

ORGANIZADOR
Nicolás Lara

ENGENHARIA DE MATERIAIS

materializando o futuro



ORGANIZADOR
Nicolás Lara

ENGENHARIA DE MATERIAIS

materializando o futuro

• São Paulo • 2022 •



Copyright © Pimenta Cultural, alguns direitos reservados.

Copyright do texto © 2022 os autores e as autoras.

Copyright da edição © 2022 Pimenta Cultural.

Esta obra é licenciada por uma Licença Creative Commons: Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional - (CC BY-NC-ND 4.0). Os termos desta licença estão disponíveis em: <<https://creativecommons.org/licenses/>>. Direitos para esta edição cedidos à Pimenta Cultural. O conteúdo publicado não representa a posição oficial da Pimenta Cultural.

CONSELHO EDITORIAL CIENTÍFICO

Doutores e Doutoradas

Adilson Cristiano Habowski

Universidade La Salle, Brasil

Adriana Flávia Neu

Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Adriana Regina Vettorazzi Schmitt

Instituto Federal de Santa Catarina, Brasil

Aguimário Pimentel Silva

Instituto Federal de Alagoas, Brasil

Alaim Passos Bispo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Alaim Souza Neto

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Alessandra Knoll

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Alessandra Regina Müller Germani

Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Aline Corso

Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil

Aline Wendpap Nunes de Siqueira

Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Ana Rosângela Colares Lavand

Universidade Federal do Pará, Brasil

André Gobbo

Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Andressa Wiebusch

Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Andreza Regina Lopes da Silva

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Angela Maria Farah

Universidade de São Paulo, Brasil

Anísio Batista Pereira

Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Antonio Edson Alves da Silva

Universidade Estadual do Ceará, Brasil

Antonio Henrique Coutelo de Moraes

Universidade Federal de Rondonópolis, Brasil

Arthur Vianna Ferreira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Ary Albuquerque Cavalcanti Junior

Universidade do Estado da Bahia, Brasil

Asterlindo Bandeira de Oliveira Júnior

Universidade Federal da Bahia, Brasil

Bárbara Amaral da Silva

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

Bernadette Beber

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Bruna Carolina de Lima Siqueira dos Santos

Universidade do Vale do Itajaí, Brasil

Bruno Rafael Silva Nogueira Barbosa

Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Caio Cesar Portella Santos

Instituto Municipal de Ensino Superior de São Manuel, Brasil

Carla Wanessa do Amaral Caffagni

Universidade de São Paulo, Brasil

Carlos Adriano Martins

Universidade Cruzeiro do Sul, Brasil

Carlos Jordan Lapa Alves

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil

Caroline Chioquetta Lorenset

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Cássio Michel dos Santos Camargo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Faced, Brasil

Christiano Martino Otero Avila
Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Cláudia Samuel Kessler
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Cristiane Silva Fontes
Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

Daniela Susana Segre Guertzenstein
Universidade de São Paulo, Brasil

Daniele Cristine Rodrigues
Universidade de São Paulo, Brasil

Dayse Centurion da Silva
Universidade Anhanguera, Brasil

Dayse Sampaio Lopes Borges
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil

Diego Pizarro
Instituto Federal de Brasília, Brasil

Dorama de Miranda Carvalho
Escola Superior de Propaganda e Marketing, Brasil

Edson da Silva
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Brasil

Elena Maria Mallmann
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Eleonora das Neves Simões
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Eliane Silva Souza
Universidade do Estado da Bahia, Brasil

Elvira Rodrigues de Santana
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Éverly Pegoraro
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Fábio Santos de Andrade
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Fabrcia Lopes Pinheiro
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Felipe Henrique Monteiro Oliveira
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Fernando Vieira da Cruz
Universidade Estadual de Campinas, Brasil

Gabriella Eldereti Machado
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Germano Ehlert Pollnow
Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Geymeesson Brito da Silva
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Giovanna Ofretorio de Oliveira Martin Franchi
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Handherson Leylton Costa Damasceno
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Hebert Elias Lobo Sosa
Universidad de Los Andes, Venezuela

Helciclever Barros da Silva Sales
*Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais
Anísio Teixeira, Brasil*

Helena Azevedo Paulo de Almeida
Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Hendy Barbosa Santos
Faculdade de Artes do Paraná, Brasil

Humberto Costa
Universidade Federal do Paraná, Brasil

Igor Alexandre Barcelos Graciano Borges
Universidade de Brasília, Brasil

Inara Antunes Vieira Willerding
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Ivan Farias Barreto
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Jaziel Vasconcelos Dorneles
Universidade de Coimbra, Portugal

Jean Carlos Gonçalves
Universidade Federal do Paraná, Brasil

Jocimara Rodrigues de Sousa
Universidade de São Paulo, Brasil

Joelson Alves Onofre
Universidade Estadual de Santa Cruz, Brasil

Jónata Ferreira de Moura
Universidade São Francisco, Brasil

Jorge Eschriqui Vieira Pinto
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Jorge Luís de Oliveira Pinto Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Juliana de Oliveira Vicentini
Universidade de São Paulo, Brasil

Julierme Sebastião Morais Souza
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Junior César Ferreira de Castro
Universidade Federal de Goiás, Brasil

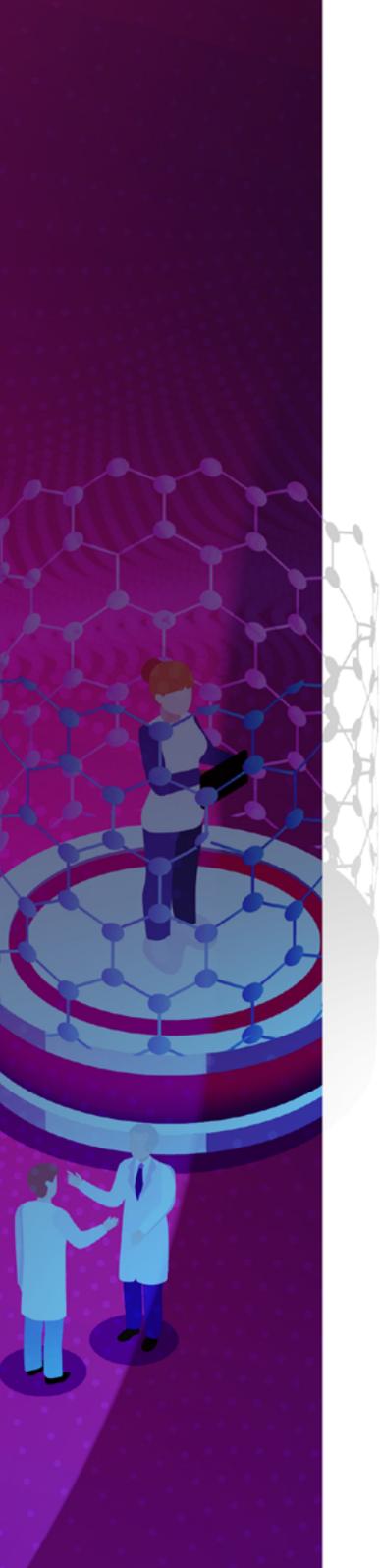
Katía Bruginiski Mulik
Universidade de São Paulo, Brasil

Laionel Vieira da Silva
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Leonardo Pinheiro Mozdzenski
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Lucila Romano Tragtenberg
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Brasil

Lucimara Rett
Universidade Metodista de São Paulo, Brasil



Manoel Augusto Polastreli Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Marcelo Nicomedes dos Reis Silva Filho
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Marcio Bernardino Sirino
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Marcos Pereira dos Santos
Universidad Internacional Iberoamericana del Mexico, México

Marcos Uzel Pereira da Silva
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Maria Aparecida da Silva Santandel
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

Maria Cristina Giorgi
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Brasil

Maria Edith Maroca de Avelar
Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Marina Bezerra da Silva
Instituto Federal do Piauí, Brasil

Michele Marcelo Silva Bortolai
Universidade de São Paulo, Brasil

Mônica Tavares Orsini
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Nara Oliveira Salles
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Neli Maria Mengalli
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Brasil

Patricia Biegging
Universidade de São Paulo, Brasil

Patricia Flavia Mota
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Raul Inácio Busarello
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Raymundo Carlos Machado Ferreira Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Roberta Rodrigues Ponciano
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Robson Teles Gomes
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Rodiney Marcelo Braga dos Santos
Universidade Federal de Roraima, Brasil

Rodrigo Amancio de Assis
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Rodrigo Sarruge Molina
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Rogério Rauber
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Rosane de Fatima Antunes Obregon
Universidade Federal do Maranhão, Brasil

Samuel André Pompeo
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Sebastião Silva Soares
Universidade Federal do Tocantins, Brasil

Silmar José Spinardi Franchi
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Simone Alves de Carvalho
Universidade de São Paulo, Brasil

Simoni Urnau Bonfiglio
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Stela Maris Vaucher Farias
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Tadeu João Ribeiro Baptista
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Taiza da Silva Gama
Universidade de São Paulo, Brasil

Tania Micheline Miorando
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Tarcísio Vanzin
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Tascieli Feltrin
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Tayson Ribeiro Teles
Universidade Federal do Acre, Brasil

Thiago Barbosa Soares
Universidade Federal de São Carlos, Brasil

Thiago Camargo Iwamoto
Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Brasil

Thiago Medeiros Barros
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Tiago Mendes de Oliveira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil

Vanessa Elisabete Raue Rodrigues
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Vania Ribas Ulbricht
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Wellington Furtado Ramos
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

Wellton da Silva de Fatima
Instituto Federal de Alagoas, Brasil

Yan Masetto Nicolai
Universidade Federal de São Carlos, Brasil



PARECERISTAS E REVISORES(AS) POR PARES

Avaliadores e avaliadoras Ad-Hoc

Alessandra Figueiró Thornton

Universidade Luterana do Brasil, Brasil

Alexandre João Appio

Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil

Bianka de Abreu Severo

Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Carlos Eduardo Damian Leite

Universidade de São Paulo, Brasil

Catarina Prestes de Carvalho

Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil

Eliisene Borges Leal

Universidade Federal do Piauí, Brasil

Elizabeth de Paula Pacheco

Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Elton Simomukay

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Francisco Geová Goveia Silva Júnior

Universidade Potiguar, Brasil

Indiamaris Pereira

Universidade do Vale do Itajaí, Brasil

Jacqueline de Castro Rimá

Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Lucimar Romeu Fernandes

Instituto Politécnico de Bragança, Brasil

Marcos de Souza Machado

Universidade Federal da Bahia, Brasil

Michele de Oliveira Sampaio

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Samara Castro da Silva

Universidade de Caxias do Sul, Brasil

Thais Karina Souza do Nascimento

Instituto de Ciências das Artes, Brasil

Viviane Gil da Silva Oliveira

Universidade Federal do Amazonas, Brasil

Weyber Rodrigues de Souza

Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Brasil

William Roslindo Paranhos

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

PARECER E REVISÃO POR PARES

Os textos que compõem esta obra foram submetidos para avaliação do Conselho Editorial da Pimenta Cultural, bem como revisados por pares, sendo indicados para a publicação.

Direção editorial	Patricia Biegging Raul Inácio Busarello
Editora executiva	Patricia Biegging
Coordenadora editorial	Landressa Rita Schiefelbein
Diretor de criação	Raul Inácio Busarello
Assistente de arte	Naiara Von Groll
Marketing digital	Lucas Andrius de Oliveira
Editoração eletrônica	Peter Valmorbida Potira Manoela de Moraes
Imagens da capa	Who Is Danny, Starline, Olenkastock, Macrovector - Freepik.com
Revisão	Os autores e as autoras
Organizador	Nícolas Lara

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57

Engenharia de materiais: materializando o futuro / Organizador
Nícolas Lara. – São Paulo: Pimenta Cultural, 2022.

Livro em PDF

ISBN 978-65-5939-425-8

DOI 10.31560/pimentacultural/2022.94258

1. Engenharia de materiais. 2. Ciência. 3. Química. 4. Tecnologia.
I. Lara, Nícolas (Organizador). II. Título.

CDD: 669

Índice para catálogo sistemático:

I. Engenharia de materiais

Janaina Ramos – Bibliotecária – CRB-8/9166

ISBN da versão impressa (brochura): 978-65-5939-424-1

PIMENTA CULTURAL

São Paulo - SP

Telefone: +55 (11) 96766 2200

livro@pimentacultural.com

www.pimentacultural.com



2 0 2 2

Sumário

Prefácio 12

Capítulo 1

**Hidroxiapatita decorada
com nanopartículas de prata 15**

Nícolas Lara

Maria Inês Basso Bernardi

Capítulo 2

**Cimentos ósseos bioabsorvíveis
para implantes à base de hidroxiapatita
proveniente de fontes naturais 30**

Mateus Oliveira de Amorim

Mayara Rhasna da Silva Dionizio

José Carlos Calado Sales Júnior

Yurimiler Leyet Ruiz

Adolfo José da Mota

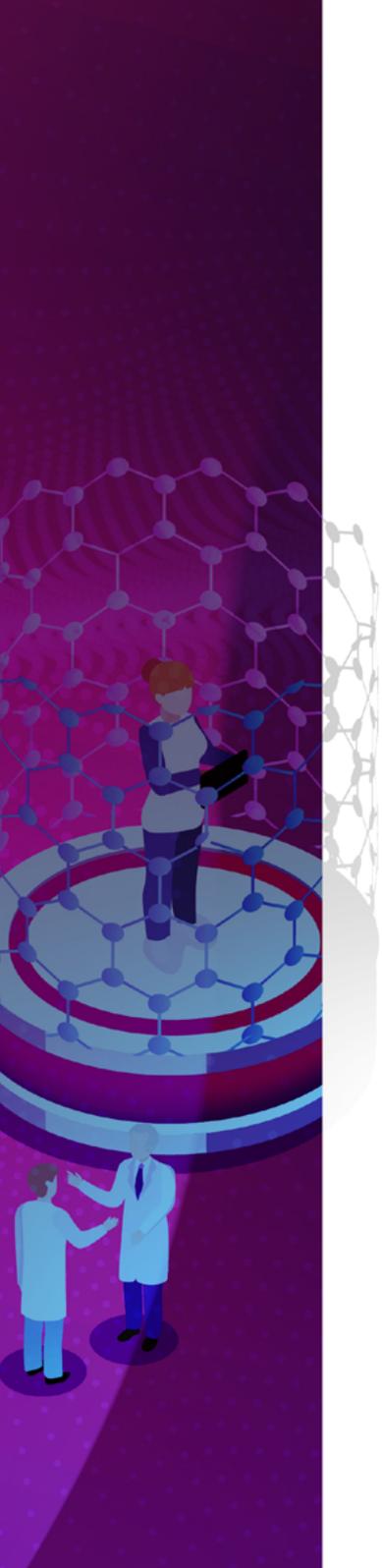
Jean Carlos Silva Andrade

Capítulo 3

**Uso da hidroxiapatita no tratamento
superficial de implantes dentários 48**

Bruna Garcia de Souza do Couto

Jean Carlos Silva Andrade



Capítulo 4

Os avanços na técnica de sinterização a frio:

redução no consumo de energia e otimização

na fabricação de cerâmicas funcionais..... 69

Fernanda Silva Moreira

José Souto Sarmento

Leandro Miranda Nascimento

Milliane Passos da Silva Palácio

Pedro Henrique Nogueira Garcia

Rafaella da Silva Gomes Alves

Valéria Sousa dos Santos

Vitória Maria Rodrigues Vasconcelos

Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Capítulo 5

Efeito do tempo de sinterização

nas características estruturais

de cerâmicas magnéticas 90

Jéssica M. M. Silva

Breno C. C. Oliveira

Karoline S. F. Luz

Aimée G. J. Brito

Mayara S. S. Nascimento

Renata A. Silva

Aureliano X. Santos

Verônica C. S. Diniz

Capítulo 6

Perovskitas orgânico-inorgânicas de haletos:

panorama atual, desafios e perspectivas 107

Fernando Brondani Minussi

Eudes Borges de Araújo



Capítulo 7

**Geração e aproveitamento de resíduos
das indústrias de fundição 128**

Agda Eunice de Souza

Silvio Rainho Teixeira

Flávia Landgraf Cuzzati

João Vitor Pires Afonso

Capítulo 8

**Seleção de matérias-primas recicladas
para a produção de filmes de polietileno
soprados por extrusão 153**

Wênnya Joyce Carneiro Rodrigues Ramalho

Lucineide Balbino da Silva

Capítulo 9

**Scaffolds tubulares de polímeros
biodegradáveis 171**

Amanda Carregari Martinez

Ana Paula Mayumi Nozaki

Paula de Freitas Rosa Remiro

Rafael Maza Barbosa

Ângela Maria Moraes

Capítulo 10

**Avaliação das propriedades mecânicas
de fios de pesca de poliamida para aplicação
como suturas em cirurgias veterinárias 202**

Josilane Soares da Silva

Willas Matias da Silva

Jefferson Natanael Barbosa

Durval Baraúna Júnior

Francimario Beserra Nesio

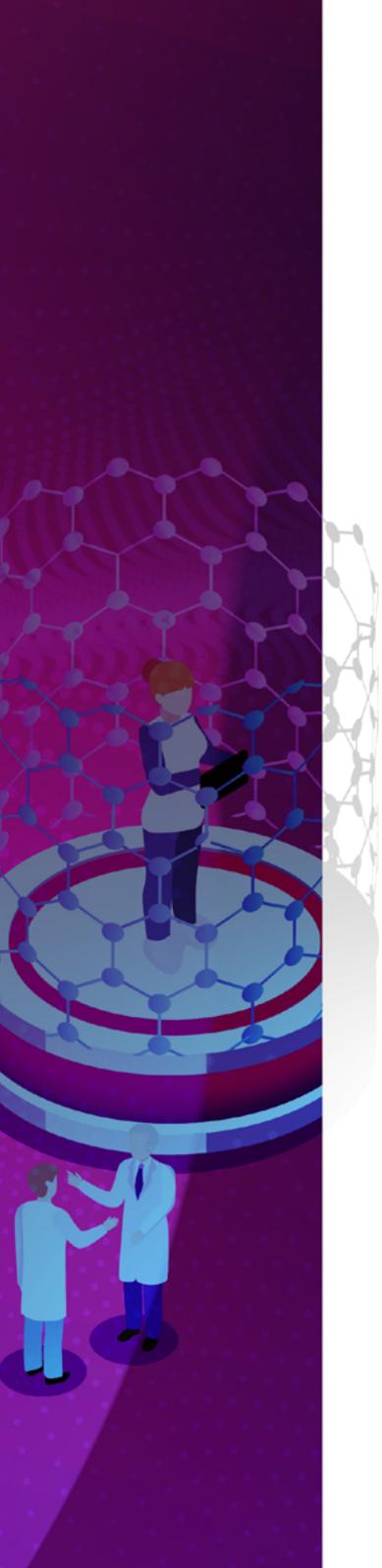
Erlon Rabelo Cordeiro

Alan Christie Da Silva

Luis Iván Negrin

Marcos Antonio da Silva Irmão

Nelson Cárdenas Olivier



Capítulo 11

**Caracterização mecânica e morfológica
da borracha natural vulcanizada produzida
pela tecnologia dos encauchados de vegetais
da Amazônia: um resgate sociocultural 216**

Fernanda Cavalcante de Alencar

Ludimila Rodrigues dos Passos

Maria Karoline Torres dos Santos

Kaio Luan da Silva Fonseca

Longmon dos Anjos Barbosa

Leonardo M. de Lima Leandro

Francisco Samonek

Andréa de Vasconcelos Ferraz

Acácio Figueiredo Neto

Nelson Cárdenas Olivier

Capítulo 12

**Interferência do acúmulo de cargas
nos ensaios eletromecânicos em materiais
poliméricos piezoelétricos 233**

Beatriz Marques Carvalho

Vitor Hugo Uzeloto Fernandes Mingroni

Bruno Henrique de Santana Gois

Pedro Leonardo Silva

André Antunes da Silva

Jéssica Mantelato Bomfim Corrêa

Lucas Kaique Martins Roncaselli

Lucas Michelão Martins

Luiz Carlos da Silva Filho

Roger Clive Hiorns

Clarissa de Almeida Olivati

Deuber Lincon da Silva Agostini



Capítulo 13

Géis e sólidos moleculares

multi-componentes:

princípios e perspectivas tecnológicas 250

Rafael Garcia Candido

João Paulo Silva Spechotto

Eduardo Rezende Triboni

Capítulo 14

Conhecendo a melanina:

um pigmento natural do passado

para o futuro 270

João Vitor Paulin

Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Capítulo 15

Fontes vegetais para obtenção

de biodiesel e suas principais

propriedades físico-químicas 289

Marcos Júnio Alves dos Santos

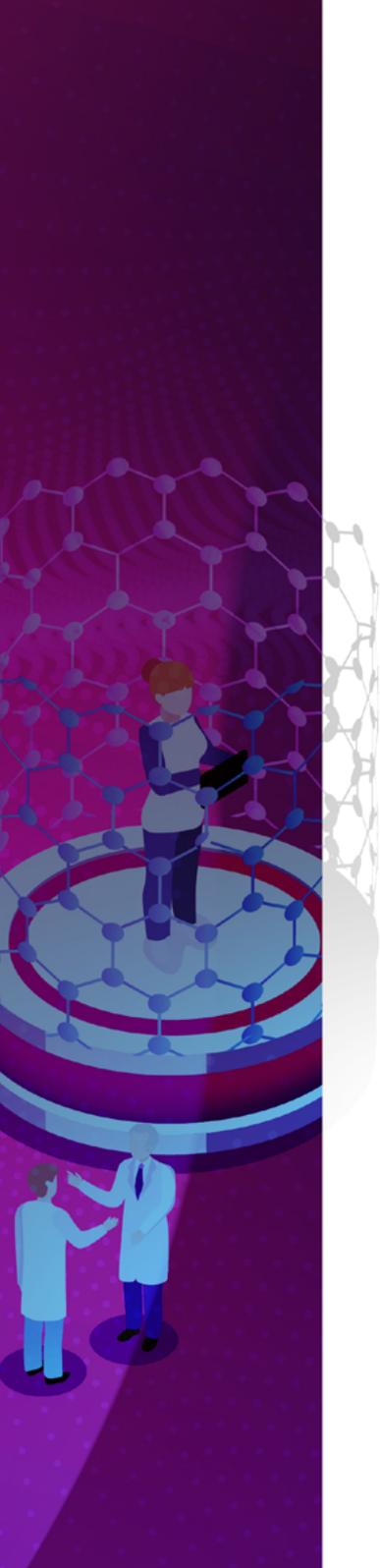
Karla Aparecida Guimarães Gusmão Gomes

Bárbara Gonçalves Rocha

Sobre o organizador 311

Sobre os autores e as autoras 311

Índice remissivo 332



Prefácio

A Engenharia de Materiais está presente nas mais variadas tecnologias modernas, desde a tela de cristal líquido dos celulares até nos revestimentos térmicos de satélites, passando por todas as áreas da economia: petroquímica, biomédica, energia limpa, mineração, construção civil, aeroespacial, etc. É uma ciência fascinante que atrai profissionais de diversas áreas de formação, desde químicos, físicos e engenheiros até médicos e dentistas.

