Insecta) in the Late Palaeozoic and the Mesozoic". *Systematic Entomology* 49, n. 3 (2024): 355–88. <https://doi.org/10.1111/syen.12623>. Chapman, R. F., Stephen J. Simpson, e Angela E. Douglas. *The Insects: Structure and Function*. Cambridge University Press, 2013. Costa, Vítor P. G., Tito Aureliano, Claude Luiz de Aguiar Santos, e Aline M. Ghilardi. "The oldest occurrence of Lepisosteus (Ginglymodi: Lepisosteiformes: Lepisosteidae) in Gondwana". *Historical Biology* 0, n. 0 (s. d.): 1–8. <https://doi.org/10.1080/08912963.2025.2504475>. Martin, Larry D., e Dixie L. West. "The Recognition and Use of Dermestid (Insecta, Coleoptera) Pupation Chambers in

Paleoecology”. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 113, n. 2–4 (1995): 303–10. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(95\)00058-T](https://doi.org/10.1016/0031-0182(95)00058-T). Paes Neto, Voltaire D., Alexander H. Parkinson, Flávio A. Pretto, et al. “Oldest Evidence of Osteophagic Behavior by Insects from the Triassic of Brazil”. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 453 (julho de 2016): 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.03.026>. Paes Neto, Voltaire Dutra, Heitor Francischini, Agustín Guillermo Martinelli, et al. “Bioerosion traces on titanosaurian sauropod bones from the Upper Cretaceous Marília Formation of Brazil”. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology* 42, n. 3 (2018): 415–26. <https://doi.org/10.1080/03115518.2018.1456561>. Pirrone, Cecilia A., e Luis A. Buatois. “Bioeroded Dinosaur Bones: Novel Signatures of Necrophagous Activity in a Cretaceous Continental Environment”. *Ichnos* 23, n. 3–4 (2016): 340–48. <https://doi.org/10.1080/10420940.2016.1178641>. Pirrone, Cecilia A., Luis A. Buatois, e Richard G. Bromley. “Ichnotaxobases for Bioerosion Trace Fossils in Bones”. *Journal of Paleontology* 88, n. 1 (2014): 195–203. <https://doi.org/10.1666/11-058>. Pirrone, Cecilia A., Luis A. Buatois, e Bernardo González Riga. “A New Ichnospecies of Cubiculum from Upper Cretaceous Dinosaur Bones in Western Argentina”. *Ichnos* 21, n. 4 (2014): 251–60. <https://doi.org/10.1080/10420940.2014.958225>. Roberts, Eric M., Raymond R. Rogers, e Brady Z. Foreman. “CONTINENTAL INSECT BORINGS IN DINOSAUR BONE: EXAMPLES FROM THE LATE CRETACEOUS OF MADAGASCAR AND UTAH”. *Journal of Paleontology* 81, n. 1 (2007): 201–8. [https://doi.org/10.1666/0022-3360\(2007\)81%255B201:CIBIDB%255D2.0.CO;2](https://doi.org/10.1666/0022-3360(2007)81%255B201:CIBIDB%255D2.0.CO;2). Rocha, M.P.S., T. Aureliano, B. Holgado, C.L.de A. Santos, e A.M. Ghilardi. “Abelisauroids from Equatorial Brazil: New Records from the Açu Formation (Cenomanian), Potiguar Basin, Northeast Brazil”. *Journal of South American Earth Sciences* 166 (novembro de 2025): 105755. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2025.105755>. Rodríguez-Tovar, Francisco J., Alfred Uchman, e Ángel Puga-Bernabéu. “Borings in Gneiss Boulders in the Miocene (Upper Tortonian) of the Sorbas Basin, SE Spain”. *Geological Magazine* 152, n. 2 (2015): 287–97. <https://doi.org/10.1017/S0016756814000302>. Santos, M.F.C.F. “Dinossauros Na Bacia Potiguar: O Registro Da Primeira Ocorrência”. *Dinossauros Na Bacia Potiguar: O Registro Da Primeira Ocorrência*, 2005. https://www.researchgate.net/publication/285881254_Dinossauros_na_Bacia_Potiguar_o_registro_da_primeira_ocorrencia. Serrano-Brañas, Claudia Inés, Belinda Espinosa-Chávez, e S. Augusta Maccracken. “Insect Damage in Dinosaur Bones from the Cerro Del Pueblo Formation (Late Cretaceous, Campanian) Coahuila, Mexico”. *Journal of South American Earth Sciences* 86 (outubro de 2018): 353–65. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.07.002>. Tarasov, Sergei, Fernando Z. Vaz-de-Mello, Frank-Thorsten Krell, e Dimitar Dimitrov. “A Review and Phylogeny of Scarabaeine Dung Beetle Fossils (Coleoptera: Scarabaeidae: Scarabaeinae), with the Description of Two Canthochilum Species from Dominican Amber”. *PeerJ* 4 (maio de 2016): e1988. <https://doi.org/10.7717/peerj.1988>. Wisshak, Max, Dirk Knaust, e Markus Bertling. “Bioerosion Ichnotaxa: Review and Annotatedlist”. *Facies* 65, n. 2 (2019): 24. <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0561-8>. Xing, Lida, Alexander H. Parkinson, Hao Ran, et al. “The earliest fossil evidence of bone boring by terrestrial invertebrates, examples from China and South Africa”. *Historical Biology* 28, n. 8 (2016): 1108–17. <https://doi.org/10.1080/08912963.2015.1111884>.