Para contribuir com a disseminação do conhecimento gerado nos principais grupos de pesquisa em materiais do país, este livro reuniu 77 pesquisadores, docentes, graduandos e pós-graduandos dos quatro cantos do Brasil, representando universidades respeitadíssimas, como USP, Unesp, Unicamp, Ufscar, UFC, UFOP, UFPA, UFPB, UFAM, entre outras. Foram escritos 15 capítulos sobre temas atuais e de alto nível, alguns na forma de revisão bibliográfica, introduzindo o tema de forma didática, e outros apresentando resultados originais de pesquisas.

Os três primeiros capítulos tratam da hidroxiapatita, um fosfato de cálcio com várias aplicações médicas devido a sua semelhança com a fase mineral dos ossos. No capítulo 1, apresentamos este biomaterial e os desenvolvimentos recentes da sua dopagem com nanopartículas de prata. No segundo, é dada ênfase na sua aplicação em cimentos ósseos e nas suas fontes naturais de obtenção. No terceiro, são apresentadas suas aplicações no tratamento superficial de implantes dentários.

Os dois capítulos seguintes tratam do processo de sinterização de cerâmicas. No capítulo 4, a técnica de sinterização a frio é defendida como uma alternativa mais econômica e sustentável para a produção de cerâmicas funcionais, como fotoânodos para células solares, ressonadores dielétricos e sensores de gás a base de ZnO. No capítulo

5, são apresentados os efeitos do tempo de queima nas propriedades magnéticas de ferritas cobalto-cobre obtidas por reação de combustão.

O capítulo 6 introduz as perovskitas de haletos, materiais híbridos orgânico-inorgânicos com grande potencial de aplicação em optoeletrônica e células solares fotovoltaicas.

Os dois capítulos seguintes nos fazem refletir sobre a destruição ambiental provocada por indústrias sem políticas sustentáveis, e apresentam soluções para problemas pontuais. No capítulo 7, é discutido o reaproveitamento de resíduos da indústria de fundição de metais para a fabricação de concreto, asfalto e vitrocerâmicas. No 8, é mostrado o processo de avaliação de polietileno reciclado para a produção de filmes soprados por extrusão.

Biopolímeros são tratados nos capítulos 9 e 10. O primeiro apresenta os *scaffolds* tubulares, estruturas poliméricas projetadas para a engenharia tecidual de vasos sanguíneos, traqueia, uretra, etc. O segundo mostra a avaliação de propriedades mecânicas de fios de pesca de poliamida para a aplicação como suturas em cirurgias veterinárias.

O próximo capítulo merece destaque, pois ele mostra como a pesquisa em materiais pode transformar a vida das pessoas de forma muito direta. Ele apresenta a caracterização mecânica e microestrutural que comprova a qualidade da borracha natural vulcanizada produzida nos Encauchados da Amazônia, uma organização social que une a tradição extrativista dos seringueiros nativos do Norte brasileiro com a tecnologia avançada da produção de borracha. Atualmente, essa rede de sustentabilidade tem por volta de 1500 extrativistas e produtores, qualificados profissionalmente para produzir a borracha utilizada na fabricação de compostos, solados e calçados. São colhidas cerca de cinco toneladas de látex por mês, sem derrubar nenhuma árvore.

Seguindo no tema polímeros, o capítulo 12 destaca a importância do aterramento elétrico durante as caracterizações eletromecânicas de polímeros piezoelétricos, de forma a evitar o acúmulo de cargas elétricas e a consequente medição de dados errados durante os ensaios.

O próximo capítulo é deveras complexo. Ele trata dos géis supramoleculares, materiais avançados com uma vasta gama de aplicações, desde veículos de liberação de fármacos, células solares, *scaffolds* de engenharia tecidual e até na recuperação de petróleo em derramamentos. É um tema bastante novo e com um enorme potencial de pesquisa.

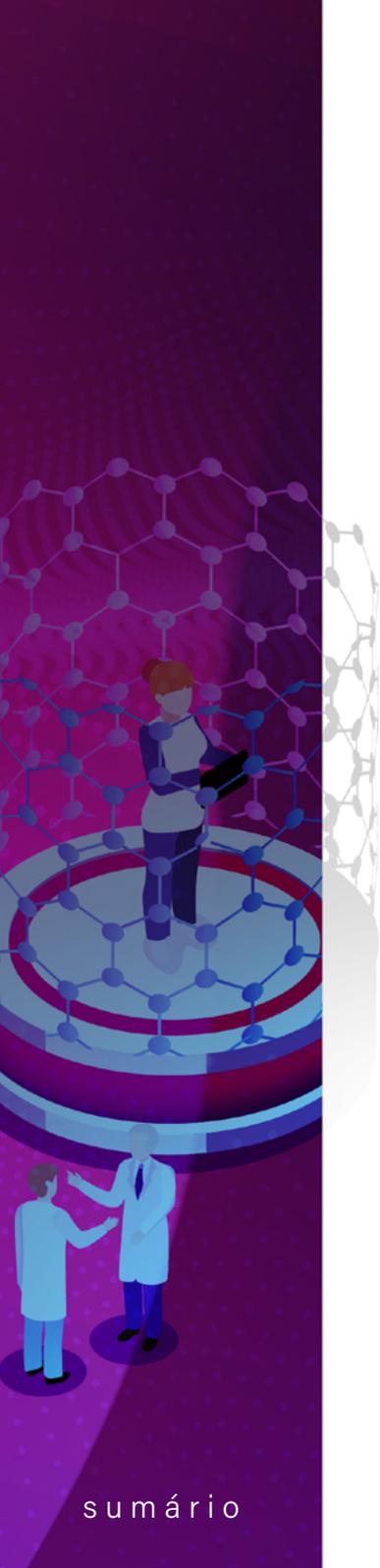
O capítulo 14 aborda a melanina, um pigmento natural dos animais e plantas que vem sendo estudado para uma série de usos nas áreas biomédica, ambiental e eletrônica orgânica.

O último capítulo mostra a importância das ciências dos materiais na caracterização de matérias-primas utilizadas na fabricação de produtos de consumo. No caso, é feita a análise físico-química de diferentes matérias-primas naturais para a produção de biodiesel.

Enfim, para aqueles que ainda não possuem uma carreira consolidada na área, esse livro é uma ótima oportunidade para conhecer diferentes temas e, eventualmente, decidir uma área para se especializar. Para pesquisadores já renomados, é uma chance de sair da zona de conforto e ler um pouco sobre temas que ainda não dominam. Aposto que vários já despertaram a sua curiosidade.

Boa leitura!

Nícolás Lara



1

Nícolas Lara
Maria Inês Basso Bernardi

Hidroxiapatita decorada com nanopartículas de prata



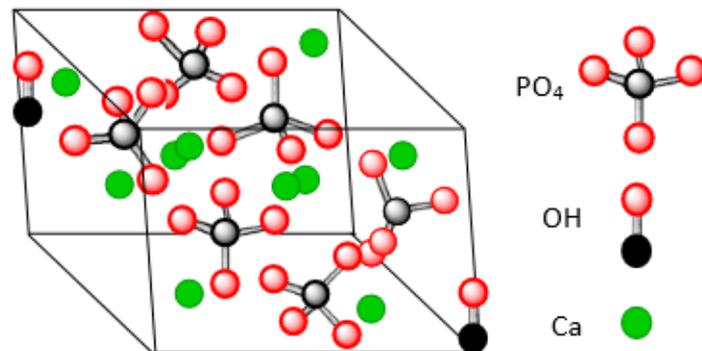
Resumo: A hidroxiapatita é um material biocompatível, bioativo e osteocondutor, com grande potencial de aplicação em reparos ósseos, *scaffolds* para engenharia tecidual e revestimentos bioativos para implantes. No entanto, ela não possui atividade antibacteriana para prevenir infecções na área implantada, que podem levar a danos fisiológicos graves e a necessidade de procedimentos cirúrgicos de revisão. A adição de nanopartículas de prata em biomateriais tem sido feita com o objetivo de prevenir ou reduzir a formação de filme bacteriano, dada a sua excelente ação antimicrobiana. Neste capítulo, são apresentados alguns métodos de síntese de nanopartículas de prata, sua incorporação na hidroxiapatita e a vasta gama de aplicações destes nanocompósitos, que vai desde a área biomédica até a construção civil.

Palavras-chave: ação antibacteriana; biomateriais; engenharia tecidual óssea; implantes ortopédicos; nanopartículas metálicas.

INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é o biomaterial à base de fosfato de cálcio mais promissor para aplicações em engenharia tecidual óssea, devido à sua composição e estrutura (Fig. 1) semelhante à fase mineral dos ossos (HENCH, 1998; VERRET *et al.*, 2005). Suas aplicações médicas incluem revestimentos de implantes ortopédicos (PAI *et al.*, 2020) e biocerâmicas de restauração (ZUBIETA-OTERO *et al.*, 2021) devido à sua biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade. Além da área médica, a HA já encontra aplicação em compósitos de óxido metálico, como catalisador de alta eficiência (VELÁZQUEZ-HERRERA *et al.*, 2020; BEH *et al.*, 2020) e membranas de absorção de metais pesados (OULGUIDOUM, 2021).

Figura 1 – Estrutura cristalina da hidroxiapatita.



Fonte: Rujitanapanich, Kumpapan e Wanjanoi (2014).
Disponível sob licença CC BY-NC-ND 3.0.

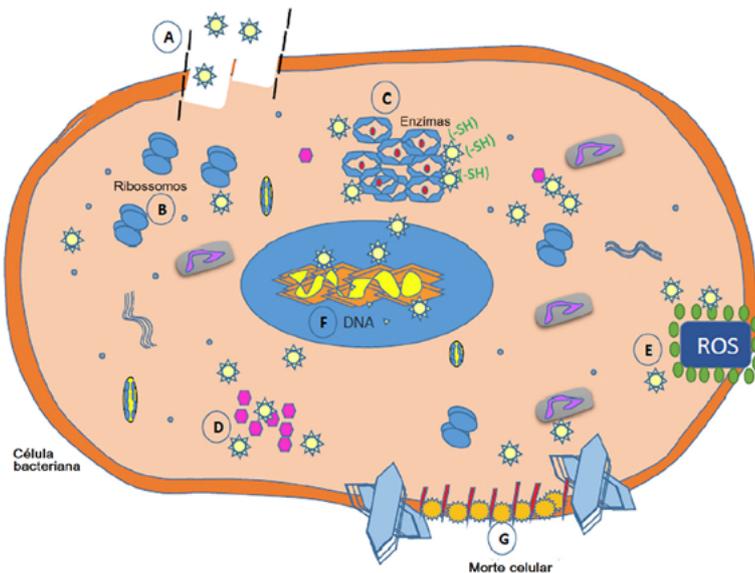
Um grande problema atual na área de implantes são as infecções pós-cirúrgicas decorrentes de biomateriais recém-implantados, uma vez que estes fornecem locais para potencial adesão bacteriana, causando dor intensa, perda de tecido ósseo e eventual necessidade de

cirurgias de revisão (HETRICK; SCHOENFISCH, 2006). A incorporação de nanopartículas metálicas antimicrobianas de cobre, zinco e prata em biomateriais tem tido resultados promissores. A prata tem sido o mais comum devido à sua atividade antibacteriana forte e não-seletiva (MOCANU *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2007; RAMESHBABU *et al.*, 2007). Além disso, sua reatividade é ainda mais eficiente quando utilizada em partículas nanométricas, devido à alta relação superfície-volume, que permite melhor contato com micro-organismos (MEYER *et al.*, 2007; XIU; MA; ALVAREZ, 2011).

AÇÃO ANTIBACTERIANA DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata (AgNP) exibem um efeito antibacteriano de amplo espectro em organismos gram-positivos e gram-negativos e em várias cepas resistentes à fármacos. De acordo com Jones e Hoek (2010), os modos de ação mais comuns são: a captação de íons livres, causando interrupção das moléculas de ATP e impedindo a replicação do DNA; a formação de espécies reativas de oxigênio e; dano direto da membrana celular por íons Ag^+ . As AgNPs causam desnaturação e oxidam a parede celular de organismos gram-negativos, causando aumento da permeabilidade, resultando em lise celular (LARA *et al.*, 2010; SONDI; SALOPEK-SONDI, 2004). Também modificam o perfil de fosfotirosina de peptídeos, o que interrompe a transdução de sinal do organismo, impedindo sua multiplicação (SHRIVASTAVA *et al.*, 2009).

Figura 2 - Mecanismo de ação antimicrobiana das nanopartículas de prata.



Fonte: adaptado com permissão de Shrivastava *et al.* (2009). Copyright 2009 American Chemical Society.

A Figura 2 mostra as etapas do efeito antibacteriano das Ag-NPs: (A) difusão, absorção, acúmulo e dissolução das partículas na célula bacteriana, causando vazamento celular; (B) desnaturação dos ribossomos, inibindo a síntese proteica e a degradação da membrana plasmática; (C) interação enzimática, se ligando ao grupo tiol (-SH) nas enzimas respiratórias e as desativando; (D) interrupção da cadeia de transferência de elétrons, afetando as vias de sinalização; (E) dano mitocondrial, induzindo espécies de oxigênio reativo (ROS) que oxidam proteínas; (F) ligação ao DNA, impedindo sua replicação e multiplicação, causando apoptose; (G) formação de depressões e perfurações na membrana celular, levando à liberação de organelas e à morte celular (SHRIVASTAVA *et al.*, 2009).

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Um dos métodos de produção de AgNPs envolve uma solução de nitrato de prata (AgNO_3), que é adicionada a uma solução de quitosana dissolvida em ácido acético a 1%, sob agitação à temperatura ambiente. Após 15 minutos, a mistura é transferida para uma cubeta e deixada em repouso para redução em banho-maria, entre 45 e 95 °C, por 6 a 12 horas (WEI; QIAN, 2008).

Outra rota (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2022) utiliza o extrato da planta *Plumbago indica* para a síntese verde, devido ao seu alto teor de fenólicos (SINGH *et al.*, 2018). Sua parte aérea é removida, seca ao sol e pulverizada por moagem mecânica. O pó é suspenso em água bidestilada, agitado durante 2 h e filtrado em papel filtro Whatman nº 1. O extrato é misturado com solução aquosa de AgNO_3 , seguido de redução assistida por micro-ondas (FATIMAH *et al.*, 2018; GARIBO *et al.*, 2020).

Ácido oleico também pode ser utilizado como estabilizador e hidrato de hidrazina como agente redutor do nitrato de prata (ZHOU *et al.*, 2020). O processo se inicia dissolvendo AgNO_3 em água destilada. Enquanto isso, ácido oleico e hidrato de hidrazina são adicionados à água destilada em outro frasco. As duas soluções são misturadas com um agitador magnético por 4 h à temperatura ambiente. A morfologia das nanopartículas obtidas é esférica, com diâmetros variando de 1 a 16 nm,

INCORPORAÇÃO DA PRATA NA HIDROXIAPATITA

A dopagem da HA com AgNPs pode ser feita por co-precipitação (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2022). A mistura é feita a partir de CaO com razão atômica de $\text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Ca})$ de 0,2, dissolvida em água bidestilada e

continuamente agitada à temperatura ambiente. Dihidrogenofosfato de amônio ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) é adicionado à solução até que a razão atômica de $(\text{Ca} + \text{Ag})/\text{P}$ seja 1,67. Após ser mantida à $150\text{ }^\circ\text{C}$ por uma noite, a pasta é seca a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (ZHOU *et al.*, 2015; CIOBANU *et al.*, 2013).

Já pelo método de biorredução verde, é utilizada uma solução aquosa de AgNO_3 como precursora. Inicialmente, pó de HA é suspenso em solução de AgNO_3 e agitado magneticamente por 5 minutos. Em seguida, extrato da folha de curry (*Murraya koenigii*) é adicionado gota-a-gota à suspensão e deixado agitar durante a noite. Após a conclusão da reação, os produtos resultantes são coletados por centrifugação, filtração e finalmente secos à temperatura ambiente (BEE *et al.*, 2022).

APLICAÇÕES

Filmes antibacterianos para implantes metálicos

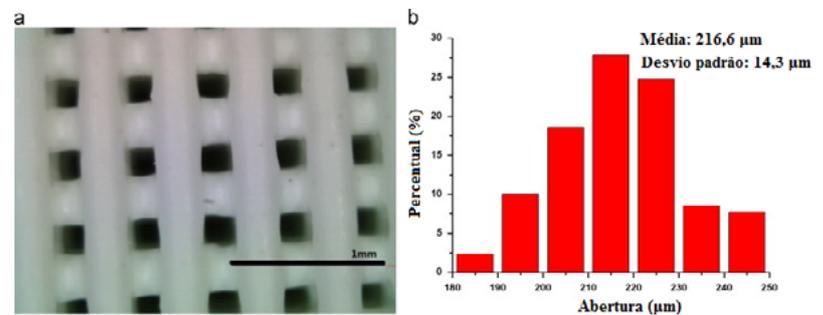
Filmes de HA dopada com AgNPs podem ser obtidos usando um filme de biovidro ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$) como sacrifício em fluido corporal simulado (SBF) (TIAN *et al.*, 2016). Depois de embeber o biovidro em SBF por 12 h sob condições hidrotermais, nanobastões de HA alongados de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e 40-80 nm de diâmetro são formados. Os nanobastões monocristalinos são orientados perpendicularmente às superfícies e compactados em camadas uniformes (CHEN *et al.*, 2014). Quando o tempo de reação hidrotérmica aumenta para 24 h, a HA consiste em cristais densos em forma de blocos de superfície lisa de 80-400 nm de largura, sobrepostos camada por camada. Nanopartículas de prata são então depositadas na HA por reação espelho (PARAKHONSKIY *et al.*, 2014).

Estes filmes mostram excelente atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* devido aos efeitos bactericidas das AgNPs, exibindo melhor biocompatibilidade, proliferação celular, fixação e osteoindutividade do que a liga Ti-6Al-4V não revestida (TIAN *et al.*, 2016).

SCAFFOLDS PARA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA

Scaffolds de HA com tamanho de poros controláveis foram fabricados por Zhou *et al.* (2015) usando um sistema de extrusão com micro-seringas. Os *scaffolds* sinterizados são então imersos em hidrossol de reação de Ag para a dopagem. Eles exibiram uma boa atividade contra *Escherichia coli*, podendo prevenir infecções bacterianas associadas à restauração óssea.

Figura 3 – (a) Macromorfologia e (b) distribuição de tamanho dos poros no *scaffold*.



Fonte: adaptado com permissão de Zhou *et al.* (2015).
Copyright 2016 Elsevier Ltd. and Techna Group S.r.l.