CÓDIGO: SB1733

AUTOR: IVANEIDE MARIA DA SILVA BARBOSA

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Produção de combustível sustentável na Caatinga por meio das sementes de *Geoffroea spinosa* Jacq (Fabaceae)

Resumo

A *Geoffroea spinosa* Jacq., conhecida popularmente como umari ou umarizal, é uma espécie nativa do Brasil, pertencente à família Fabaceae, com ocorrência em áreas de mata seca, como a Caatinga. Em regiões semiáridas, onde a lenha e o carvão vegetal ainda são amplamente utilizados em atividades domésticas e industriais, o aproveitamento energético de espécies nativas assume grande relevância estratégica. Além de seu papel ecológico, a *G. spinosa* possui importância sociocultural, sendo tradicionalmente utilizada em comunidades rurais do Nordeste tanto como recurso energético. Nesse contexto, a pirólise destaca-se como rota tecnológica promissora para conversão da biomassa em energia. A pirólise tem se destacado como uma alternativa promissora para conversão de biomassa em energia, podendo ser realizada na ausência ou presença de catalisadores. A pirólise catalítica promove a desoxigenação dos vapores, resultando em bio-óleo de melhor qualidade e valor agregado. Estudos internacionais corroboram o potencial da biomassa em diferentes formas de conversão energética, reforçando a necessidade de políticas públicas que apoiem seu uso sustentável. Assim, a *Geoffroea spinosa* mostra-se uma alternativa relevante aos combustíveis fósseis, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7 e 13). Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial energético das folhas da espécie por meio da análise imediata e da pirólise rápida.

Palavras-chave: *Geoffroea spinosa*, sustentabilidade, pirólise, caracterização, caatinga

TITLE: Sustainable fuel production in the Caatinga using *Geoffroea spinosa* Jacq (Fabaceae) seeds

Abstract

Geoffroea spinosa Jacq., popularly known as umari or umarizal, is a species native to Brazil, belonging to the Fabaceae family, found in dry forest areas such as the Caatinga. In semiarid regions, where firewood and charcoal are still widely used in domestic and industrial activities, the energy use of native species assumes great strategic importance.

In addition to its ecological role, *G. spinosa* has sociocultural importance, being traditionally used in rural communities in the Northeast as an energy resource. In this context, pyrolysis stands out as a promising technological route for converting biomass into energy. Pyrolysis has emerged as a promising alternative for converting biomass into energy, and can be performed with or without catalysts. Catalytic pyrolysis promotes the deoxygenation of vapors, resulting in higher-quality, higher-value bio-oil. International studies corroborate the potential of biomass in different forms of energy conversion, reinforcing the need for public policies that support its sustainable use. Thus, *Geoffroea spinosa* proves to be a relevant alternative to fossil fuels, aligning with the Sustainable Development Goals (SDGs 7 and 13). This study aims to evaluate the energy potential of the species' leaves through immediate analysis and fast pyrolysis.

Keywords: *Geoffroea spinosa*, sustainability, pyrolysis, characterization, caatinga

Introdução

A *Geoffroea spinosa* Jacq. popularmente conhecida por umari ou umarizal, é uma espécie nativa do Brasil que pertence à família Fabaceae, como ocorrência nas regiões de mata seca, como a Caatinga (REFLORA). A espécie apresenta ampla distribuição na América do Sul, ocorrendo principalmente em áreas alagadas do Nordeste brasileiro e do vale do rio São Francisco (SOUZA, et al., 2011) e pode ser aproveitada em programa de revegetação. A *Geoffroea spinosa* destaca-se por sua característica rústica e seu potencial na recuperação de áreas degradadas, como em solos pobres e ambientes sazonalmente alagados.

Em um cenário com demanda crescente por fonte de energia renovável, cada vez mais se tem intensificado a busca por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis, em razão da sua característica não renovável e aos impactos causados ao meio ambiente. Nas regiões semiáridas, como a Caatinga, a lenha e o carvão vegetal ainda são muito utilizadas em atividades domésticas e industriais (ALBERGARIA; SILVA; SILVA, 2019). Nesse cenário, espécies nativas com potencial energético assumem papel estratégico, entre elas a *Geoffroea spinosa*, que se destaca não apenas pela sua relevância ecológica, mas também pelo uso tradicional em comunidades rurais do Nordeste, incluindo aplicações medicinais no tratamento de distúrbios respiratórios, digestivos e inflamatórios (FERREIRA MACEDO et al., ALBERGARIA; SILVA; SILVA 2018, 2019).

A pirólise tem se destacado como uma alternativa promissora para conversão de biomassa em energia, podendo ser realizada na ausência ou presença de catalisadores. A pirólise convencional, geralmente ocorre na ausência ou deficiência de oxigênio, sem a presença do catalisador, e tem como produtos – o carvão vegetal, bio-óleo e gás. Já a pirólise catalítica se diferencia pela presença do catalisador, que tem como função desoxigenar os vapores e produzir um bio-óleo de melhor qualidade, estabilidade química e valor agregado (AL-RUMAIHI et al., 2022; RAHMAN et al., 2018). Estudos internacionais evidenciam o grande potencial energético que a biomassa possui, seja por combustão

direta, pirólise, gaseificação ou produção de biocombustíveis líquidos, reforçando a importância de apoio de políticas públicas que incentivem seu uso de forma sustentável. (KUMAR et al., 2015).

Entre as espécies da Caatinga, a *Geoffroea spinosa* se mostra promissora para projetos de energia renovável, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7 e 13), ao oferecer uma fonte potencial de energia limpa e contribuir para a redução de emissões de CO₂. Sua adaptação ecológica, a diversidade de usos, a composição química promissora e a possibilidade de aproveitamento de suas folhas e sementes como biomassa energética indicam grande potencial para conciliar conservação ambiental, geração de renda e mitigação dos efeitos das mudanças climáticas por meio de alternativas renováveis.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial energético das folhas de *Geoffroea spinosa* por meio da análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) e da pirólise rápida, a fim de caracterizar sua composição química e energética e contribuir para o uso sustentável dessa espécie nativa, cujos dados ainda são escassos na literatura.

Metodologia

2.1 - Coleta e Preparação

Os frutos e as folhas da *Geoffroea spinosa* foram coletados em uma população da espécie, em um fragmento de Caatinga, localizada na Escola Agrícola de Jundiá, no Município de Macaíba-RN. Após a coleta, os frutos e as folhas foram devidamente higienizados em água corrente, secados a temperatura ambiente e, dos frutos foram retiradas a polpa e as cascas, separando o epicarpo, mesocarpo e endocarpo da semente. Posteriormente, as biomassas foram secas em estufa com circulação de ar (SOLAB) a 60 °C durante 48 h. Depois, foram trituradas em moinho de facas tipo Willey, granulometria média para a realização da caracterização imediata, Figura 1 que avaliou o teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo e da pirólise rápida.

2.2 - Análise imediata.

A análise imediata da biomassa foi realizada com base na determinação dos teores (%) de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, seguindo procedimentos padronizados da ASTM "American Society for Testing and Materials". O teor da umidade baseado na ASTM E871-82 (reaprovada em 2019) foi obtido pela secagem da amostra em estufa com circulação de ar forçado, mantida a 103± 1 °C, até a obtenção de massa constante. A pesagem foi realizada em balança analítica de precisão (SOLAB), permitindo determinar a fração de umidade presente na biomassa, parâmetro essencial para avaliação da eficiência energética. Seguindo a recomendação de que as análises sejam realizadas em triplicata, ou pelo menos duplicata para garantir a repetitividade dos

resultados. Nesse trabalho de caracterização as análises foram realizadas em triplicata. Para o cálculo do percentual de umidade a Equação 1 foi utilizada.

Para a determinação do teor (%) de umidade foi utilizada a Equação

$$\text{Equação 01 } U(\%) = (M_i - M_f) \times 100 / M_i$$

Em que: M_i : Massa inicial da amostra (g); M_f : Massa final da amostra (g).