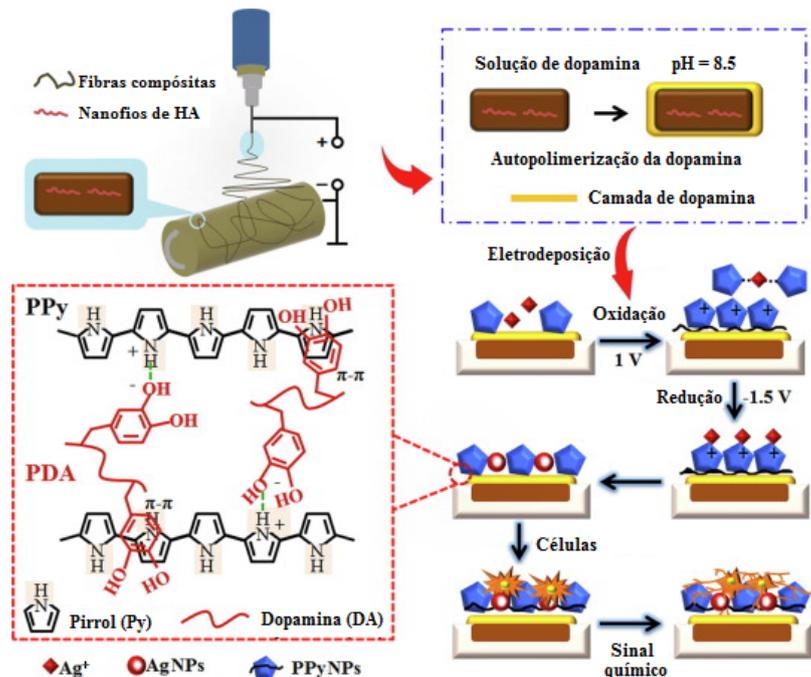
NANOFIBRAS PARA RESINAS DENTÁRIAS

Ai *et al.* (2017) desenvolveram uma carga nanofibrosa de HA-AgNP para a preparação de uma resina antibacteriana de alto desempenho. Nanofios de HA foram produzidos via técnica hidrotérmica, seguida de modificação por dopamina, carregamento com AgNPs e mistura à resina de metacrilato de bisfenol A-Glicidilo (Bis-GMA) e di-metacrilato de etilenoglicol (TEGDMA) para obter compósitos curados. As resinas têm alta atividade antibacteriana e nenhuma citotoxicidade significativa em baixos teores de prata.

NANOFIBRAS OSTEOINDUTIVAS PARA REPAROS ÓSSEOS

Liu *et al.* (2020) autopolimerizaram dopamina (DA) na superfície de fibras compósitas de nanofios de HA e poli(ácido lático) (PLA) para formar uma membrana adesiva de poli(dopamina) (PDA) e Ag-NPs. A camada de revestimento foi construída sobre ela por coordenação e quelação de Ag^+ , acionada eletroquimicamente através de mediação por poli(pirrol) (PPy). As nanopartículas foram distribuídas uniformemente nas fibras compósitas PLLA/HA/PDA/PPy/Ag (Fig. 4). As fibras apresentaram boa estabilidade fisiológica e 100% de taxa antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Além disso, promoveram nucleação e crescimento de apatita na superfície e boa citocompatibilidade com osteoblastos, indicando capacidade de induzir diferenciação osteogênica.

Figura 4 - Síntese de fibras osteoindutoras compósitas PLLA/HA/PDA/PPy/Ag.



Fonte: adaptado de Liu *et al.* (2020).
Disponível sob licença CC BY-NC-ND 4.0.

CATÁLISE

Não é só na área biomédica que os compósitos HA-AgNP encontram aplicações. Hoang *et al.* (2020) imobilizaram nanopartículas de prata de forma altamente dispersa na superfície de HA sólida, por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da superfície e grupos carboxilato de íons citrato, permitindo uma função catalítica

efetiva na redução de 4-nitrofenol por borohidreto de sódio (NaBH_4). A capacidade catalítica dos materiais aumentou com o teor de prata e a diminuição do tamanho das partículas.

O mecanismo proposto para esta redução catalítica é o seguinte: inicialmente, BH_4^- transfere hidretos para a superfície da prata. Enquanto isso, os íons 4-nitrofenolato são adsorvidos na superfície das AgNPs. Os elétrons gerados a partir dos hidretos são transferidos para os íons 4-nitrofenolato através das partículas. Os íons 4-nitrofenolato recebem elétrons e se transformam passo-a-passo em 4-nitrosofenol, 4-hidroxiaminofenol, imina 1,4-benzoquinona e são finalmente reduzidos a 4-aminofenol. Ao final do processo, ocorre a dessorção dos íons 4-nitrofenolato e a regeneração superficial das AgNPs, resultando em uma superfície livre para o próximo ciclo (HOANG *et al.*, 2020; BOA-TENG; BRAJTER-TOTH, 2012).

AUTORREPARO DE TRINCAS EM PASTAS CIMENTÍCIAS

Simsek (2022) obteve pastas cimentícias com propriedades de autorreparo de trincas estreitas ao misturar nanocompósitos HA-AgNP em cimentos pozolânicos. A eficiência de recuperação das microfissuras foi de até 62 %, enquanto que com a adição somente de HA foi de apenas 25 %.

Esta propriedade cicatrizante está associada às ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas com grupos de íons PO_4^{3-} e OH^- carregados negativamente e ao desenvolvimento de portlandita, formada pela reação entre íons Ca^{2+} e OH^- . As nanopartículas preenchem lacunas com suas propriedades de tamanho nano e interações metal-ligante. As cargas que formam interações de íons metálicos com produtos

hidratados são uma das propriedades mais eficazes no mecanismo de autorreparo (ZHAI; NARKAR; AHN, 2020). As AgNPs em pastas de cimento migram para as fissuras, formando interações metal-íon e Ag-O, melhorando consideravelmente a capacidade cicatrizante. Além disso, formam uma barreira física entre os produtos hidratados, melhorando as propriedades mecânicas e a durabilidade das pastas (SIMSEK, 2022; ZHAI; NARKAR; AHN, 2020).

CONCLUSÃO

Este capítulo mostrou que a dopagem da hidroxiapatita com nanopartículas de prata é um processo muito simples para criar um material altamente versátil, com aplicações que vão desde filmes antibacterianos para implantes até a regeneração de trincas em pastas cimentícias. A incorporação de partículas de outros metais ou nanomateriais de carbono na HA-AgNP e a formação de compósitos com polímeros naturais, como celulose, fibroína de seda, quitosana, amido e alginato são temas que têm muito potencial de estudo, tanto para as aplicações médicas quanto para as catalíticas.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos nº 2013/07296-2 e 2018/07517-2), CNPq-Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo nº 405033/2018), PRONEX/FINEP e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

REFERÊNCIAS

Al, M. *et al.* Composite resin reinforced with silver nanoparticles–laden hydroxyapatite nanowires for dental application. **Dental Materials**, v. 33, n. 1, p. 12–22, jan. 2017.

BEE, S.-L. *et al.* Green biosynthesis of hydroxyapatite-silver nanoparticle nanocomposite using aqueous Indian curry leaf (*Murraya koengii*) extract and its biological properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 277, p. 125455, fev. 2022.

BEH, C. Y. *et al.* Morphological and optical properties of porous hydroxyapatite/cornstarch (HAp/Cs) composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 14267–14282, nov. 2020.

BOATENG, A.; BRAJTER-TOTH, A. Nanomolar detection of p-nitrophenol via in situ generation of p-aminophenol at nanostructured microelectrodes. **The Analyst**, v. 137, n. 19, p. 4531, 2012.

CHEN, W. *et al.* Antibacterial and osteogenic properties of silver-containing hydroxyapatite coatings produced using a sol gel process. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 82A, n. 4, p. 899–906, 15 set. 2007.

CHEN, W. *et al.* Magnetic hydroxyapatite coatings with oriented nanorod arrays: hydrothermal synthesis, structure and biocompatibility. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 12, p. 1653, 2014.

CIOBANU, C. S. *et al.* Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles. **BioMed Research International**, v. 2013, p. 916218, 2013.

FATIMAH, I. *et al.* Microwave-synthesized hydroxyapatite from paddy field snail (*Pila ampullacea*) shell for adsorption of bichromate ion. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 6, p. 462–471, nov. 2018.

GARIBO, D. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using *Lysiloma acapulcensis* exhibit high-antimicrobial activity. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 12805, 30 jul. 2020.

HENCH, L. L. **Bioceramics**. *Journal of the American Ceramics Society*, v. 81, p. 1705-1728, 1998.

HETRICK, E. M.; SCHOENFISCH, M. H. Reducing implant-related infections: active release strategies. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 9, p. 780, 2006.

HOANG, T. T. T. L.; INSIN, N.; SUKPIROM, N. Catalytic activity of silver nanoparticles anchored on layered double hydroxides and hydroxyapatite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 121, p. 108199, nov. 2020.

LARA, H. H. *et al.* PVP-coated silver nanoparticles block the transmission of cell-free and cell-associated HIV-1 in human cervical culture. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 8, n. 1, p. 15, 2010.

LIU, F. *et al.* Hydroxyapatite/silver electrospun fibers for anti-infection and osteoinduction. **Journal of Advanced Research**, v. 21, p. 91–102, jan. 2020.

MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 5, p. 1531–1551, 23 mar. 2010.

MEYER, J. N. *et al.* Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. **Aquatic Toxicology**, v. 100, n. 2, p. 140–150, out. 2010.

MOCANU, A. *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial effects of composites based on multi-substituted hydroxyapatite and silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 298, p. 225–235, abr. 2014.

OULGUIDOUM, A. *et al.* Mesoporous nanocrystalline sulfonated hydroxyapatites enhance heavy metal removal and antimicrobial activity. **Separation and Purification Technology**, v. 255, p. 117777, jan. 2021.

PAI, S. *et al.* A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101574, dez. 2020.

PARAKHONSKIY, B. V. *et al.* Size controlled hydroxyapatite and calcium carbonate particles: Synthesis and their application as templates for SERS platform. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 118, p. 243–248, jun. 2014.

RAMESHBABU, N. *et al.* Antibacterial nanosized silver substituted hydroxyapatite: Synthesis and characterization. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 80A, n. 3, p. 581–591, 1 mar. 2007.

RUJITANAPANICH, S.; KUMPAPAN, P.; WANJANOI, P. Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. **Energy Procedia**, v. 56, p. 112–117, 2014.

SHRIVASTAVA, S. *et al.* Characterization of Antiplatelet Properties of Silver Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 3, n. 6, p. 1357–1364, 4 maio 2009.

ŞİMŞEK, B. Investigation of self-healing ability of hydroxyapatite blended cement paste modified with graphene oxide and silver nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 320, p. 126250, fev. 2022.

SINGH, K. *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles using *Plumbago auriculata* leaf and calyx extracts and evaluation of their antimicrobial activities. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 3, p. 035004, 9 ago. 2018.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 177–182, jul. 2004.

TIAN, B. *et al.* Fabrication of silver nanoparticle-doped hydroxyapatite coatings with oriented block arrays for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 61, p. 345–359, ago. 2016.

VELÁZQUEZ-HERRERA, F. D. *et al.* Towards highly efficient hydroxalcite/hydroxyapatite composites as novel catalysts involved in eco-synthesis of chromene derivatives. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105833, nov. 2020.

VIJAYARAGHAVAN, P. *et al.* Preparation and antibacterial application of hydroxyapatite doped Silver nanoparticles derived from chicken bone. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 2, p. 101749, fev. 2022.

WEI, D.; QIAN, W. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 62, n. 1, p. 136–142, mar. 2008.

XIU, Z.-M.; MA, J.; ALVAREZ, P. J. J. Differential Effect of Common Ligands and Molecular Oxygen on Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles versus Silver Ions. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 20, p. 9003–9008, 27 set. 2011.

ZAKHAROV, N. A. *et al.* Calcium Hydroxyapatite for Medical Applications. **Inorganic Materials**, v. 40, n. 6, p. 641–648, jun. 2004.

ZHAI, L.; NARKAR, A.; AHN, K. Self-healing polymers with nanomaterials and nanostructures. **Nano Today**, v. 30, p. 100826, fev. 2020.

ZHOU, K. *et al.* Preparation and characterization of nanosilver-doped porous hydroxyapatite scaffolds. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1671–1676, jan. 2015.

ZHOU, Q. *et al.* Synthesis and characterization of silver nanoparticles-doped hydroxyapatite/alginate microparticles with promising cytocompatibility and antibacterial properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, p. 124081, jan. 2020.

ZUBIETA-OTERO, L. F. *et al.* Comparative study of physicochemical properties of bio-hydroxyapatite with commercial samples. **Materials Chemistry and Physics**, v. 259, p. 124201, fev. 2021.

2

Mateus Oliveira de Amorim
Mayara Rhasna da Silva Dionizio
José Carlos Calado Sales Júnior
Yurimiler Leyet Ruiz
Adolfo José da Mota
Jean Carlos Silva Andrade

Cimentos ósseos bioabsorvíveis para implantes à base de hidroxiapatita proveniente de fontes naturais



Resumo: Dentre os fosfatos de cálcio utilizados para a produção de cimentos para a correção de defeitos ósseos, a hidroxiapatita (HA) tem se destacado devido à sua biocompatibilidade e osteocondutividade. Este capítulo faz uma revisão dos últimos 14 anos (2008-2021), sobre as fontes animais e marinhas de HA, suas propriedades, aplicações e pesquisas mais recentes, destacando a importância da preservação ambiental para a obtenção deste material tão importante para a área biomédica.

Palavras-chave: hidroxiapatita; biomateriais; substitutos ósseos; cimentos; implantes ortopédicos.

INTRODUÇÃO

A relevância do desenvolvimento de materiais para aplicações nas áreas de biologia e medicina é proveniente do desgaste natural do corpo, seja na medicina humana ou na veterinária. Sendo assim, o desenvolvimento de técnicas e materiais de substituição torna-se cada vez mais relevante. Fatores como o aumento da expectativa de vida, o cotidiano agitado, doenças associadas, dentre outros, expõem partes do corpo ao uso constante ou a um desgaste acentuado, levando à perda da eficiência das articulações, tendões e ossos (SPELTA, 2018).

O desenvolvimento de materiais que apresentam como propósito a restauração das funções estruturais e teciduais de partes do corpo humano são nomeados como biomateriais, já que são estudados para fins de reconstrução anatômica. Os biomateriais são substâncias de origem natural ou sintética, aplicados na substituição ou restauração de tecidos, de modo permanente ou temporária, que viabilizam a recuperação do sistema biológico afetado por acidentes, problemas oriundos de patologias ou associados ao desgaste físico (VIANA, 2015).

Os biomateriais devem possuir como principais propriedades a biocompatibilidade e a biofuncionalidade, que irão permitir a recuperação dos tecidos biológicos (VIANA, 2015). A primeira, relacionada ao aceite do implante e a interação entre o tecido ósseo e o biomaterial, e a segunda relacionada com a capacidade do biomaterial desempenhar as funções que permitem ao implante ter o desempenho desejado. Além disso, podem ser classificados quimicamente em metais, cerâmicas, polímeros e compósitos (Tab. 1) e, com base na resposta biológica, em biotoleráveis, bioinertes, bioativos e absorvíveis, com as seguintes definições (ALMEIDA, 2018):

- **Biotoleráveis:** o organismo apresenta tolerância com o material implantado e geralmente são isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de uma camada de tecido fibroso, que influencia na tolerabilidade dos tecidos no material. São incluídos nessa classificação a maioria dos metais e polímeros sintéticos;

- **Bioinertes:** também são tolerados, mas não há a formação de tecido fibroso. Os principais exemplos com esta resposta biológica são a alumina, a zircônia, o titânio e suas ligas;
- **Bioativos:** compreende materiais que apresentam a ocorrência de ligações de natureza química entre o material e o tecido ósseo, sem a formação de uma camada intermediária (osteointegração). Esta resposta é favorecida pela similaridade química do material com a fase mineral dos ossos e os principais exemplos são os vidros e vitrocerâmicas baseadas em fosfatos de cálcio e hidroxiapatita;
- **Absorvíveis:** esta resposta compreende a degradação, solubilização ou fagocitose do material implantado pelo organismo após certo período de tempo em contato com os tecidos biológicos. Os principais exemplos são o β -fosfato tricálcico e o poli(ácido lático).

Tabela 1 - Aplicações, vantagens e desvantagens dos tipos de biomateriais.

Biomateriais	Vantagens	Desvantagens
Polímeros	Alta força de tensão, resistência ao desgaste e energia de deformação.	Baixa resistência mecânica e degradação dependente do tempo.
Metais e ligas	Boa compatibilidade, resistência à corrosão, inércia.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles.
Cerâmicas e vidros	Biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão e resistência à compressão.	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.
Compositos	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta força de tensão.	Material de fabricação incompatível.

Fonte: Almeida, 2018.

CIMENTOS ÓSSEOS À BASE DE FOSFATOS DE CÁLCIO

As cerâmicas de fosfato de cálcio, por apresentarem similaridade química e estrutural com a apatita biológica, são aplicadas como biomateriais devido às propriedades de biocompatibilidade e bioatividade. São constituídas de sais de ácido fosfórico ou ortofosfórico e são obtidas por precipitação de soluções contendo íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} sob condições alcalinas ou ácidas. A razão entre os átomos de Ca e P varia de 0,5 a 2,0 e é uma forma difundida para sua classificação. Entre os mais conhecidos estão a Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e o Fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) nas formas polimórficas α e β (PIRES, 2015).

A Tabela 2 apresenta os tipos de fosfatos com mais significância e interesse biológico. Deve-se destacar que os com íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} são geralmente os que constituem os com maior interesse biológico, devido a ocorrerem na fase mineral de ossos e dentes.

Tabela 2 - Tipos de fosfatos de cálcio, suas fórmulas químicas e razões Ca/P.

Fosfato de Cálcio	Fórmula química	Razão Ca/P
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,50
Fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Mono hidrogênio fosfato de cálcio	CaHPO_4	1,00
Pirofosfato de cálcio	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Pirofosfato de cálcio di-hidratado	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00

Fosfato heptacálcico	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono hidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50
Metafosfato de cálcio	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,50

Fonte: Eliaz, 2017 e Spelta, 2018.

O cimento é um material que une dois materiais. Neste contexto, o cimento ósseo segue o mesmo princípio, de modo a corrigir defeitos ósseos. Além disso, o biomaterial utilizado como matéria-prima para este cimento deve contribuir para que o desempenho mecânico apresente flexibilidade no local fraturado e sirva de suporte ao corpo (MOTAMENI, 2021).

Os cimentos com base na composição Ca/P são estudados desde a década de 1970 e são excelentes materiais para uso na remodelação e reconstrução de defeitos ósseos. Além disso, a capacidade de regeneração resulta em um novo osso pela atividade celular dos osteoblastos, que são responsáveis pelo crescimento do tecido na superfície do implante (CORREA, 2015).

Os primeiros implantes envolvendo fosfatos compreendiam a hidroxiapatita (HA). A HA é um fosfato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) compreendendo 95% da fase mineral dos ossos e dentes, sendo assim o componente majoritário (SILVA, 2009). Os Cimentos de Fosfatos de Cálcio (CFCs) são constituídos, geralmente, de um pó como fase sólida (sal) e uma fase líquida (água ou solução aquosa) (BOEHM, 2018). Quando ocorre a mistura destas fases, há a formação de uma pasta que endurece à temperatura ambiente ou corporal (PIRES, 2015), ocorrendo a cura pelo intercruzamento dos cristais dos sais precipitados. Dependendo do pH do sistema, há a formação da fase apatita (SILVA, 2009; BOEHM, 2018).

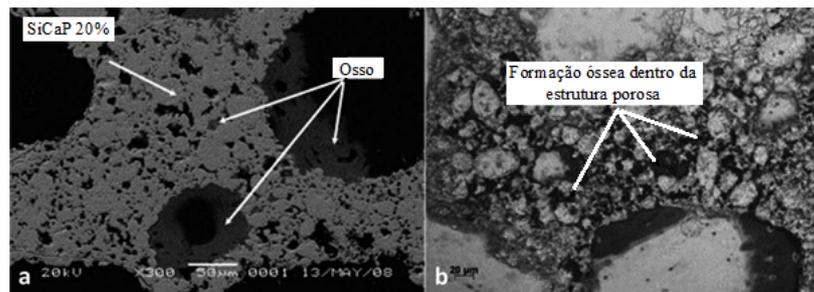
A biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade fazem com que o implante colocado no sítio ósseo não induza resposta

imunológica e se ligue diretamente ao tecido, o que permite o crescimento do osso em sua superfície (SILVA, 2009). A vantagem da confecção dos biocimentos à base de fosfatos é a possibilidade de obter uma pasta auto-curável, não havendo a necessidade de formas pré-fabricáveis ou granulares, sendo capaz de preencher geometrias complexas (BOEHM, 2018).

A reabsorção ou substituição dos cimentos pelo tecido ósseo é resultado da atividade osteoclástica, já que com a ocorrência da substituição, o material implantado não é um substituto permanente. Contudo, a estrutura macroporosa não resiste a tensões mecânicas severas, por isso a recorrência da aplicação destes materiais em casos de preenchimentos em defeitos ósseos, onde há uma estabilidade mecânica primária e um contato fixo com o osso receptor (SILVA, 2009).

A Figura 1 apresenta a importância da atividade osteoclástica e da microporosidade de um cimento à base de fosfato de cálcio com silício, no qual há a contribuição na formação óssea e na excelente osteoindutividade resultante de poros internos, contribuindo para o maior contato superficial, sendo, possivelmente, o motivo para o processo de adsorção de proteínas e troca iônica para a formação da apatita semelhante ao osso natural por dissolução e reabsorção (LU, 2018). A Tabela 3 apresenta as propriedades de cimentos ósseos à base de fosfatos de cálcio (GRAÇA, 2020).