O teor de voláteis foi determinado pelo aquecimento da amostra em cadinhos de porcelana, em mufla a 750 °C por 7 minutos, em atmosfera controlada, quantificando a liberação de compostos gasoso combustíveis. Essa metodologia é utilizada para determinar o teor percentual de vapores liberados na decomposição da biomassa baseado na ASTM E872- 82 (Reaprovada em 2019), para o cálculo do percentual de voláteis, a Equação 02 foi utilizada:

O teor de voláteis foi determinado pela equação

$$\text{Equação 02}$$

$$\text{Voláteis (\%)} = \frac{m_{\text{seca}} - m_{\text{resíduo}}}{m_{\text{seca}}} \times 100$$

Em que: m_{seca} : Massa da amostra seca; $m_{\text{resíduo}}$: Massa do resíduo após aquecimento

O teor de cinzas foi obtido pela combustão completa da amostra em mufla 600 °C por 3 horas, procedimento que permite quantificar a fração mineral inorgânica residual. Para esta análise também foram utilizados cadinhos de porcelana e balança analítica. O valor das cinzas indica a quantidade materiais minerais presentes e a tendência da biomassa em causar incrustações ou desgastes em equipamentos térmicos. A metodologia segue os procedimentos da ASTM E1755-01 (Reaprovada em 2020). Para o cálculo do percentual de cinzas, a Equação 03 foi utilizada:

O teor de Cinzas pode ser calculada usada a seguinte equação Equação 03

$$\% \text{Cinza} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{cad.}}}{m_{\text{cinzas}}} \times 100 = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{inicial}} - m_{\text{cad.}}} \times 100$$

Em que: m_{cinzas} é a massa de cinzas encontrada no final e m_{amostra} é a massa da amostra seca que foi colocada no forno da primeira vez.

O carbono fixo foi calculado de forma indireta, a partir da diferença entre 100% e a soma dos teores de umidade, cinzas e voláteis. Seguindo os procedimentos da ASTM E870- 82 (Reaprovada em 2019). Uma observação importante é que as porcentagens de umidade, cinzas e voláteis devem estar na mesma base de referência em relação à umidade.

2.3 - Pirólise analítica

A análise dos produtos voláteis condensáveis gerados durante a pirólise rápida foi realizada em tempo real utilizando um sistema GC-MS. Esse sistema consistia em um cromatógrafo a gás (modelo 3900, Varian) acoplado a um espectrômetro de massa com

armadilha de íons (modelo Saturn 2100T, Varian). A separação dos compostos foi feita por uma coluna capilar de sílica fundida (VF-5 ms, Agilent), com dimensões de $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$. O programa de aquecimento começou a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (por 2 min), seguido de uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo essa temperatura por 10 min. Os compostos separados foram analisados pelo espectrômetro de massa na faixa de m/z 40–500, com ionização por elétrons a 70 eV. A identificação dos compostos foi feita comparando os espectros obtidos com a biblioteca NIST, considerando um índice de similaridade mínimo de 85%.

Resultados e Discussões

Os resultados da análise imediata da biomassa revelarem o teor de umidade de 10,58%, valor de desvio $\pm 0,45\%$ sendo favorável para processos de combustão ou pirólise, uma vez que materiais com teores baixos de umidade tendem a apresentar melhor eficiência energética e menor gasto com secagem prévia. A indicação do alto valor de voláteis 80,1% valor de desvio $\pm 0,23\%$ sugere que a biomassa tem um número significativo de compostos que podem ser liberados na forma de vapores durante a queima, favorecendo a ignição e a manutenção da combustão. O teor de cinzas 8,26% valor de desvio $\pm 0,33\%$ representa os resíduos inorgânicos e que perdura após combustão, e valores baixos são favoráveis para aplicação em processos termoquímicos, em especial a pirólise. A depender da composição das cinzas a presença de minerais colaboram para propriedades fertilizantes do resíduo. A porcentagem do carbono fixo foi de 1,06%, valor de desvio $\pm 0,60\%$ é considerada baixa o que indica que a quantidade de carbono que permanece na forma sólida, após a liberação dos compostos voláteis é limitada. Isso implica que a maior parte de energia presente será liberada na forma de gases voláteis durante o processo de combustão. A Figura 4 apresenta os resultados da análise imediata.