**Figura 1 - Micrografia mostrando a formação óssea com:
a) SiCaP 20%; b) SiCaP 30%.**



Fonte: adaptado de Lu, 2018. Disponível sob licença CC BY 3.0.

Tabela 3 - Propriedades de cimentos ósseos à base de fosfatos de cálcio.

Tipo de material	Cerâmico
Fase líquida	Solução aquosa ou água
Componente em pó	Pós de fosfatos de cálcio
Mecanismo de reação	Dissolução e precipitação
Produtos de reação	Fosfatos de cálcio (HA, TCP)
Estabilidade	Reabsorvível (reabsorção com taxa baixa ou elevada dependendo da composição e microestrutura)
Bioatividade	Bioativa
Aplicações	Regenerações ósseas; aplicações sem requerimento de carregamento

Fonte: Graça, 2020.

HIDROXIAPATITA

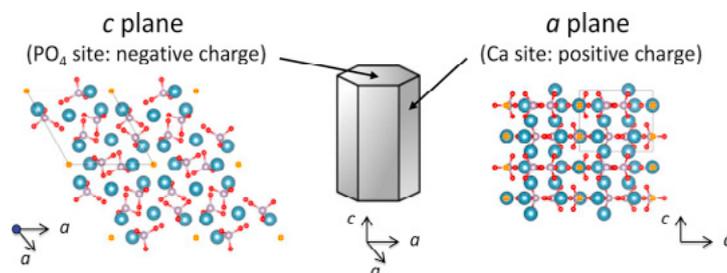
A HA é o componente mineral básico de tecidos duros no corpo humano (tecido ósseo e esmalte dentário) e apresenta uma gama de aplicações no campo de adsorventes para conversão de metanol, no tratamento de resíduos tóxicos, como material catalítico e, principalmente, como biocerâmica para fins médicos e odontológicos (ZILM, 2018).

Os 44 átomos da HA contidos na célula unitária se distribuem em um sistema cristalino hexagonal (Fig. 2) com grupo espacial $P6_3/m$ e parâmetros de rede $a = b = 9,423 \text{ \AA}$ e $c = 6,875 \text{ \AA}$ (RIAZ, 2018). A razão molar Ca/P é de 1,67 e pode haver variações neste valor devido à presença de outras fases de fosfatos de cálcio (Tab. 2), ou devido a substituições iônicas na estrutura cristalina. Devido à complexidade da estrutura, as substituições iônicas podem ser de natureza isomórfica aniônica ou catiônica. A HA pura em escala macroscópica não

ocorre naturalmente, porque a apatita biológica contém impurezas e, com isso, não é estequiométrica. A principal impureza encontrada é o grupo carbonato (CO_3^{2-}) e impurezas com traços dos íons Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , F^- , entre outros (ORTIZ, 2016).

A primeira aplicação da HA na ciência regenerativa foi em enxertos, não ocorrendo reação com os tecidos adjacentes. Após isso, houve maior atenção nas propriedades reativas deste material, no qual as aplicações envolviam a HA como um condutor para o crescimento ósseo interno (BONADIO, 2017; KATTIMANI, 2016). Em pesquisas mais recentes, com o advento da nanotecnologia e tecnologia de produção, houve uma expansão na visão de sua aplicabilidade na ciência regenerativa.

Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal da Hidroxiapatita estequiométrica.



Legenda: o plano a é o sítio Ca (carga positiva) e o plano c é o sítio PO_4^{3-} (carga negativa). As esferas azuis, brancas, vermelhas e amarelas são Ca, P, O e OH, respectivamente. Fonte: Okada, 2015. Disponível sob licença [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

A HA é um material essencial e bastante utilizado na regeneração do tecido ósseo pois, devido a sua similaridade com a fase mineral (WEI, 2019), há o estabelecimento de ligações químicas, sendo a ligação dipolo a mais característica, promovendo a adsorção de moléculas de H_2O , de proteínas e colágeno, resultando na regeneração tecidual (RAMOS, 2015).

Diferentes formas da HA são utilizadas e sua atuação na regeneração óssea ocorre por condução ou agindo como um *scaffold* (suporte) (ANDRADE, 2013), atuando como meio para a proliferação de osteoblastos, fibroblastos e outras células ósseas, contribuindo para o preenchimento de defeitos. Porém, com o desenvolvimento da tecnologia e dos métodos de síntese, estudos vêm apontando também a propriedade osteoindutiva. Neste caso, há o destaque para a apatita de cálcio nanoestruturada. A escala nano desse material possibilita a anexação de moléculas biológicas e, com isso, a simulação da estrutura básica do tecido (KATTIMANI, 2016; RAMOS, 2015).

De modo geral, há o avanço nas pesquisas para que o material seja capaz de atuar de forma ativa no processo de recuperação em nível celular, o que é denominado como biomimética (PIRES, 2015). O material implantado contendo a fase HA não apresenta resposta adversa no local (nenhuma toxicidade), isto se deve à HA conter íons de cálcio e fósforo. A presença desses íons específicos conduz a ligação do tecido vivo por meio de uma camada de apatita carbonatada deficiente em cálcio na interface osso-implante. Outro ponto importante é a HA suportar o processo de adesão, crescimento e diferenciação das células osteoblásticas e, com isso, o tecido ósseo novo é depositado conforme há a substituição gradual pelo osso vivo adjacente (KATTIMANI, 2016).

A osteocondução é uma propriedade observada em implantes à base de HA, contudo, as pesquisas nas últimas décadas apontaram também a propriedade de osteoindutividade (KATTIMANI, 2016; CHENG, 2010; HABIBOVIC, 2008; LEGEROS, 2008; YUAN, 2010). O mecanismo de indução óssea por um material sintético ainda não está claro, mas fatores como microporosidade, área superficial, geometria e a topografia são relevantes e precisam ser explorados. Contudo, estudos envolvendo a obtenção de HA de fontes naturais para este fim ainda estão em desenvolvimento para resultados mais conclusivos e eficientes.

MATÉRIAS-PRIMAS BIOGÊNICAS PRECURSORAS DE HIDROXIAPATITA

Há pesquisas englobando a obtenção de HA natural e demais fosfatos de cálcio por meio do tratamento térmico de ossos de animais e escamas de peixe como uma rota alternativa e barata (RABIEE, 2019). Estas rotas têm como base a aplicação desses resíduos como matérias-primas na produção de compostos com valor agregado.

O tratamento térmico de ossos e escamas de peixes é um procedimento que tem como produto final a fase única de HA ou bifásica (HA - fosfato tricálcico) (RABIEE, 2019). O produto apresenta estrutura porosa, permitindo o rápido crescimento ósseo e apresenta excelentes propriedades biocompatíveis e osteocondutoras, como resultado das células não apresentarem toxicidade e nem geração de tecido fibroso ao redor da área de cicatrização quando aplicado em implantes.

Dentre outros exemplos de fontes biogênicas, podem ser citadas ossos de origem animal (bovino, frango, crocodilo, ovelha e porco) e, dentre as fontes marinhas, destacam-se corais, conchas de moluscos, conchas de ostras, espinhos de ouriço-do-mar, dentre outros (TERZIOGLU, 2018).

Rabiee *et al.* (2019) desenvolveram um cimento de fosfato de cálcio a partir de ossos de peixes, através do processo de calcinação, mesmo procedimento térmico adotado por Deng *et al.* (2021). A fase sólida do cimento foi fabricada pela mistura de 50% em peso de Fosfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 50% de Fosfato de Cálcio natural. Já a fase líquida, composta por 2%p de quitosana, foi dissolvida em solução de ácido acético (2% vol.). A solução foi agitada à temperatura ambiente por 4 horas para obter uma solução perfeitamente transparente. Com isso, ambas as fases foram misturadas de modo a formar uma pasta homogênea, colocadas em moldes de Teflon (12 mm de altura e 6 mm de diâmetro) e armazenadas em temperatura ambiente por 48 horas. O produto final foi um cimento à base de fosfato de cálcio natural com quitosana.



ESCAMAS DE PIRARUCU (*ARAPAIMA GIGAS*)

O pirarucu é um peixe de água doce encontrado na Bacia Amazônica, podendo atingir o comprimento de 2 a 2,5 m e uma massa superior a 150 kg em habitat natural (CAVALCANTE, 2019). Suas escamas resistem ao ataque de peixes, como as piranhas, devido à sua força e dureza, atuando como uma armadura natural. São constituídas de uma superfície externa dura e mineralizada que envolve uma parte interna composta por fibrilas de colágeno alinhadas em lamelas (ZIMMERMANN, 2013).

Segundo Cavalcante (2019), os estudos mais recentes envolvendo a espécie envolve a sua nutrição e criação, processamento pesqueiro e avaliações de sua composição, estrutura e propriedades mecânicas das escamas. Bezerra (2019), por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), obteve resultados que comprovam a presença de colágeno e hidroxiapatita nas escamas que, *in natura*, apresentam baixa cristalinidade (BEZERRA, 2019) Devido a isso, há a necessidade de aplicar indução térmica, de modo que ocorra a transformação de fase para a hidroxiapatita cristalina com estrutura hexagonal.

Bezerra (2020) obteve, por meio da Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva, a composição química das escamas *in natura*, na qual houve a constatação da presença de cálcio e fósforo associados à HA amorfa. Além de indicar a presença dos grupos fosfato e carbonato, somado a componentes orgânicos como amidas do tipo I, II e III.

Os resultados apresentados por Cavalcante (2019) e Bezerra (2020) tornam-se de grande importância na inserção das escamas do *Arapaima gigas* como um recurso para a obtenção de fosfatos de cálcio. Além de que, as escamas do peixe são tratadas como resíduo pesqueiro,

sendo de fácil obtenção e uma matéria-prima barata. Somado a isso, as pesquisas que exploram metodologias utilizando matérias-primas naturais como fontes precursoras de materiais de elevada importância no contexto científico (PRASAD, 2015; PON-ON, 2015; MONDAL, 2016; SHAVANDI, 2015; AKRAM, 2014), trazem a ideia da importância da sustentabilidade e importância do zelo pelo meio-ambiente.

Amorim (2020) buscou uma rota alternativa para a obtenção da hidroxiapatita natural a partir das escamas do *Arapaima gigas*, de modo a somar conhecimento a comunidade científica, sendo que há pesquisas sobre a estrutura e composição das escamas, mas escassas no que diz respeito como matéria-prima para produção de biocerâmicas.

O estudo apresentou resultados coesos que sustentam a viabilidade de extrair hidroxiapatita natural das escamas do pirarucu. O material, tratado termicamente e caracterizado estruturalmente e quimicamente, apresentou integridade físico-química compatível com a fase cristalina de hidroxiapatita e com baixo teor de impurezas (AMORIM, 2020).

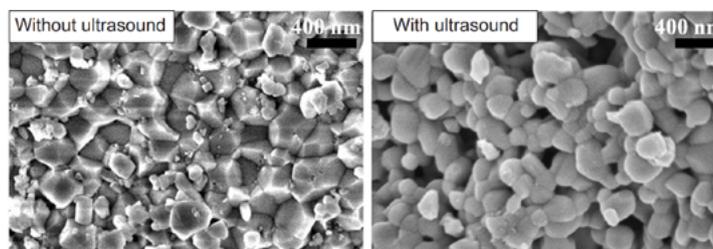
Amorim (2021) investigou os efeitos da adição de íons de nióbio em uma matriz de HA obtida de escamas do pirarucu. Este estudo demonstrou a eficiência do processo experimental na obtenção de HA dopada com íons de nióbio otimizado pela interferência física por ultrassom. O refinamento dos resultados de DRX mostrou um aumento na cristalinidade de 34% para 51% e uma diminuição no tamanho de cristaltos de 128 nm para 50 nm (Tab. 4). As micrografias mostraram partículas lisas e isoladas após a aplicação do método de ultrassom (Fig. 3). Assim, a combinação das etapas de síntese foi eficiente para a produção de um pó de HA dopado com Nb e os resultados indicaram excelentes características físico-químicas da amostra. O estudo confirmou uma nova rota para a produção de um material cerâmico dopado com íon metálico para implantes e restaurações ósseas.

Tabela 4 - Tamanho do cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede dos pós sintetizados.

Amostra	HA com ultrassom	HA sem ultrassom	HA-Nb com ultrassom	HA-Nb sem ultrassom
Cristalito (nm)	52,3	128,5	50,0	104,0
Cristalinidade (%)	48	34	51	39
<i>a=b</i> (Å)	9,414	-	9,426	-
<i>c</i> (Å)	6,887	-	6,981	-
Volume (Å³)	528,5	-	529,4	-

Fonte: Amorim, 2021.

Figura 3 - Micrografias das amostras de HA-Nb preparadas sem (à esquerda) e com (à direita) interferência física de ultrassom.



Fonte: adaptado de Amorim, 2021. Disponível sob licença CC BY-NC 4.0.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKRAM, M; AHMED, R; SHAKIR, I; IBRAHIM, W. A.W; HUSSAIN, R. Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources, **J. Mater. Sc**, v. 49, p. 1461–1475, 2014.

ALMEIDA, T.F. **Síntese e caracterização de biocimento de fosfato de cálcio usando resíduo de mármore**. Tese (Doutorado) – PP em Engenharia e Ciências dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, 2018.

ANDRADE, F. A.C. **Desenvolvimento de hidroxiapatita contendo nanopartículas de prata com propriedades antibacterianas**. Dissertação (Mestrado) – PPG Interunidades Bioengenharia, USP, São Carlos, 2013.

AMORIM, M.O; MEAZZA, K; OLIVEIRA, A.A; SALES JÚNIOR, J.C.C; RUIZ, Y,L; ANDRADE, J.C.S. Síntese e caracterização de hidroxiapatita natural extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*). **Revista Matéria**, v. 25, n. 1, 2020.

AMORIM, M.O; SALES JÚNIOR, J.C.C; RUIZ, Y,L; ANDRADE, J.C.S. Synthesis and characterization of niobium-doped fish scale-derived hydroxyapatite by physical ultrasound interference. **Cerâmica**, v. 67, p. 23-27, 2021.

BEZERRA, W.B.A; MONTEIRO, S.N; OLIVEIRA, M.S; LUZ, F.S. da; FILHO, F. da C.G; DEMOSTHENES, L.C. da; COSTA, U.O. Processing and characterization of *Arapaima gigas* scales and their reinforced epoxy composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 3005-3012, 2020.

BEZERRA, W; OLIVEIRA, M; FILHO, F; DEMOSTHENES, L; SILVA, L; MONTEIRO, S. Characterization of *Arapaima* Fish Scales and Related Reinforced Epoxy Matrix Composites by XRD, EDS, and SEM. **Green Materials Engineering**, p. 117-124, 2019.

BOEHM, A.V.; MEININGER, S.; TESCH, A.; GBURECK, U.; MÜLLER, F.A. The Mechanical Properties of Biocompatible Apatite Bone Cement Reinforced with Chemically Activated Carbon Fibers. **Materials (Basel)**, v.11, 192, 2018.

BONADIO, T.G.M; FREITAS, V; TOMINAGA, T.T; MIYAHARA, R.Y; ROSSO, J.M; CÓCITA, L; BAESSO, M; WEINAND, W; SANTOS, I; GUO, R; BHALLA, A. Polyvinylidene fluoride/hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate multifunctional biocomposite: Potentialities for bone tissue Engineering. **Current Applied Physics**. v. 17, n. 5, p. 767-773, 2017.

CAVALCANTE, L.A. **Desenvolvimento de biocerâmica porosa a partir da hidroxiapatita extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*)**. Dissertação (mestrado) – PPG em Ciência e Engenharia de Materiais, UFAM, Manaus, 2019.

CHENG, L; YE, F; YANG, R; *et al.* Osteoinduction of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate bioceramics in mice with a fractured fibula. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1569–1574, 2010.

CORREA, T.H.A. **Obtenção de biocimento a base de fosfato de cálcio nanoestruturado a partir de casca de ovo galináceo**. Dissertação



(Mestrado), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes, 2015.

DENG, K; CHEN, H; DOU, W; CAI, Q; WANG, X; W, S; WANG, D. Preparation and characterization of porous HA/TCP biphasic calcium phosphate derived from butterfly bone. **Materials Technology**, 2021.

ELIAZ, N; METOKI, N. Calcium phosphate bioceramics: A review of their History, structure, properties, coating technologies and biomedical applications. **Materials**. v. 10, n. 4, p. 334, 2017.

GRAÇA, M.PF; GAVINHO, S.R. Calcium Phosphate Cements in Tissue Engineering: Contemporary Topics about Phosphorus in Biology and Materials (CHURCHILL, D.G; SIKIRIC, M.D; COLOVIC, B; MILHOFER, H.F). IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.89131. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/71445>, 2020.

HABIBOVIC, P; GBURECK, U; DOILLON, C.J; BASSETT, D.C; VAN-BLITTERSWIJK, C.A; BARRALET, J.E. Osteoconduction and osteoinduction of low-temperature 3D printed bioceramic implants. **Biomaterials**, v. 29, p. 944–953, 2008.

KATTIMANI, V.S; KONDAKA, S; LINGAMANENI, K.P. Hydroxyapatite: Past, Present, and Future in Bone Regeneration. **Bone and Tissue Regeneration Ins**. 2016.

LEGEROS, R.Z. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. **Chem Rev**, v. 108, p. 4742–4753, 2008.

LU, J; YU, H; CHEN, C. Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: a review. **RSC Adv**, v. 8, p. 2015-2033, 2018.

MONDAL, B.; MONDAL, S.; MONDAL, A.; MANDAL, N. Fish scale derived hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering. **Elsevier: materials characterization**, v. 121, p. 112-124, 2016.

MOTAMENI, A; ALSHEMARY, A.Z; EVIS, Z. A review of synthesis methods, properties and use of monetite cements as filler for bone defects. **Ceramics International**, v. 47, p. 13245-13256, 2021.

OKADA, M; MATSUMOTO, T. Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications. **Japanese Dental Science Review**, v. 51, p. 85-95, 2015.

ORTIZ, I.Y; SANTOS, A.R; COSTA, A.M; MAVROPOULOS, E; TANAKA, M.N; SILVA, M.H.P; CAMARGO, S.S. In vitro assessment of zinc apatite coatings on titanium surfaces. **Ceramics Internacional**, v. 42, n. 14, p. 15502-15510, 2016.

PIRES, A.L.; BIERHALZ, A.C.K; MORAES, A.M. Biomateriais: Tipos, aplicações e Mercado. **Quím. Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PON-ON, W; TANG, M.; KRISHNAMRA, N.; THONGBUNCHOO, J.; CHAROENPHANDHU, N.; SUNTORNSARATOON, P. Hydroxyapatite from fish scale for potential use as bone scaffold or regenerative material. **Materials Science & Engineering**, v. 62, p. 183-189, 2015.

PRASAD, A.; DEVENDAR, B.; SANKAR, M. R.; ROBI, P. Micro-scratch based tribological characterization of hydroxyapatite (HAp) fabricated through fish scales. **MAaterialstoday: Proceedings**, v. 2, n. 4-5, p. 1216-1224, 2015.

RABIEE, S.M; ASADOLLAHZADEH, M; SALIMI-KENARI, H. In vitro apatite formation of calcium phosphate composite synthesized from fish bone. **Int J Appl Ceram Technol**, v. 16, n. 5, p. 1969-1978, 2019.

RAMOS, I.Y.O. Produção, caracterização e avaliação da resposta celular de recobrimentos de zinco-hidroxiapatita sobre a superfície de titânio para aplicações sobre implantes. Dissertação (mestrado) – PPG em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

RIAZ, M; ZIA, R; IJAZ, A; HUSSAIN, T; MOHSIN, M; MALIK, A. Synthesis of monophasic Ag doped hydroxyapatite and evaluation of antibacterial activity. **Materials Science & Engineering**, v. 90, n. 1, p. 308-313, 2018.

SHAVANDI, A; BEKHIT, A; ALI, A; SUN, Z. Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using rapid microwave method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149-150, n. 15, p. 607-616, 2015.

SILVA, T.S.N. A utilização do cimento de fosfato de cálcio como arcabouço para Engenharia de Tecido Ósseo: Estudo in vitro. Tese (Doutorado) – Faculdade de Tecnologia – PUC-RS, Porto Alegre, 2009.

SPELTA, J.S.O. Síntese e caracterização de hidroxiapatita produzida a partir de diferentes tipos de cascas de ovos de galinha. Dissertação (mestrado) – PPG em Tecnologias Sustentáveis, IFES, Vitória, 2018.

TERZIOGLU, P; OGUT, H; KALEMTAS, A. Natural calcium phosphates from fish bones and their potential biomedical applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 91, n. 1, p. 899-911, 2018.

VIANA, J.R; Síntese e caracterização de hidroxiapatita dopada com terras raras (Eu^{3+} e Yb^{3+}) com propriedades luminescentes. Dissertação (mestrado) – PPG em Ciências dos Materiais, UFMA, Imperatriz, 2015.

WEI, P; FANG, J; FANG, L; WANG, K; LU, X; REN, F. Novel niobium and silver toughened hydroxyapatite nanocomposites with enhanced mechanical and biological properties for load-bearing bone implants. **Applied Materials Today**, v. 15, p. 531-542, 2019.

YUAN, H; FERNANDES, H; HABIBOVIC, P; *et al.* Osteoinductive ceramics as a synthetic alternative to autologous bone grafting. **Proc Natl Acad Sci U S A**. v. 107, p. 13614–13619, 2010.

ZILM, M.E; YU, L; HINES, W.A; WEI, M. Magnetic properties and cytocompatibility of transition-metalincorporated hydroxyapatite. **Materials Science & Engineering**, v. 87, p. 112-119, 2018.

ZIMMERNMANN, E.A; GLUDOVATZ, B; SCHAIBLE, E; DAVE, N.K.N; YANG, W; MEYERS, M.A; RITCHIE, R.O. Mechanical adaptability of the Bouligand-type structure in natural dermal armour. **Nature Communications**, v. 4, p. 2634, 2013.

3

Bruna Garcia de Souza do Couto
Jean Carlos Silva Andrade

Uso da hidroxiapatita no tratamento superficial de implantes dentários



Resumo: O titânio e suas ligas apresentam uma excelente biocompatibilidade, devido à sua resistência à corrosão em fluidos fisiológicos e uma aceitável tolerância pelos tecidos. A grande aceitação das biocerâmicas à base de sais de fosfato de cálcio deve-se, principalmente, ao seu alto grau de biocompatibilidade, que está relacionada com a sua similaridade química aos tecidos ósseos. Há uma variedade de tratamentos de superfície disponíveis para implantes osseointegráveis. Estes variam em sua técnica de obtenção, rugosidade, características superficiais físicas e químicas. A superfície criada por spray de plasma de hidroxiapatita (HA) possui os maiores percentuais de contato osso-implante na maioria das análises histológicas em comparação com outras superfícies.

Palavras-chave: Implante dentário; hidroxiapatita; biocompatibilidade.

INTRODUÇÃO

Há uma gama de materiais que são utilizados para fins biológicos, dentre eles, os materiais cerâmicos, poliméricos, metálicos e compósitos. Diversas pesquisas são direcionadas à descoberta ou combinação destes materiais, com a finalidade de obter-se uma melhor performance em sua aplicação.

Próteses suportadas por implantes trouxeram ao tratamento odontológico uma completa reabilitação oral e melhora nas características estético-faciais de pacientes edêntulos. Os materiais de escolha para substituir a raiz dentária perdida, na implantodontia, são o titânio comercialmente puro e as ligas de titânio (por exemplo, Ti-6Al-4V), os quais possuem excelente biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas. Estudos clínicos mostram que esses materiais possuem uma taxa de sucesso variando de 92 e 95% após 10 e 15 anos, respectivamente (ESPOSITO *et al.*, 2007; DAVIES, 1990).

A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses, daí o grande interesse em sua produção e pesquisa.

TITÂNIO E SUAS LIGAS

O corpo humano pode ser considerado como um meio que contém uma solução salina isotônica com um grau variado de ânions e cátions e com uma ampla faixa de macromoléculas biológicas, radicais livres e células, todos os quais com capacidade de ser bioquimicamente ativos. A consequência deste meio tão agressivo para a fabricação de implantes cirúrgicos é a restrição de materiais empregados, limitando somente aos metais nobres ou que são passivos em condições fisiológicas.

Dentre os biomateriais metálicos atualmente aplicados em implantodontia, o titânio comercialmente puro e as ligas de titânio, com destaque para a liga (Ti-6Al-4V), são os mais usados. Possuem desempenho clínico desejável, devido às suas propriedades físico-químico-mecânicas, como: baixa densidade, baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica, excelente biocompatibilidade, boa resistência a corrosão em fluidos fisiológicos, maior tendência à osseointegração e uma aceitável tolerância pelos tecidos, além de reduzida reação com os tecidos circundantes, devido a formação rápida da camada de passivação (TiO_2) de espessura nanométrica na superfície do material (ESPOSITO *et al.*, 2007). São biomateriais favoráveis em acelerar a remodelação óssea (BRUNETTE; TENGVALL, 2001).

Nos implantes cirúrgicos, a corrosão pode ser um fenômeno crítico, que afeta tanto a sua biocompatibilidade como sua integridade estrutural. Assim, para que seja possível o uso destes materiais, eles devem ser submetidos a tratamentos durante o processo de fabricação.

O implante dentário é uma raiz de dente artificial, incorporado cirurgicamente à mandíbula para sustentar, como suporte estável, um ou vários dentes de substituição (coroa), emulando a forma da raiz. Uma prótese dentária como um todo possui três partes (Fig. 1): a) implante; b) pilar colocado sobre o dispositivo para suporte da coroa; e c) coroa que é cimentada ou parafusada no pilar (DURACCIO; MUSANO; FAGA, 2015).

Figura 1 - Diagrama esquemático de dente artificial em forma de parafuso.



Fonte: Authority Dental (2015). Disponível sob licença CC BY 2.0.

BIOCOMPATIBILIDADE E ADESÃO CELULAR

A biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade de um material ser utilizado em uma aplicação específica em relação à resposta do tecido receptor, ou seja, compreende todas as reações e efeitos entre o implante e o corpo humano. A fase inicial do contato está associada com a interação de um fluido biológico, seja sangue, saliva ou líquidos extracelulares, produzindo a adsorção de macromoléculas do fluido na superfície. Neste processo, normalmente estão presentes proteínas, onde a adsorção desempenha um papel crucial no mecanismo de biocompatibilidade, estando ligada com as interações diretas produzidas na interface. No entanto, o corpo humano

exerce uma influência sobre o material, provocando alterações em suas características, principalmente devido a processos de corrosão e degradação, provocando mudanças nos tecidos vizinhos através de processo de inflamação (NOVAES *et al.*, 2010).

Os primeiros estudos sobre a utilização de cerâmicas como biomateriais começaram com Albee, em 1930 (TEIXEIRA, 2009), utilizando uma cerâmica de fosfato tricálcico para regenerar um defeito ósseo.

Em 1974 foi publicada a primeira aplicação odontológica do β -fosfato tricálcico no tratamento de doenças periodontais, seguindo-se em 1975, pelo trabalho de Nery *et al.* (1975), com a introdução do conceito de porosidade como uma característica importante para estes tipos de biocerâmicas.

A grande aceitação das biocerâmicas à base de sais de fosfato de cálcio deve-se, principalmente, ao seu alto grau de biocompatibilidade, que está relacionada com a similaridade química dos materiais encontrados no tecido ósseo.

O contato inicial da superfície de titânio ocorre assim que o implante é instalado, devido à presença do coágulo sanguíneo. Dessa forma, haverá uma interação inicial caracterizada pela adesão de plaquetas e fibrinogênio na superfície, a qual apresenta a camada superficial de óxido de titânio. Em seguida, ocorre a adesão de células osteogênicas, resultando na formação de uma rede de fibrina. Assim, a adesão de células osteogênicas ocorre em uma camada de TiO_2 modificada pelas células sanguíneas. Após a aposição de células sobre a superfície, a deposição e posterior mineralização de matriz óssea são iniciadas (BRANDÃO *et al.*, 2010).



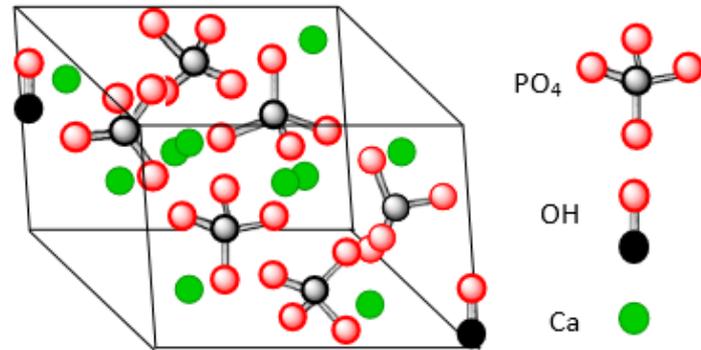
HIDROXIAPATITA

Um dos segmentos em ascensão na área de biomateriais é o desenvolvimento de sistemas à base de cerâmicas de fosfatos de cálcio, tendo em vista sua biocompatibilidade, características físico-químicas, microestruturais e propriedades mecânicas similares às dos tecidos duros. Matrizes sintéticas de hidroxiapatita (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, principal fosfato de cálcio constituinte dos tecidos ósseos e dentários, vêm sendo alvo de investigações para aplicações como material para implantes (KINARRI; GROSS, 2004).

A HA é o maior componente do tecido duro humano, constituindo até 69% da massa óssea natural, além de diferentes proporções dos tecidos dentários. Sua obtenção se dá por fontes naturais, tais como ossos bovinos, casca de ovos, conchas e corais, ou através de métodos químicos, que podem ser classificados em métodos secos, tais como reação de estado sólido e síntese por combustão, e métodos úmidos, como hidrólise, processos hidrotermais, precipitação, síntese sol-gel, entre outros (FARZADI *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2009).

Quando preparada a altas temperaturas, a HA apresenta boa cristalinidade, conseguindo-se produzir um material mais resistente e de fácil manipulação (LIU *et al.*, 1997). A Figura 2 apresenta sua estrutura cristalina. A estrutura hexagonal é a fase termodinamicamente mais estável entre os vários tipos de fosfato de cálcio (ABE; KOKUBO; YAMAMURO, 1990).

Figura 2 – Estrutura cristalina da hidroxiapatita.



Fonte: Rujitanapanichi *et al.* (2014). Disponível sob licença CC BY-NC-ND 3.0.

Como consequência, diversas investigações têm sido realizadas no que se refere aos métodos de síntese da hidroxiapatita, classificando-os em: úmidos e secos. Nos processos úmidos, as reações baseiam-se em soluções, fazendo uso de um solvente e o subproduto é aquoso. São reações químicas moldáveis, todavia exigem condições controladas, na qual os parâmetros de reação devem ser ajustados, resultando em morfologia e tamanho médio da partícula homogêneos, diminuindo a contaminação do material, porém com fraca reprodutibilidade, redução na cristalinidade e alto custo, sendo viável para análises laboratoriais. Em contraposição, os métodos secos não necessitam de solvente e não são influenciados por parâmetros e condições controladas, favorecendo a alta reprodutibilidade e baixo custo, contudo pode aumentar o risco de contaminação, apresentar morfologia e tamanho médio das partículas heterogêneas, sendo favorável para produção em escala industrial (NASIRI-TABRIZI *et al.*, 2013).

Dentre as várias possibilidades de síntese da hidroxiapatita no método seco, está a moagem mecânica de alta energia reativa, denominada mecanoquímica. Este processo envolve a preparação de pós

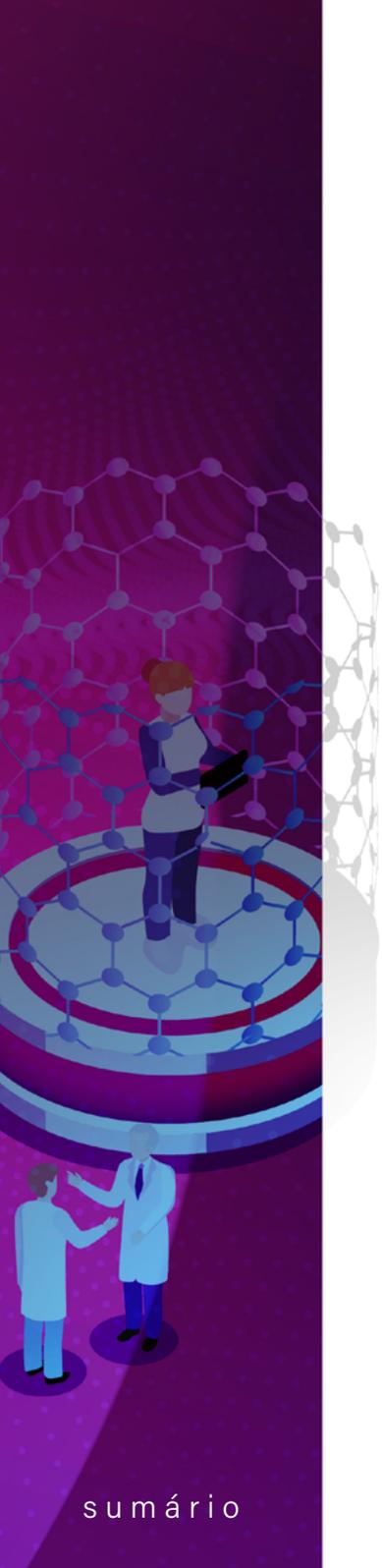
a partir de repetidos ciclos de deformação, re-soldagem à frio e fragmentação das partículas em um moinho de bolas de alta energia, capaz de sintetizar uma variedade de materiais metaestáveis com melhor conformabilidade FARZADI *et al.*, 2011; ZADOROZHNYI *et al.*, 2015).

Outro método a seco é a calcinação, técnica que possui procedimento simples e robusto, remove impurezas indesejadas e pode acarretar melhorias na condutividade elétrica. A temperatura de calcinação leva o material sintetizado à formação de estrutura bem cristalina, mas por outro lado, diminui a solubilidade e o pó pode exibir heterogeneidades em sua composição de fases.

SUPERFÍCIES DE IMPLANTES

Apesar das atrativas propriedades que apresentam as ligas de titânio, a aplicação no campo dos biomateriais pode se apresentar inconveniente devido à sua baixa resistência ao desgaste. Pequenas tensões de tração permitirão, de forma relativamente fácil, a transferência de material para superfícies vizinhas, mediante um mecanismo de desgaste adesivo. Por outro lado, valores baixos de dureza sugerem uma deterioração superficial, como consequência de um mecanismo de desgaste abrasivo. A problemática não se reduz ao fato de se ter um desgaste não desejado do material, mas por produzir um efeito abrasivo devido às partículas produzidas na zona de fricção, ocasionando um efeito acelerador no processo de liberação de íons, o qual pode ter consequências não desejadas nos tecidos circundantes.

Os primeiros implantes dentários foram desenvolvidos sem nenhum tipo de tratamento de superfície: eram realizados por um processo de usinagem, o qual resultava em superfície lisa. Durante muito tempo, esse implante foi concebido como padrão ouro. Estudos experimentais



comparando superfícies lisas e rugosas demonstram uma melhor resposta biológica para as rugosas, sendo um dos principais pré-requisitos de um implante dentário a sua rugosidade superficial.

O titânio no estado bruto, conformado e/ou usinado, apresenta baixa rugosidade, necessitando de tratamentos de superfície. Os processos de alterações na superfície dos implantes podem ser realizados pelo método de adição, quando é acrescentado algum tipo de material na camada por meio de revestimento de *plasma spray*, ou subtração, quando se remove parte dessa camada superficial por processos físicos e/ou químicos, tais como abrasão por jateamento ou condicionamento ácido (DURACCIO; MUSSANO; FAGA, 2015). Os tratamentos comerciais mais utilizados para aumentar a rugosidade ainda são o jateamento e o ataque ácido.

O jateamento com partículas de vários diâmetros é um método frequentemente usado para macrotexturização superficial, neste caso, por subtração (GOTFREDSSEN; KARLSSON, 2001). A texturização da superfície pode influenciar o processo de osseointegração, tanto na diferenciação celular, após a colocação do implante, como na quantidade de matriz óssea calcificada (DURACCIO; MUSSANO; FAGA, 2015; FARZADI *et al.*, 2011).

SUPERFÍCIES USINADAS “LISAS”

Apresentam pequenas ranhuras que permitem o processo de adesão do osso em direção ao implante, mas não apresentam uma superfície indutora. É formada por microrranhuras superficiais resultantes do processo de corte. O implante usinado tem rugosidade entre $0,5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$. Não recebem tratamento químico ou mecânico, apresentando apenas a macromorfologia de usinagem (THAKRAL *et al.*, 2014).

JATEAMENTO DE PARTÍCULAS

Essa modificação superficial é feita pelo bombardeio com partículas de óxidos de alumínio ou titânio. Por essa ação, o corpo do implante obtém depressões irregulares. A rugosidade depende do tamanho das partículas, do tempo e da pressão do disparador.

Análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) em implantes submetidos ao jateamento de alumínio (Al_2O_3) mostram resíduos provenientes do processo de fabricação, que podem contaminar a superfície, o que seria prejudicial à osseointegração, pois competiriam com o cálcio para a formação de osso. O uso de TiO_2 no lugar da alumina tornou-se uma forma de evitar esses efeitos indesejáveis (MISCH, 1999).

MODIFICAÇÃO POR FEIXE LASER

O implante tem a sua superfície modificada por irradiação por feixes de laser, produzindo erosões e uma superfície rugosa (VALLET-REGI; GONZALEZ-CALBET, 2004). É um método que produz alto grau de pureza e rugosidade suficiente para uma boa osseointegração. A vantagem sobre os outros tipos de tratamentos de superfície é que este pode criar microrretenções orientadas e regulares em pontos definidos na superfície. Essa técnica não envolve elementos químicos, evitando a contaminação da camada de TiO_2 . A rugosidade depende da intensidade do pulso da fonte emissora.

ATAQUE ÁCIDO

O implante é imerso em uma substância ácida, a qual provoca erosões. A concentração de ácido, o tempo e a temperatura são fatores determinantes da microestrutura superficial. Sobre a superfície lisa, o processo mais utilizado é o duplo ataque, realizado com o ácido sulfúrico e o hidrocloreídrico (KLOKKEVOLD *et al.*, 1997).

JATEAMENTO SEGUIDO DE ATAQUE ÁCIDO

As superfícies são tratadas com jatos de areia de granulação grossa (250-500 μm), produzindo macrorrugosidades, seguidos por ataque ácido (HCl/H₂SO₄), que é responsável pela microrrugosidade (GALLI *et al.*, 2013).

Os implantes que são tratados com jateamento de areia seguido de ataque ácido, sendo processados sob atmosfera de nitrogênio e armazenados em NaCl (cloreto de sódio) isotônico, são denominados SLActive. Estes têm uma estabilidade secundária mais ativa que os demais, sendo que essa ocorre em duas semanas após a implantação (KLEIN *et al.*, 2013). Nessa nova técnica, a superfície é hidroxilada. Essa mudança química melhora as estruturas superficiais, que são ideais para a adsorção de proteínas e para promover a interação imediata do implante no tecido ósseo.

SUPERFÍCIES NANOTEXTURIZADAS (ANODIZAÇÃO)

No caso de superfícies nanotexturizadas, os implantes recebem uma camada a mais de óxido, onde o metal é usado como um ânodo, ativando íons. Quando um potencial elétrico é aplicado, gera reações de transferência de cargas e íons. Sob controle, o campo elétrico guiará o processo de oxidação que ocorrerá no implante e resultará no aumento da espessura da camada de TiO_2 . Com o aumento dessa camada e a adição de outros elementos, como fosfato (PO_4), potencializa-se a osseointegração (THAKRAL *et al.*, 2014). A resistência à corrosão e a biocompatibilidade estão relacionadas à presença de uma camada de óxido não reativo.

SUPERFÍCIES BIOMIMÉTICAS

Foi desenvolvido por Abe, Kokubo e Yamamuro (1990) um procedimento que permite recobrir a superfície com uma camada uniforme de HA similar à camada biológica, com até $15 \mu m$ de espessura, chamado método biomimético.

Esse tipo de tratamento consiste na precipitação heterogênea de fosfato de cálcio sob condições fisiológicas de temperatura e pH sobre o metal, por meio da utilização de solução de íons semelhantes ao plasma sanguíneo, ocorrendo a formação de uma camada de apatita. Uma vez que as moléculas estão integradas à estrutura do material, elas são liberadas gradualmente, sendo assim, capazes de aumentar a osteocondutividade e potencializar a formação do osso em torno do implante (KURTZ *et al.*, 2014).

Os fosfatos de cálcio, hoje, apresentam-se como os dos principais biomateriais para reposição e regeneração óssea, pois apresentam como características: semelhança com a fase mineral do tecido ósseo, dentes e tecidos calcificados; excelente biocompatibilidade; bioatividade; ausência de toxicidade; taxas de degradação variáveis e osteocondutividade (KURTZ *et al.*, 2014). A Tabela 1 mostra algumas propriedades mecânicas da HA comparadas a diferentes tecidos humanos (SILVA *et al.*, 2001).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da HA comparadas a diferentes tecidos humanos.

Material	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Módulo de resiliência (MPa)	Dureza Micro-Vickers
Osso humano cortical	88-230	3-30	-	-
Dente humano (dentina)	300-380	15-20	62,7	-
Dente humano (esmalte)	250-550	10-90	-	340
HA	300-900	80-120	6-13	450-530
Fosfato tricálcico (β -TCP)	450-650	90-120	-	-

Fonte: Silva *et al.* (2001).

PLASMA SPRAY

O *plasma spray* é o tipo de tratamento mais comum, feito com a chama ionizada de um gás aquecido entre 10.000°C e 30.000°C, em que as partículas são lançadas em grande velocidade contra a superfície metálica. Após o contato, essas partículas resfriam e se solidificam. O spray de plasma é utilizado para aplicar e incorporar o Ti (titânio) e a HA na superfície do implante (GALLI *et al.*, 2013).