A análise dos produtos gerados pela pirólise analítica da biomassa de *Geoffroea spinosa* (Tabela 1), identificados por cromatografia, revelou predominância de compostos oxigenados, aromáticos, hidrocarbonetos e, em menor proporção, compostos nitrogenados. Entre os oxigenados foram detectados ésteres, álcoois, cetonas e furanos, cuja presença está associada à degradação térmica de carboidratos e hemiceluloses presentes na biomassa. Já os hidrocarbonetos aromáticos simples, como tolueno e estireno, estão relacionados à fragmentação e condensação de unidades de lignina.

Os compostos nitrogenados, pirrol e piridina, apresentam a contribuição de frações proteicas ou produtos nitrogenados contidos na biomassa. O percentual elevado de oxigenados presentes na Figura 4 dificulta a aplicação direta do bio-óleo em processos termoquímicos, devido a potenciais características não desejadas, tais como: acidez, instabilidade química e um poder calorífico baixo. No entanto, a alguns compostos encontrados, a exemplo: acetato de etila, fenol, tolueno, apresenta relevância para aplicações industriais, o que reforça o potencial da biomassa como matéria-prima para a produção de insumos químicos de valor agregado.

Os resultados obtidos indicam o potencial da pirólise como alternativa para a conversão da biomassa *Geoffroea spinosa* em bio-óleo, destacando que processos de purificação e o

uso de catalisadores apropriados são essenciais para melhorar as propriedades do produto final, reduzindo o teor de compostos oxigenados, aumentando seu valor agregado e suas aplicações potenciais.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a biomassa de *Geoffroea spinosa* apresenta potencial energético promissor, confirmado pela diversidade de compostos identificados na pirólise analítica, incluindo oxigenados, aromáticos, fênois e derivados furânicos, com aplicações potenciais nos setores energético e industrial. No entanto, o elevado teor de oxigenados ainda limita diretamente a qualidade do bio-óleo. A aplicação de catalisadores pode contribuir para a desoxigenação e melhoria da qualidade dos produtos, mas requer investigações mais detalhadas. A continuidade dessas pesquisas permitirá não apenas aperfeiçoar a conversão da biomassa em energia renovável, mas também ampliar o conhecimento sobre o uso sustentável da *Geoffroea spinosa*, conciliando conservação ambiental e desenvolvimento tecnológico, especialmente em regiões semiáridas como a Caatinga.

Referências

ALBERGARIA, E. T.; SILVA, M. V.; SILVA, A. G. Levantamento etnobotânico de plantas medicinais em comunidades rurais do município de Lagoa Grande, Pernambuco, Brasil. *Revista Fitos*, v. 13, p. 137–154, 2019. DOI: <https://doi.org/10.17648/2446-4775.2019.713>.

AL-RUMAIHI, A.; SHAHBAZ, M.; MCKAY, G.; MACKEY, H.; AL-ANSARI, T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 167, p. 112715, out. 2022.

ASTM E872-82 (2019), Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.

ASTM E870 – 82 (2019), Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

ASTM E871-82(2019), Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

ASTM E1755- 01 (2020), Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.

BARBOSA, Andrey S. et al. Renewable aromatics through catalytic flash pyrolysis of pineapple crown leaves using HZSM-5 synthesized with RHA and diatomite. *Waste Management*, v. 88, p. 347-355, 2019. Fernando, E.M.P. *Geoffroea* in *Flora e Funga do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Available at: consulta publica.uc. citacao. acesso. em 09 ago. 2025.

KUMAR, A.; KUMAR, N.; BAREDAR, P.; SHUKLA, A. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 530-539, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.007>.

OLIVEIRA, Karine Fonseca Soares de. Bioadsorvente derivado do carvão da casca da castanha de caju para remoção de contaminantes em água produzida. 2021. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/33206>. Acesso em: 31 ago. 2025.

SILVA, L.R.B.; BARBOSA, T.L.A.; BEZERRA, J.U.L.; RODRIGUES, M.G.F. Zeólita zsm-5 não modificada e modificada com surfactante CTMABr: aplicação na remoção do corante amarelo BF-3R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 63., 2019, Bonito – MS. Anais [...]. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2019.

SOUZA, V. C.; ANDRADE, L. A.; CRUZ, F. R. S.; FABRICANTE, J. R.; OLIVEIRA, L. S. B. Conservação de sementes de marizeiro *Geoffroea spinosa* Jacq. utilizando diferentes embalagens e ambientes. *Ciência Florestal*, v. 21, p. 93–102, 2011. DOI: <https://doi.org/10.5902/198050982751>.

RAHMAN, M. M.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil– A review. *Fuel Processing Technology*, v. 180, p. 32–46, 2018

Anexos



Figura1



Figura2



Figura2.0



Figura5



Figura3



Figura4