CONSIDERAÇÕES

Em implantodontia, o uso de dispositivos de titânio tem sido por muito tempo uma alternativa terapêutica amplamente aceita entre os dentistas e pacientes como um método de substituição para dentes ausentes. No entanto, eles ainda têm falhas relacionadas com a sua osseointegração total e o fato de que suas propriedades mecânicas não coincidem com as dos ossos, levando à falhas pós-implantação, principalmente por sobrecarga mecânica do osso circundante, por falha no processo de cicatrização ou por infecção do local implantado.

Implantes com superfície rugosa demonstram um maior sucesso na osseointegração em osso de baixa qualidade, comparados aos implantes de superfície lisa. Verificou-se, também, que o aumento da composição de cálcio acima da camada de óxido no implante aumenta a adesão celular devido ao aumento da adsorção de proteínas sobre a superfície do titânio.

Nanocaracterísticas superficiais afetam grandemente as interações celulares. Idealmente, a rugosidade necessária para formação óssea de qualidade ocorre quando se tem 1,5 nm na superfície do implante (MEIRELLES, 2008).

O ataque ácido reduz as concentrações de C, Ti e N, porém aumenta a quantidade de O, revelando uma superfície mais oxidada que a usinada (CORDIOLI *et al.*, 2000). Klokkevold *et al.* (1997) estudaram a força de osseointegração através da análise do torque reverso de implantes com superfície tratada com ataque ácido e usinados. Os resultados mostraram que implantes tratados quimicamente apresentaram uma força de resistência ao torque reverso 4 vezes maior que os usinados 2 meses após a implantação.



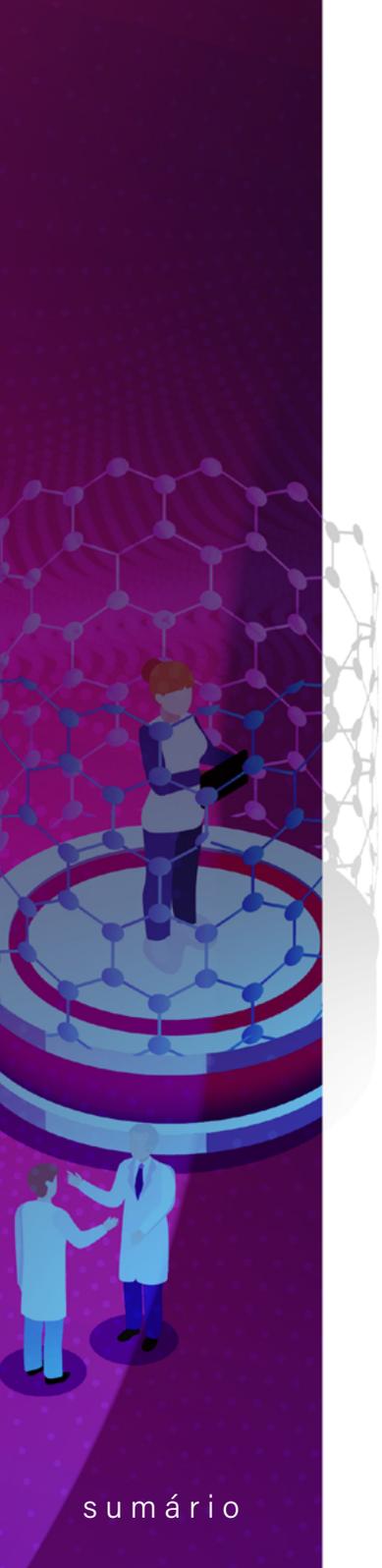
O tratamento a laser apresenta a vantagem de ser um procedimento rápido, exato e livre de impurezas, porém ainda existe a necessidade do seu processamento com outra modalidade de tratamento superficial para apresentar características ideais à osseointegração.

Para Elias *et al.* (2004), quanto menor a direcionalidade da rugosidade na superfície, melhor a cinética do processo de neoformação óssea. Neste sentido, as técnicas de recobrimentos, dentre elas o biomimético, têm sido propostas com o objetivo de potencializar quimicamente as interações entre a superfície e os tecidos perimplantares. Trata-se de método atrativo para melhorar a qualidade da interface osso-implante, principalmente nos períodos iniciais da cicatrização. Para Kokubo *et al.* (2003), a presença de camada de apatita biologicamente ativa na superfície reduz a energia na interface com o tecido ósseo, sinalizando positivamente às proteínas e células para o início da cascata de eventos teciduais que resultam na formação da estrutura óssea.

Resultados clínicos denotam que um revestimento de HA produz tempos de vida muito mais longos após a implantação do que os dispositivos não revestidos, além de produzirem uma maior resistência da ligação interfacial em estágio inicial. Verificou-se também a boa funcionalidade do revestimento de HA como um sistema de fixação de implantes de quadril a curto e médio prazo, variando de 2 a 19 anos (DOROZHKIN, 2015).

O método biomimético apresenta algumas vantagens em relação aos demais, tais como: baixo custo; deposição em qualquer geometria; processamento em baixas temperaturas, com possibilidade de utilização no revestimento de materiais sensíveis à temperatura, tais como os polímeros.

De acordo com Buser *et al.* (1991), Jansen *et al.* (1998) e Strnad *et al.* (2000), a superfície criada pelo spray de plasma de HA obteve os maiores percentuais de contato osso-implante na maioria das análises histológicas em comparação com outras superfícies, tanto em animais



quanto em humanos. Esses dados não combinam, entretanto, com os achados de London *et al.* (2002), que obtiveram resultados melhores para implantes tratados com ataque ácido. Todavia, relatos de falhas desse tipo de tratamento, como o descolamento da HA e exposição das roscas do implante no meio bucal, foram responsáveis pelo declínio do seu uso.

Contudo, revestimentos de fosfatos de cálcio apresentam algumas preocupações, como a degradação e reabsorção em ambiente biológico, que podem levar à sua delaminação e desintegração, resultando na formação de detritos particulados e/ou perda da resistência da ligação substrato-revestimento e da fixação do implante (DOROZHKIN, 2015).

CONCLUSÃO

Há uma variedade de tratamentos superficiais disponíveis para implantes osseointegráveis. Esses variam em sua técnica de obtenção, rugosidade, características superficiais físicas e químicas. Cada um com as suas vantagens, desvantagens e indicações.

Os implantes mais utilizados nas pesquisas de análise de superfície são os de titânio comercialmente puro. Os tipos de superfície mais estudadas na literatura são a usinada (geralmente utilizada como controle negativo de rugosidade), seguida do spray de plasma, algumas vezes utilizado como controle positivo de rugosidade e da cobertura com hidroxiapatita.

Os implantes metálicos empregados no sistema ósseo possuem uma resistência mecânica adequada, mas de acordo com seu comportamento biológico, são considerados biotoleráveis, havendo necessidade de ligar-se intimamente ao tecido ósseo, o que pode conduzir ao fracasso do implante a longo prazo. A HA é um material bioativo que é capaz de formar uma união íntima do tipo química com o osso,

entretanto carece de resistência mecânica adequada na interface. Uma solução unindo as propriedades desejadas de ambos materiais (bioativos e biotoleráveis) é o emprego de recobrimentos de HA sobre próteses e elementos metálicos implantáveis (JENSEN *et al.*, 1998).

O melhor recobrimento será aquele no qual se obtenha uma união forte na interface metal-HA, preferencialmente do tipo químico, e se mantenha as propriedades físico-químicas e biológicas da HA depositada. Pode esperar-se que um recobrimento no qual a cristalinidade e composição sejam semelhantes à da HA biológica tenha o melhor desempenho em termos de bioatividade.

Dos métodos até hoje conhecidos para recobrimento, somente o de *plasma spray* possui importância industrial e comercial, apesar de algumas desvantagens evidenciadas em seu desempenho biológico a longo prazo. Outros procedimentos, como as técnicas de sol-gel, eletrólise e biomiméticas, oferecem alternativas interessantes do ponto de vista tecnológico e econômico ao sistema já bem estabelecido de *plasma spray*, merecendo ser objeto de estudo no futuro imediato (JENSEN *et al.*, 1998).

As últimas publicações estão tendendo a estudar mais o tratamento de superfície nanotexturizada. A literatura também demonstra que implantes com superfície rugosa apresentam uma maior área de contato osso-implante e melhores características biomecânicas.

Mesmo com as boas práticas clínicas relacionadas à inserção dos biomateriais, as infecções bacterianas e problemas de afrouxamento dos implantes ainda são recorrentes, gerando um custo socioeconômico elevado. Portanto, estabelecer novas estratégias, a exemplo dos revestimentos antibacterianos e osteogênicos sobre a superfície dos implantes, são importantes e necessários.

REFERÊNCIAS

ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, n. 4, p. 233–238, nov. 1990.

AUTHORITY DENTAL. **Should I get dental implants? Top 5 benefits of dental implants**, 2022. Disponível em: < <https://www.authoritydental.org/dental-implants-benefits> >. Acesso em: 19/04/2022.

BRANDÃO, M. L.; Esposti, T. B. D.; Bisognin, E. D.; Harari, N. D.; Vidigal Jr, G. M.; Conz, M. B. Superfície dos implantes osseointegrados X resposta biológica. **Revista IMPLANTNEWS**, v. 7, n. 1, p. 95-101, 2010.

Brunette, D. M.; Tengvall, P. Titanium in Medicine, Material Science Surface, Engineering, **Biological responses and medical applications**, Springer, Berlin 2001.

BUSER, D. *et al.* Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 25, n. 7, p. 889–902, jul. 1991.

COLOMBO, J. S. *et al.* In vivo monitoring of the bone healing process around different titanium alloy implant surfaces placed into fresh extraction sockets. **Journal of Dentistry**, v. 40, n. 4, p. 338–346, abr. 2012.

Cordioli G, Majzoub Z, Piattelli A, Scarano A. Removal torque and histomorphometric investigation of 4 different titanium surfaces: an experimental study in the rabbit tibia. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 15, p. 668-674, 2000.

COSTA *et al.* Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista eletrônica de materiais e processos**. vol.4, 2009.

DAVIES, J. E. **The bone material interface**. University of Toronto Press., 1990.

Dorozhkin, S. V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 55, p. 272–326, 1 out. 2015.

DURACCIO, D.; Mussano, F.; Faga, M. G. Biomaterials for dental implants: current and future trends. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 14, p. 4779–4812, 1 jul. 2015.

ELIAS C. N.; Lima J. H. C.; Barboza, E. P. Diferentes superfícies dos implantes dentários. **Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. Campinas-SP; 2004.

ESPOSITO, M.; ARDEBILI, Y.; WORTHINGTON, H. V. Interventions for replacing missing teeth: different types of dental implants. **Cochrane Database of Systematic Reviews**, 10 out. 2019.

FARZADI, A. *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 65–71, jan. 2011.

GALLI, S. *et al.* Surface Characterization and Clinical Review of Two Commercially Available Implants. **Implant Dentistry**, v. 22, n. 5, p. 507–518, out. 2013.

GOTFREDSEN, K.; KARLSSON, U. A prospective 5-year study of fixed partial prostheses supported by implants with machined and TiO₂-blasted surface. **Journal of Prosthodontics**, v. 10, n. 1, p. 2–7, mar. 2001.

JENSEN, O. T.; Shulman, L. B.; Block, M. S.; Iacono, V. J. Report of the Sinus Consensus Conference of 1996. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 13, , p. 11-45, 1998.

KINARRI, A.B., GROSS, K.A. Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. **Biomaterials**, v. 25, p. 4935-4945, 2004.

KLEIN, M. O. *et al.* Submicron Scale-Structured Hydrophilic Titanium Surfaces Promote Early Osteogenic Gene Response for Cell Adhesion and Cell Differentiation. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 15, n. 2, p. 166–175, 19 abr. 2011.

KLOKKEVOLD, P. R. *et al.* Osseointegration enhanced by chemical etching of the titanium surface. A torque removal study in the rabbit. **Clinical Oral Implants Research**, v. 8, n. 6, p. 442–447, dez. 1997.

KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2161–2175, jun. 2003.

KURTZ, S. M. *et al.* Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 31, p. 107–116, mar. 2014.

LIU, H. S. *et al.* Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 23, n. 1, p. 19–25, jan. 1997.

LONDON R. M.; Roberts F. A.; Baker, D.A.; Rohrer, M.D.; O'Neal, R. B. Histological comparison of a thermal dual etched implant surface to machined, TPS, and HA surfaces: bone contact in vivo in rabbits. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**. 2002;17:369-76.

MEIRELLES L. The effect of chemical and nanotopographical on the early stages of osseointegration. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 23, n. 4, p. 641-647, 2008

MISCH, C. E. Implant Design Considerations for the Posterior Regions of the Mouth. **Implant Dentistry**, v. 8, n. 4, p. 376–386, 1999.

NASIRI-TABRIZI, B., Fahami, A., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Effect of milling parameters on the formation of nanocrystalline hydroxyapatite using different raw materials, **Ceramics International**, v. 39, pp. 5751-5763, 2013.

NERY, E, B. *et al.* Bioceramic implants in surgically produced infrabony defects. **Journal of Periodontology**, Bermingham, v.46, n.6, p.328-339, 1975

NOVAES JR, A. B. *et al.* Influence of implant surfaces on osseointegration. **Brazilian Dental Journal**, v. 21, n. 6, p. 471–481, 2010.

RUJITANAPANICH, S.; KUMPAPAN, P; WANJANOI, P. Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. **Energy Procedia**, v. 56, p. 112–117, 2014.

SILVA, F. L. E *et al.* Tratamento de superfície em implantes dentários: uma revisão de literatura. **Revista da Faculdade de Odontologia - UPF**, v. 21, n. 1, 18 out. 2016.

SILVA, V. V.; DOMINGUES, R. Z.; LAMEIRAS, F. S. Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 301–310, fev. 2001.

STRNAD, Z.; Strnad, J.; Povýsil, C.; Urban, K. Effect of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on the osteoconductivity of commercially pure titanium implants. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 15, p. 483-490, 2000.

TEIXEIRA, E. R. Superfície dos implantes: o estágio atual. *In*: Dinato JC, Polido WD. Implantes osseointe- **Rev. Cir. Traumatol. Buco-Maxilo-fac.**, Camaragibe v.9, n.1, p. 123 - 130, 2009.

THAKRAL, G. Nanosurface – The Future of Implants. **Journal of Clinical and Diagnostic Research**, 2014.

VALLETREGI, M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 1–31, 2004.

ZADOROZHNYI, V. Y., Kaevitser, E. V., Kopylov, A. N., *et al.*, Synthesis of the hydroxyapatite coatings on the Ti substrates by mechanical alloying, **Surface & Coatings Technology**, v. 281, pp. 157-163, 2015.



4

Fernanda Silva Moreira
José Souto Sarmiento
Leandro Miranda Nascimento
Milliane Passos da Silva Palácio
Pedro Henrique Nogueira Garcia
Rafaella da Silva Gomes Alves
Valéria Sousa dos Santos
Vitória Maria Rodrigues Vasconcelos
Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

**Os avanços na técnica
de sinterização a frio:
redução no consumo de energia
e otimização na fabricação
de cerâmicas funcionais**



Resumo: A sinterização a frio é um método de calcinação que se destaca dos convencionais por apresentar um caminho alternativo em relação ao consumo de energia, emissão de gases poluentes e rapidez no processamento do método, pois geralmente ocorrem em temperaturas inferiores a 300°C , possibilitando a obtenção de compósitos com compostos orgânicos e inorgânicos. Assim, o artigo trata de uma revisão da literatura sobre o assunto, buscando apresentar ao leitor uma visão holística desse método disruptivo de sinterização, ao passo que busca difundir no meio técnico e acadêmico os benefícios e a importância de sua ampla adoção. Ademais, é importante destacar que o potencial da sinterização a frio para uso industrial é considerável, principalmente, devido ao consumo de energia reduzido, diversidade nas aplicações tecnológicas e possibilidade na obtenção de materiais em escala nanométrica - ou com microestrutura de baixa desordem.

Palavras-chave: Sinterização a Frio. Materiais Cerâmicos e Compósitos. Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

Processo de sinterização a frio (do inglês *Cold Sintering Process* - CSP) trata-se um método inovador, desenvolvido para sinterizar materiais cerâmicos e compósitos a baixas temperaturas (RANDALL, 2017). No CSP, a densificação dos pós inorgânicos é obtida por meio de uma fase líquida, em geral, como a água ou solvente alternativo, a qual favorece o transporte de massa por difusão através de mecanismos ocorridos por meio da ação da pressão e calor (NUR2021; NDAYISHIMIYE, 2020). Os mecanismos ocorridos durante o estágio inicial do CSP são caracterizados pela compactação das partículas dos materiais cerâmicos através da aplicação da pressão externa e a introdução de uma solução aquosa, a qual servirá para umidificar e homogeneizar as partículas (GUO, 2016). Outrossim, esta solução possibilitará a dissolução do particulado e promoverá o rearranjo dos mesmos para o processo de nucleação (GUO, 2017). No segundo estágio do processo, deverá acontecer o crescimento dos primeiros núcleos cristalinos, incluindo a remoção da fase líquida entre os interespaços das partículas por meio da evaporação a uma temperatura acima da temperatura de ebulição da solução aquosa (GUOETAL, 2016).

Após a evaporação da fase líquida será formada uma solução supersaturada nos interespaços das partículas, a qual apresentará um potencial químico maior que no interior do núcleo cristalino. Assim, os aglomerados atômicos dissolvidos devem precipitar e colaborar para a densificação do tamanho crítico do material cerâmico (GUO2016; GUO2017). Ademais, a sinterização a frio tem despertado um grande interesse na pesquisa científica, principalmente nas áreas voltadas aos semicondutores, materiais para a construção civil, ferroelétricos e termoeletrônicos, eletrodos para baterias no estado sólido, nanocompósitos e cerâmicas de baixa perda dielétrica (TAVERI, 2018). Nessa perspectiva, ao se comparar as técnicas de sinterização convencional e a frio

pode-se evidenciar que o CSP apresenta um caminho alternativo ecologicamente sustentável em relação ao consumo de energia, emissão de gases poluentes e rapidez no tempo de processamento (FUNAHASHI, 2017). Um outro ponto positivo da sinterização a frio consiste na possibilidade de unir materiais cerâmicos aos orgânicos, possibilitando a produção de materiais híbridos funcionais com propriedades únicas e dotados de características potencializadas (INDUJA, 2017).

O presente estudo trata-se de uma pesquisa de natureza bibliográfica e delineada como uma revisão integrativa da literatura, a qual visa compartilhar o estado da arte envolvendo a técnica de sinterização a frio. Assim, para a confecção deste trabalho foram pesquisados diversos artigos científicos na literatura correspondente, aos quais indicaram uma extensa produção desde o ano de 2016 com potencial crescimento em 2020 e 2021. Os trabalhos analisados versaram, entre outros, sobre os principais processos e aplicações dos materiais cerâmicos (GRASSO, 2020), biocerâmicos (RUBENIS, 2021), hidroxiapatitas (HASSAN, 2021), nanopartículas de maghemita (Spencer, 2019), baterias de zinco-ar (HOMOLA, 2020) e materiais de construção civil (ZAHABI, 2021), obtidos por sinterização a frio.

MÉTODO

O presente estudo trata-se de uma pesquisa qualitativa e de natureza bibliográfica, delineada como uma revisão integrativa da literatura. Assim, as etapas que compõem o presente artigo são divididas em seis estágios: (i) identificação do tema e seleção das hipóteses; (ii) estabelecimento de critérios para inclusão e exclusão de estudos; (iii) definição das informações a serem extraídas; (iv) avaliação dos estudos incluídos; (v) interpretação dos resultados e (vi) apresentação da revisão. Os operadores booleanos utilizados são: “Materiais Cerâmicos”, “Sinterização a

Frio” e “Aplicações Tecnológicas”. No que tange ao levantamento dos artigos presentes na literatura, foram feitas buscas nas bases de dados Google Acadêmico, ACS *Publications* e *Web of Science* por conterem as principais publicações científicas do tema proposto. Assim, como critérios de inclusão, adotou-se o intervalo temporal 2016 a 2021, área temática Engenharias e Ciências Exatas e da Terra) idioma língua inglesa) e tipologia da produção artigos revisados por pares.

O levantamento bibliográfico implicou na seleção de 100 artigos. No intuito de especificar à amostra preliminar, foram feitas duas etapas de filtragem, a saber: a primeira levando em consideração a análise dos títulos, resumos e palavras-chave e a segunda que consistiu na leitura completa dos artigos. Deste modo, restaram 53 artigos como amostra final do processo revisional. Os artigos filtrados foram analisados a partir de uma leitura crítica e levantamento preciso dos resultados, categorizando os achados e resumindo as informações de maneira analítica. Uma vez analisados por meio de uma leitura crítica e levantamento preciso dos resultados, o acervo bibliográfico dos principais artigos foram analisados (Figura 1), os quais indicaram uma extensa produção área de sinterização a frio desde o ano de 2016 com potencial crescimento em 2020 e 2021.

Figura 1 - Pesquisa bibliográfica da literatura atual.

Ano	Autores	Resumo
2021	Nur	ZnO de tamanho nanométrico com densidade acima de 99%
	Rubens	Densificação de fosfato de cálcio amorfo
	Hassan	Hidroxiapatita de cálcio nanoestruturada seca
	Zahabi	Carbonato de cálcio para aplicações em materiais de construção
	Galotta	Terra diatomácea
	Rajran	Antena de ressonador de ferrita
2020	Ndayishimiye	Comparação entre a sinterização hidrotérmica e o processo de sinterização a frio
	Grasso	Processo de sinterização a frio
	Wang	Cerâmicas e dispositivos dielétricos e microondas
	Jayasayee	Eletrodos porosos de zinco para baterias recarregáveis de zinco-ar
2019	Spencer	Maghemita
	Yu	Compreensão e aplicações do processo de sinterização à frio
2018	Guo	Compositos de cerâmicas-polímeros
2017	Randal	Cerâmicas e compositos
	Guo	Cerâmica de ZnO
	Funahashi	Densificação e crescimento de grãos de cerâmicas ZnO
	Induja	Mineral silimanita
	Maria	Situação atual e perspectivas
2016	Guo	Processo de sinterização a frio com assistência hidrotérmica
	Guo	Compositos de materiais cerâmicos

Fonte: Os autores, 2022.

CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO A FRIO

No processo de sinterização a frio, o princípio de ativação termodinâmica é dado pela redução da área superficial por meio do coalescimento do material a ser sinterizado, de modo que a variação de energia livre total (ΔG) envolvendo essa transformação é da ordem de algumas dezenas de cal/mol, enquanto a energia envolvida na formação das fases cristalinas é cerca de milhares de cal/mol. Esse fato justifica as altas temperaturas do processo convencional de sinterização, ao qual tem papel de fornecer energia suficiente para romper a barreira de ativação do processo (WANG, 2020). Por outro lado, o CSP, a pressão aplicada em um material imerso numa fase líquida é capaz de promover mecanismos que favorecem o transporte de massa, alterando a demanda de energia para que o processo ocorra. Assim, a temperatura é reduzida devido à adição de componentes que viabilizam a solubilização do material e à pressão aplicada.

A atuação da pressão e de mecanismos de dissolução-precipitação agem de forma combinadas em dois estágios distintos com taxas distintas de densificação. O primeiro estágio é dominado pela compactação e rearranjo de partículas, enquanto o segundo estado ocorre em uma menor taxa de densificação e é marcado pelo mecanismo de dissolução-precipitação (WANG, 2020). As partículas no primeiro estágio são compactadas e rearranjadas ao mesmo tempo que a solução é redistribuída para os espaços vazios. Há grande similaridade nos processos de prensagem a seco, porém a presença da solução atua melhorando a compactação pela atuação de três mecanismos: pressão adicional devido a capilaridade, ação lubrificante facilitando o rearranjo das partículas e dissolução preferencial das pontas, o que torna as partículas mais susceptíveis ao encaixe. Assim, a dissolução é mais intensa quanto maior for a pressão aplicada (WANG, 2020; YU, 2019).



No segundo estágio, os grãos já coalescidos sofrem difusão de átomos preenchendo os espaços vazios, crescendo nas interfaces entre grãos e assim reduzindo a área superficial.

Na sinterização convencional os mecanismos são difusão no estado sólido e evaporação-condensação, sendo o primeiro mecanismo desprezível. Já no CSP o sólido está parcialmente dissolvido no líquido que envolve a fase sólida. Uma vez que a temperatura esteja acima da temperatura de ebulição do líquido esse evapora concentrando a solução remanescente que tende a cristalizar nas regiões de interface preenchendo assim os espaços vazios. As condições favoráveis tornam esse mecanismo dominante. Esse processo funciona muito bem uma vez que o material cerâmico envolvido tenha boa solubilidade no solvente e dissolva de forma congruente (WANG, 2020). A dissolução incongruente é caracterizada pela dissolução preferencial de um ou mais íons presentes na cerâmica em relação a outros. Esse fato gera uma solução com composição diferente da cerâmica. Caso isso ocorra, é possível adequar a composição química da solução por adições de componentes, seja na fase solúvel, seja na forma de nanopartículas.

Os componentes adicionados têm o papel de garantir que no segundo estágio do processo a composição formada do material depositado devido a evaporação da fase líquida seja similar a composição da matriz cerâmica já consolidada (WANG, 2020). De acordo com Galotta *et al.* (2021), os primeiros materiais feitos por CSP foram principalmente sais e compostos solúveis, mas também foram produzidos materiais ferroelétricos, piezoelétricos, cerâmica magnética, semicondutores, biocerâmicas e condutores iônicos (GALOTTA, 2021). Assim verifica-se um grande rol de cerâmicas que podem ser produzidas pela técnica de CSP, abrangendo um amplo campo de atuação para materiais cerâmicos.

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

A caracterização dos produtos toma um lugar central tanto para avaliar trabalhos que visam aprimorar o processo de produção de cerâmica via sinterização a frio como para a comparação entre os processos existentes. Como as cerâmicas produzidas são de diversas naturezas e aplicações suas caracterizações variam também bastante. A análise granulométrica é importante para correlacionar a dispersão granulométrica das amostras o que é um parâmetro que afeta a densidade final e resistência dos produtos. Normalmente é realizada por equipamentos de medição a laser. As densidades tanto das matérias primas quanto das cerâmicas podem ser obtidas envolvendo diferentes técnicas. Para medir densidade de carga, densidade aparente e densidade real foram usadas técnicas como o método geométrico, método de Arquimedes e Pícnometria de Hélio, respectivamente (GIRALDI, 2012; HASHMI, 2016; INDUJA, 2017; NDAYISHIMIYE, 2020; ZAHABI, 2021).

As fases presentes nas cerâmicas e pós é determinada por Difrração de Raios-X, enquanto a microestrutura das peças produzidas é comumente avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura e/ou Microscopia Eletrônica de Transmissão. A composição química pode ser avaliada qualitativamente por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva, enquanto a composição química total pode ser indicada pela Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma. O volume de poros e área superficial são parâmetros importantes na compreensão da morfologia interna das cerâmicas e poderão ser avaliados pelos métodos de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio e Brunauer-Emmett-Teller (BET). Outras técnicas de espectroscopia poderão ser usadas em casos específicos (GALOTTA, 2021; GIRALDI, 2012; HASHMI, 2016; INDUJA, 2017; NDAYISHIMIYE, 2020; ZAHABI, 2021).

Ensaio de caracterização mecânica, térmica e elétrica são também realizados de acordo com as características dos produtos de cada trabalho. Análise termogravimétrica, microdureza, ensaios de compressão, de resistência a flexão, vida de bateria e outros parâmetros elétricos. Uma ferramenta importante na caracterização de materiais cerâmicos é a espectroscopia Raman, onde se pode observar os modos vibracionais efetuando a caracterização do material, assim como possíveis transições de fase que possam ocorrer com variação de pressão e temperatura.

BIOCERÂMICAS

A sinterização a frio tem sido aplicada na fabricação, entre outras, de biocerâmicas nanocristalinas (RUBENIS, 2021), hidroxiapatita (HASSAN, 2021), nanopartículas de maghemita (SPENCER, 2019) e baterias de zinco-ar (JAYASAYEE, 2020). As biocerâmicas que têm ou são feitas de fosfato de cálcio amorfo são empregadas na substituição óssea artificial (RUBENIS, 2021). Isso decorre do fato da apatita de baixa cristalinidade ser a principal componente do osso natural, assim, esse material cerâmico apresenta estrutura que mimetiza o osso natural (VALLET, 2004). A hidroxiapatita de cálcio $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, trata-se de um constituinte natural dos ossos e consiste em uma das apatitas comumente estudada devido sua ampla aplicação em várias áreas de pesquisa (HASSAN, 2021).

No trabalho de Hassan *et al.* (2021), foi mostrado que a obtenção da hidroxiapatita é possível por meio da sinterização a frio a 200°C e sob pressão de 500 MPa. Os materiais à base de apatita são usados também como fertilizantes, condutores iônicos, substitutos do tecido ósseo e implantes. A apatita também pode ser usada para a remoção de íons de metais pesados como cério, estrôncio e cádmio

de água contaminada (IBRAHIM, 2020; METWALLY2017). O iodo pode ser incorporado à estrutura cristalina da apatita, substituindo-o na posição aniônica na forma de iodeto e iodato (HENNING, 1999; COULON, 2017). Além disso, a alta resistência da hidroxiapatita à corrosão aquosa a torna atraente para uso como matriz de imobilização de rejeitos radioativos (COULON, 2017).

CONSTRUÇÃO CIVIL

A produção de Cimento Portland Comum (CPC) é responsável por cerca de 7% da emissão global de CO_2 , sobretudo, devido os tipos de tratamentos térmicos envolvidos no processo de fabricação (MEHTA, 2014). Uma alternativa sustentável consiste em substituir parte do cimento comum por materiais abundantes na natureza e processados a baixas temperaturas, como por exemplo, as argilas e calcários (ZAHABI, 2021).

No trabalho reportado por Avet e Scrivener (2019), observou-se que baixos teores de caulinita presentes na argila usada como substituinte (aproximadamente 30%) do cimento podem fornecer propriedades mecânicas e de durabilidade comparáveis ou superiores às amostras de concreto ou argamassa elaboradas somente com cimento comum.

Outra alternativa promissora aos materiais da construção civil, consiste na implementação da técnica de sinterização a frio, responsável pela redução da energia associada aos processos convencionais de altas temperaturas. Não obstante, em virtude da simplicidade e custo-benefício, a sinterização a frio é também útil na obtenção de materiais de construção civil em áreas remotas (AVET, 2019; EFFINGER, 1994). Nesse contexto, a sinterização hidrotérmica a frio, atualmente utilizada como um método alternativo para a produção de materiais pré-moldados, trata-se de um mecanismo puramente físico-químico, causado por tensões compressivas nas zonas de contato dos solutos,

capazes de impulsionar a precipitação mediante evaporação da fase líquida (GUO, 2018). No trabalho reportado por Zahabi, Said e Memari (2021), avaliou-se a sinterização hidrotérmica a frio sob pressão e temperaturas comparativamente baixas. CaCO_3 triturado (CCT) e CaCO_3 precipitado (CCP) foram usados como material primário, assim como Cimento Portland Comum (CPC) e óxido de zinco.

Testes de resistência à compressão mostraram resultados promissores para argamassas com cimento substituído em sua maioria por CCT. Além disso, observou-se que a solução aquosa de NaOH superou os agentes umectantes NaCl e ácido acético na sinterização de grãos de CCT e CCP, e que a inserção de agentes plastificantes como fibras, sílica e/ou argila mineral ao carbonato de cálcio pode ser favorecida pela técnica, devido à baixa temperatura de sinterização (ZAHABI, 2021).

FOTOANODOS DE TiO_2 PARA CÉLULAS SOLARES

O interesse em novos protocolos de fabricação de células solares tem impulsionado a busca por materiais adequados com propriedades aprimoradas (HOMOLA, 2020), sobretudo, quanto à manufatura de componentes eletrônicos a baixas temperaturas. O fotoanodo TiO_2 é um componente importante em várias tecnologias de filmes finos, tais como dispositivos para produção de hidrogênio (EFTEKHARI, 2017; PRIEBE, 2015), armazenamento de energia (LI, 2015) e/ou tratamento fotocatalítico de água (LEVCHUK, 2016; MENDEZ-MEDRANO, 2016), bem como células solares sensibilizadas por corante (WEERASINGHE, 2013; GONG, 2017; HASHMI, 2016) e células solares de perovskita (GRATZEL, 2017; WILLIAMS, 2016; RAZZA, 2016; GREEN, 2017).

No trabalho reportado por Homola *et al.* (2020), empregou-se a síntese de fotoanodos de TiO_2 mesoporoso através do processamento de plasma a baixa temperatura (70°C) em células solares de perovskita. Os dispositivos apresentaram eficiência de conversão de energia de aproximadamente 12%. O tratamento rápido de plasma para o TiO_2 polissiloxano revelou-se um processo atóxico, sustentável, tecnicamente viável e com potencial para integração na fabricação de dispositivos de baixo custo. Além disso, a técnica de sinterização a frio assistida por plasma pode atuar como potencial substituinte às técnicas comerciais de impressão e por tratamentos com raios ultravioletas (HOMOLA, 2020).

ZEÓLITAS MESOPOROSAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

A classificação das zeólitas é fundamentada na topologia da estrutura e cada material recebe um código contendo três letras maiúsculas (COLELLA, 2014). A zeólita Li-ABW pertence ao grupo das Filipitas e pode ser obtida por meio da técnica de sinterização a frio (EKELEME, 2021; HE, 2020). No trabalho reportado por Ekeleme, Ekwueme e Agunwamba (2021), os resultados revelaram que o material composto por 30% de bentonita e 70% de cinzas volantes é adequado para o revestimento de aterros sanitários, atendendo aos critérios de resistência e permeabilidade.

A simulação realizada para cinco contaminantes mostrou que o composto desempenhou papel crucial na redução da lixiviação de metais pesados, sugerindo uma espessura de revestimento na faixa de 126-154 cm. No trabalho de He *et al.* (2020), relatou-se que o custo da membrana composta por zeólita de geopolímero-Li-ABW, fabricada por meio de uma geopolimerização seguida por processamento

hidrotérmico, com temperatura ideal de síntese de 180°C, usando cinza volante de leito fluidizado circulante como matéria-prima, foi muito menor do que a membrana de cerâmica inorgânica tradicional. Além disso, os resultados sugeriram que a membrana composta por geopolímero-zeólita tem uma aplicação potencial para a remoção efetiva de contaminantes de Cr (VI) de águas residuais.

RESSONADORES DIELÉTRICOS

Cerâmicas dielétricas consistem em componentes eletrônicos comumente usados em modernos sistemas de comunicação sem fio, incluindo antenas, ressonadores e capacitores (RAJAN, 2021; YUE, 2021). Entretanto, a fabricação desses materiais ocorre convencionalmente em temperaturas superiores a 1000°C, dificultando a co-sinterização com outros materiais de baixo ponto de fusão (SANTHA, 2020). Nesses dispositivos, os principais parâmetros avaliados são a permissividade relativa (ϵ_r), o fator de qualidade (Qxf) e o coeficiente de temperatura da frequência ressonante.

No estudo de Santha, Rakhi e Subodh (2020), amostras de $x\text{MgTiO}_3\text{-NaCl}$, compósitos cerâmicos amplamente utilizados em aplicações de ressonadores dielétricos e capacitores multicamada, foram preparados satisfatoriamente pelo processo de sinterização a frio, reduzindo a temperatura de sinterização de 1400°C para 250°C, em 30 minutos, sob pressão uniaxial de 450 MPa. Os resultados indicaram que a densidade, o tamanho do grão e a homogeneidade das partículas influenciaram o valor do fator de qualidade dos compósitos.

Além disso, observou-se que a permissividade relativa (ϵ_r) do compósito $x\text{MgTiO}_3\text{-NaCl}$ aumentou, enquanto o coeficiente de temperatura da frequência ressonante diminuiu com o aumento da razão



em peso do MgTiO_3 ; Qxf consiste em uma medida da capacidade do ressonador em armazenar energia e, nessas circunstâncias, a mostra apresentou uma variação não linear com um valor máximo de 29.500 GHz em $x = 0,2$. Já no trabalho reportado por Yue *et al.* (2021), compósitos cerâmicos $\text{MgTiO}_3\text{-LiTiO}_3$ foram preparados satisfatoriamente por sinterização a frio a 160°C e 300 MPa durante 1 hora. Foram obtidos compósitos com densidade relativa superior a 92%, baixo valor do coeficiente de temperatura da frequência ressonante e elevada permissividade relativa, evidenciando um desempenho excelente da cerâmica dielétrica (YUE, 2021).

NANOESTRUTURAS DE ZNO COM ELEVADA DENSIDADE

Nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) podem ser obtidas por sinterização a frio e aplicadas em sensores de gás (WANG, 2012), materiais piezoelétricos (WANG, 2006) e termoelétricos (OHTAKI, 1996). Assim, parâmetros de sinterização a frio como temperatura, pressão, fase aquosa, taxa de aquecimento e tempo de permanência têm sido discutidas na literatura (NUR, 2021; NDAYISHIMIYE, 2020; GUO, 2018; GUO ET AL, 2016). Devido ao caráter dinâmico da técnica, os mecanismos de densificação são complexos e ainda elusivos (BIESUZ, 2020). No entanto, a densificação geralmente pode ser descrita por estágios distintos que dependem primordialmente do conteúdo volumétrico de líquido no pó inicial (MARIA, 2017; BIESUZ, 2020).

No estudo reportado por Nur *et al.* (2021), cuja finalidade trata-se em demonstrar que a caracterização específica do pó inicial (isto é, tamanho das partículas, natureza dos aglomerados e coeficiente de fricção) pode influenciar na sinterização a frio de nanoestruturas de ZnO , observou-se que a diminuição da partícula primária para a

faixa nanométrica tem influência crítica no processo de densificação, sobretudo, devido à aglomeração provocada pela elevada área superficial das partículas (MACLAREN, 1999; GIRALDI, 2012). Com essa finalidade, utilizou-se dois tipos de óxidos de zinco comumente comercializados, cujos tamanhos de partículas variavam entre 20-30 nm para o primeiro material e o segundo entre 40-100 nm.

Assim, constatou-se que a seleção da taxa de aquecimento depende das propriedades específicas do material no que diz respeito à condutividade térmica e elétrica para desempenhar seu papel de forma eficaz. Estudos de compactação mostraram melhores resultados com pressão máxima de 300 MPa para sinterização a frio a 250°C usando 3,2% em peso de conteúdo de água deionizada. Com outros parâmetros constantes, a densificação foi observada em função do tempo de permanência, sendo a amostra sinterizada a frio responsável pela obtenção de ZnO com baixa desordem microestrutural sem a necessidade de tratamento térmico. No entanto, ainda é necessário investigar mais profundamente a natureza dos contornos (NUR, 2021).

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Devido à notável redução no consumo de energia, o processo de sinterização a frio tem despertado bastante interesse tecnológico, sobretudo, quando aplicado às cerâmicas funcionais. Atualmente, a técnica tem demonstrado perspectivas satisfatórias no campo das electrocerâmicas, materiais piezoelétricos, termoelétricos, catalisadores, abrasivos e refratários. No entanto, por se tratar de um método recente e suscetível às pesquisas futuras, estudos atuais indicam que a densificação dos materiais é caracterizada pela combinação entre elevadas pressões e fases líquidas transitórias, as quais aceleram o transporte

de massa por difusão em temperaturas inferiores às demais técnicas de sinterização. Além disso, o potencial da sinterização a frio para uso industrial é considerável, principalmente, devido à diversidade nas aplicações tecnológicas e possibilidade na obtenção de compósitos com polímeros e outros diferentes tipos materiais, algo impossível na sinterização convencional, por causa das elevadas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras de fomento Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico Tecnológico (FUNCAP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, assim como à Universidade Federal do Ceará (UFC) e ao Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (PPGECM-UFC).

REFERÊNCIAS

AVET, F.; SCRIVENER, K. Concrete Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC₃) Compared with Conventional Cements. *Adv. Civ. Eng. Matter*, v. 8, p. 275-286, 2019.

BIESUZ, M. *et al.* A Theoretical Analysis of Cold Sintering. *Advances in Applied Ceramics*, v. 119, n. 2, p. 75-89, 2020.

COLELLA, C.; WISE, W. S. The IZA Handbook of Natural Zeolites: A Tool of Knowledge on the Most Important Family of Porous Minerals. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 189, p. 4-10, 2014.

COULON, A. *et al.* Key Parameters for Spark Plasma Sintering of Wet-Precipitated Iodate-Substituted Hydroxyapatite. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 8, p. 2009-2016, 2016.

EFFINGER, M.; TUCKER, D. **Statistical Design Study of Lunar Ceramic**. George C. Marshall Space Flight Center: National Aeronautics and Space Administration, 1994.

EKELEME, A. C.; EKWUEME, B. N.; AGUNWAMBA, J. C. Modeling Contaminant Transport of Nitrate in Soil Column. **Emerging Science Journal**, v. 5, n. 4, p. 471-485, 2021.

FTEKHARI, A.; BABU, V. J.; RAMAKRISHNA, S. Photoelectrode Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11078-11109, 2017.

FUNAHASHI, S. *et al.* Demonstration of the Cold Sintering Process Study for the Densification and Grain Growth of ZnO Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 546-553, 2017.

GALOTTA, A. *et al.* Cold Sintering of Diatomaceous Earth. **Journal American Ceramic Society**, v. 104, n. 9, p. 4329-4340, 2021.

GIRALDI, T. R. *et al.* Effect of Synthesis Parameters on the Structural Characteristics and Photocatalytic Activity of ZnO. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2-3, p. 505-511, 2012.

GONG, J. *et al.* Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234-246, 2017.

GRASSO, S. *et al.* A Review of Cold Sintering Process. **Advances in Applied Ceramics**, v. 119, n. 3, p. 115-143, 2020.

GRATZEL, M. The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 3, p. 487-491, 2017.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A. Perovskite Solar Cells: the Birth of a New Era in Photovoltaics. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 4, p. 822-830, 2017.

GUO, H.; BAYER, T. J. M.; GUO, J.; BAKER, A.; RANDALL, C. A. Cold Sintering Process for 8 mol% Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 . **Ceramics**. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 5, p. 2303-2308, 2017.

GUO, H.; GUO, J.; BAKER, A.; RANDALL, C. A. Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 32, p. 20909-20915, 2016.

GUO, J. *et al.* Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 39, p. 7115-7121, 2016.

GUO, J. *et al.* Recent progress in applications of the cold sintering process for ceramic-polymer composites. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 39, p. 1-15, 2018.

HASHMI, S. G. *et al.* Dye-Sensitized Solar Cells with Inkjet-Printed Dyes. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 7, p. 2453-2462, 2016.

HASSAN, M. U.; AKMAL, M.; RYU, H. J. Cold Sintering of as-Dried Nanostructured Calcium Hydroxyapatite without Using Additives. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 811-822, 2021.

HE, P. Y. *et al.* Low-Cost and Facile Synthesis of Geopolymer-Zeolite Composite Membrane for Chromium (VI) Separation from Aqueous Solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 1-11, 2020.

HENNING, P. A.; LIDIN, S.; PETRICEK, V. Iodo-Oxyapatite, the First Example from a New Class of Modulated Apatites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 55, n. 2, p. 165-169, 1999.

HOMOLA, T. *et al.* Perovskite Solar Cells with Low-Cost TiO_2 Mesoporous Photoanodes Prepared by Rapid Low-Temperature (70°C) Plasma Processing. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 12, p. 12009-12018, 2020.

IBRAHIM, M. *et al.* Hydroxyapatite, a Multifunctional Material for Air, Water and Soil Pollution Control: A Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, p. 1-18, 2020.

INDUJA, I.J.; Sebastian, M.T. Microwave Dielectric Properties of Mineral Sillimanite Obtained by Conventional and Cold Sintering Process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 5, p. 2143-2147, 2017.

JAYASAYEE, K. *et al.* Cold Sintering as a Cost-Effective Process to Manufacture Porous Zinc Electrodes for Rechargeable Zinc-Air Batteries. **Processes MDPI**, v. 8, n. 5, p. 1-12, 2020.

LEVCHUK, I. *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity Through Insertion of Plasmonic Nanostructures into Porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Hybrid Composite Films. **Journal of Catalysis**, v. 342, p. 117-124, 2016.

LI, W. *et al.* General Strategy to Synthesize Uniform Mesoporous TiO_2 /Graphene/Mesoporous TiO_2 Sandwich-Like Nanosheets for Highly Reversible Lithium Storage. **Nano Letters**, v. 15, n. 3, p. 2186-2193, 2015.

MACLAREN, I.; TRUSTY, P. A.; PONTON, C. B. A Transmission Electron Microscope Study of Hydrothermally Synthesized Yttrium Disilicate **Powders**. **Acta Materialia**, v. 47, n. 3, p. 779-791, 1999.

MARIA, Jon-Paul. *et al.* Cold Sintering: Current Status and Prospects. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3205-3218, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 4a ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Publishing, 2014.

MENDEZ-MEDRANO, M. G. *et al.* Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation Under Visible Light. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 43, p. 25010-25022, 2016.

METWALLY, S. S.; AHMED, I. M.; RIZK, H. E. Modification of Hydroxyapatite for Removal of Cesium and Strontium Ions from Aqueous Solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 438-444, 2017.

NDAYISHIMIYE, A. *et al.* Comparing Hydrothermal Sintering and Cold Sintering Process: Mechanisms, Microstructure, Kinetics and Chemistry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 4, p. 1312-1324, 2020.

NUR, K. *et al.* Influence of Powder Characteristics on Cold Sintering of Nano-Sized ZnO with Density Above 99. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 4, p. 2648-2662, 2021.

OHTAKI, M. *et al.* High-Temperature Thermoelectric Properties of (Zn_{1-2x}Al_x)O. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1816-1818, 1996.

PRIEBE, J. B. *et al.* Solar Hydrogen Production by Plasmonic Au-TiO₂ Catalysts: Impact of Synthesis Protocol and TiO₂ Phase on Charge Transfer Efficiency and H₂ Evolution Rates. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 4, p. 2137-2148, 2015.

RAJAN, A.; SOLAMAN, S. K.; GANESANPOTTI, S. Cold Sintering: An Energy-Efficient Process for the Development of SrFe₁₂O₁₉-Li₂MoO₄ Composite-Based Wide-Bandwidth Ferrite Resonator Antenna for Ku-Band Applications. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 3, n. 5, p. 2297-2308, 2021.

RANDALL, C. A. *et al.* Cold Sintering Ceramics and Composites}. Depositante: University Park, PA (US), US20170088471A1. Depósito: 27 setembro de 2016. Concessão: 30 de Março de 2017.

RAZZA, S. *et al.* Research Update: Large-Area Deposition, Coating, Printing, and Processing Techniques for the Upscaling of Perovskite Solar Cell Technology. **APL Materials**, v. 4, n. 9, p. 1-15, 2016.

RUBENIS, K. *et al.* Densification of Amorphous Calcium Phosphate Using Principles of the Cold Sintering Process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 912-919, 2021.

SANTHA, N.; RAKHI, M.; SUBODH, G. Fabrication of High Quality Factor Cold Sintered MgTiO_3 -NaCl Microwave Ceramic Composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 255, p. 1-8, 2020.

SPENCER, M. P. *et al.* Cold Sintering to form Bulk Maghemite for Characterization Beyond Magnetic Properties. **International Journal of Ceramic Engineering & Science**, v. 1, n. 3, p. 119-124, 2019.

TAVERI, G. *et al.* Bio-Inspired Hydro Pressure Consolidation of Silica. **Adv Funct Mater**, v. 28, n. 48, p. 1-8, 2018.

VALLET-REGI, M.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M. Calcium Phosphates as Substitution of Bone Tissues. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 1-31, 2004.

WANG, L. *et al.* Cold Sintering of Microwave Dielectric Ceramics and Devices. **Journal of Materials Research**, v. 36, n. 2, p. 333-349, 2020.

WANG, L. *et al.* ZnO Nanorod Gas Sensor for Ethanol Detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 237-243, 2012.

WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. **Science**, v. 312, n. 5771, p. 242-246, 2006.

WEERASINGHE, H. C.; HUANG, F.; CHENG, Y. Fabrication of Flexible Dye Sensitized Solar Cells on Plastic Substrates. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 174-189, 2013.

WILLIAMS, S. T. *et al.* Current Challenges and Prospective Research for Upscaling Hybrid Perovskite Photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 5, p. 811-819, 2016.

YU, T. *et al.* Current Understanding and Applications of the Cold Sintering Process. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 654-664, 2019.

YUE, T. *et al.* Multilayer Co-Fired Microwave Dielectric Ceramics in MgTiO_3 - Li_2TiO_3 System with Linear Temperature Coefficient of Resonant Frequency. **Scripta Materialia**, v. 205, p. 1359-6462, 2021.

ZAHABI, M.; SAID, A.; MEMARI, A. Cold Sintering of Calcium Carbonate for **Construction Material Applications**. **ACS Omega**, v. 6, n. 4, p. 2576-2588, 2021.



5

Jéssica M. M. Silva
Breno C. C. Oliveira
Karoline S. F. Luz
Aimée G. J. Brito
Mayara S. S. Nascimento
Renata A. Silva
Aureliano X. Santos
Verônica C. S. Diniz

Efeito do tempo de sinterização nas características estruturais de cerâmicas magnéticas



Resumo: Neste trabalho, nanopartículas de ferrita $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$ e $0,5$) foram sintetizadas por reação de combustão e avaliadas suas características estruturais utilizando a variação do tempo de sinterização como parâmetro. As amostras foram sinterizadas na temperatura de 1200°C por 1, 2 e 4 horas e caracterizadas por difração de raios-X. Diante dos resultados, observou-se que a síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para a obtenção da $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$ e $0,5$) monofásica e a sinterização das amostras em função da elevação do tempo proporcionou o aumento tanto da cristalinidade quanto do tamanho de cristalito.

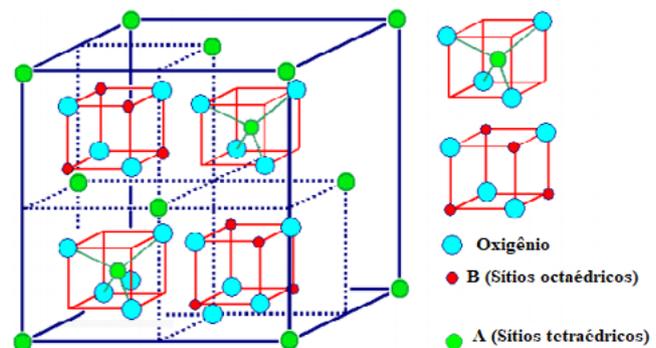
Palavras-chave: ferrita de cobalto; sinterização; síntese por combustão.

INTRODUÇÃO

As ferritas são materiais que exibem comportamento ferromagnético e representam importantes produtos comerciais para as indústrias de eletrônica devido às características magnéticas, elétricas, estruturais e morfológicas, podendo ser aplicadas, por exemplo, em transformadores, dispositivos de transmissão, aplicações biomédicas, para fins de absorção de radiação eletromagnética, entre outros (CABRAL, 2012; ISSA *et al.*, 2013).

As ferritas são óxidos metálicos com uma estrutura cristalina do tipo espinélio, de fórmula geral AB_2O_4 , em que A e B são cátions metálicos posicionados em dois sítios cristalográficos diferentes: tetraédrico e octaédrico (Fig. 1). Os exemplos comuns são MFe_2O_4 (em que: M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) e mostram excelentes propriedades quando o tamanho da partícula se aproxima da faixa nano, onde costumam apresentar características únicas em relação aos materiais convencionais, sendo cada vez mais importantes em diversos campos de conhecimento e aplicações tecnológicas (ISSA, *et al.* 2013; CAO *et al.*, 2014).

Figura 1 - Estrutura de ferrita tipo espinélio mostrando sítios tetraédricos e octaédricos.



Fonte: ISSA, *et al.*, (2013).

Exemplos de ferritas com excelentes propriedades para diversas aplicações são as de cobalto e cobre. A de cobalto (CoFe_2O_4) é um óxido com estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, que apresenta moderada magnetização de saturação (cerca de 4.105 J/m^3), excelente estabilidade química e elevada dureza, sendo um ótimo material para mídias de gravação e outras aplicações tecnológicas (ZEESHAN, T. *et al.*, 2018; MANE *et al.*, 2011).

A ferrita de cobre também apresenta arranjo do tipo espinélio. Ela exibe alta condutividade elétrica, alta estabilidade térmica e são semicondutores magnéticos, o que lhes confere uma gama de aplicação muito ampla (MANE *et al.*, 2011). Para melhorar suas propriedades físicas, pode ser feita a dopagem com outros metais de transição. Diante disso, o íon Cu^{2+} é geralmente utilizado para substituir os íons Co ou Fe na CoFe_2O_4 , para adaptar suas propriedades magnéticas e reduzir a temperatura de sinterização (SAMAVITI *et al.*, 2016; CAO *et al.*, 2014).

Vários estudos comprovam que o efeito da dopagem é bastante significativo. O íon Cu^{2+} é geralmente usado para substituir os íons Co ou Fe na CoFe_2O_4 , para adaptar suas propriedades magnéticas e reduzir a temperatura de sinterização. Cao *et al.* (2014) em uma análise da $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada pelo método hidrotermal e sinterizada apresentaram resultados que mostraram que, ao aumentar o teor de Cu, a magnetização de saturação diminuiu. Também foi constatado que a coercividade varia, inicialmente exibindo uma tendência crescente, mas depois decrescendo.

A substituição de Cu em ferritas de CoFe_2O_4 pode resultar em uma estrutura distorcida, pois assim como a ferrita de cobre, apresenta a estrutura espinélio inversa, com o Co^{2+} nos locais octaédricos e o Fe^{3+} igualmente disperso entre os locais octaédricos e tetraédricos; já nas ferritas de cobre, cerca de 6 a 24% dos íons Cu^{2+} residem nos sítios tetraédricos, dependendo da preparação da amostra. Consequentemente, a síntese de ferrita cobalto-cobre pode apresentar uma distorção. Esse tipo deve produzir alta coercividade, o que o torna um material magnético duro, útil para a gravação de mídias (ZEESHAN *et al.*, 2018).



Mane et. al. (2011) relataram que, variando a concentração de Co, Cu e Zn em nanopartículas de ferritas de Co - Cu - Zn, as propriedades magnéticas são melhoradas e os parâmetros de rede são alterados. A ferrita de cobalto apresenta boas propriedades magnéticas, anisotropia magnetocristalina, alta coercividade e magnetização de saturação moderada. A adição do íon Co^{2+} na $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foi estudada com a finalidade de induzir uma anisotropia magneto-cristalina maior. Através da análise por difração de raios-X foi constatada uma fase de espinélio única com picos correspondentes às ferritas de Cu-Co-Zn típicos e ausência de quaisquer outras fases de impurezas, concluindo que a substituição de Cu^{2+} por Co^{2+} aumenta a cristalinidade geral da fase espinélio. Outras conclusões obtidas foram: O tamanho de partícula estimado mostrou uma tendência decrescente com o aumento no teor de Co; medidas magnéticas mostram um aumento no valor de M_s para $x \leq 0,3$ e para $x > 0,3$ mostra uma tendência decrescente, que sugere que a redistribuição de cátions ocorre com maior substituição de Co^{2+} , o que acaba resultando em enchimento preferencial de íons Co e/ou Cu no sítio tetraédrico; a magnetização aumenta até $x = 0,3$ e depois diminui com o aumento do teor de x em Co^{2+} (MANE *et al.*, 2011).

Samavati e Ismail (2016) realizaram um estudo de substituição de Cu por Co da CoFe_2O_4 com o objetivo de analisar a influência do teor de cobre nas características espectroscópicas e atividades antibacterianas. Eles constataram que: o tamanho da nanopartícula de CoFe_2O_4 é aproximadamente 30nm, enquanto que o tamanho de CuFe_2O_4 é por volta de 20nm; todas as amostras possuem uma estrutura espinélio cúbica; ao aumentar o teor de Cu na amostra, o nível de cristalinidade diminuí, criando defeitos e desordem local; a substituição do Cu em CoFe_2O_4 melhora bastante a atividade antibacteriana. Eles ainda propõem que essas nanopartículas podem substituir alguns antibióticos usados para combater bactérias patogênicas no trato gastrointestinal dos animais e também podem ser usadas como um ingrediente em loções, cremes e pomadas para aplicações dermatológicas ou outras aplicações biomédicas.

Diante da importância das nanopartículas de ferritas, pesquisadores estão concentrando seus esforços no desenvolvimento de métodos simples e eficazes para a produção desses materiais com tamanho e morfologia controlados e, conseqüentemente, adequando suas propriedades (CAO *et al.*, 2014). Um método muito eficaz é a reação por combustão, que vem se destacando principalmente pela facilidade de sua aplicação, ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e pelo curto tempo de duração (ISSA *et al.*, 2013).

Diante da importância tecnológica das ferritas de cobalto, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas. Entre elas, pode-se destacar: Chandra *et al.* (2016) demonstraram a influência da temperatura de sinterização nas propriedades magnéticas e estruturais da ferrita de cobalto preparada pelo método sol-gel. Os resultados do DRX mostraram que o tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura e esse resultado é ainda mais evidente acima de 500 °C. O estudo relata que o valor de magnetização de saturação é aumentado através do aumento da temperatura de sinterização. Isso ocorre devido às grandes áreas superficiais, que estimulam elevadas energias de superfície. Devido aos grandes valores de magnetização de saturação, elas são adequadas para aplicações como armazenamento de informações de alta densidade e tecnologia de ferrofluidos.

Karaagac *et al.* (2018) sintetizaram ferritas de cobalto supermagnéticas (SCFNs) pelo método de co-precipitação e os parâmetros de síntese (tempo de reação e taxa de agitação) foram variados para investigar o efeito do parâmetro sobre as propriedades. Os resultados demonstraram que a magnetização aumentou consistentemente com o tamanho das partículas à medida que o tempo de reação aumentou e a taxa de agitação diminuiu. Embora o tempo de reação tenha sido efetivo sobre o tamanho das nanopartículas, a taxa de agitação também teve influência no tamanho e, portanto, na magnetização. Logo, pode ser concluído que os SCFNs com propriedades desejáveis podem ser adaptados alterando os parâmetros de síntese, tendo o potencial para uso até em aplicações biomédicas.



Uma extensa quantidade de pesquisas tem focado em compreender como as mudanças nos tamanhos dos grãos afetam as propriedades físicas das nanopartículas de ferrita, assim como o tipo e a composição. Esse controle de tamanhos de grãos pode ser alcançado através do mecanismo de densificação, possibilitado pela sinterização, que tem como foco alcançar a eliminação máxima ou total dos poros. Uma vez que os poros do material afetam significativamente suas propriedades, a redução da porosidade pode melhorar o desempenho dos materiais (MATHEW *et al.*, 2007). As propriedades físicas também dependem de vários outros fatores, como temperatura e tempo de sinterização, taxas de aquecimento e resfriamento, etc. (ZEESHAN *et al.*, 2018).

Com base neste contexto, este trabalho, mostra a avaliação da influência da variação do tempo de sinterização em nanopartículas de ferritas $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$ e $0,5$) visando o controle da estrutura para aplicações magnéticas.

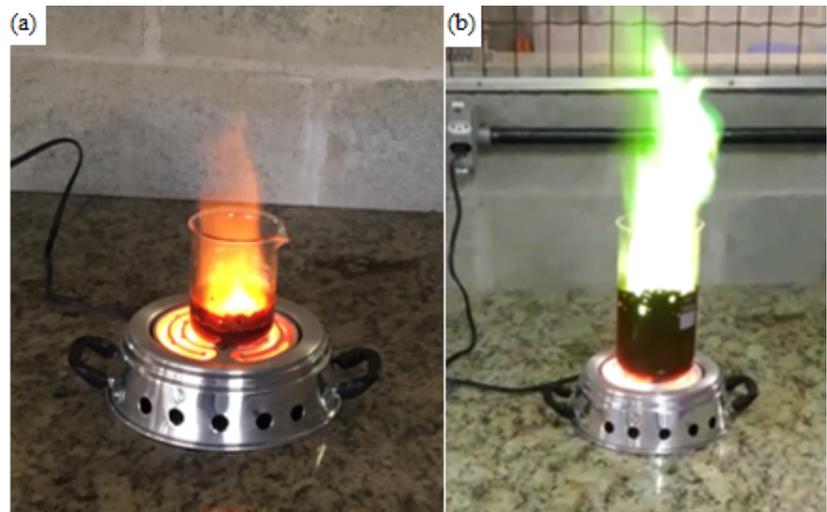
MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, foram utilizados nitratos de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) e como combustível a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), todos com teor de pureza igual a 98%. A mistura redox de nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto numa placa aquecedora, com temperatura de aproximadamente 600°C (Fig 2). Os produtos da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura $0,045\ \mu\text{m}$) e submetidos à compactação. Para prensagem, foi utilizada uma prensa uniaxial com pressão de 30 MPa por 60 segundos. As amostras foram então sinterizadas à 1200°C por 1, 2 e 4 horas em forno tipo mufla.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X utilizando um difratômetro BRUKER modelo D2 Phaser, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. O tamanho de cristalito

foi calculado a partir do software DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios-X (d101) mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando a equação de Scherrer (KLUNG e ALEXANDER, 1962). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa.

Figura 2 – (a) Síntese de ferrita de cobalto pura e (b) ferrita cobalto-cobre.



Fonte: Autoria Própria

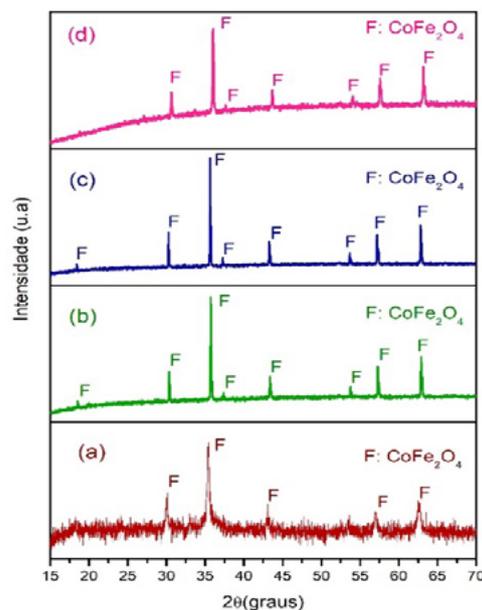
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das ferritas CoFe_2O_4 à verde e sinterizadas a 1200°C , por 1, 2 e 4 horas são apresentados na Figura 3. Pode-se observar a formação da fase cúbica do espinélio inverso,

identificada através da ficha cristalográfica JCPDF 083-3117. De acordo com os difratogramas, é possível observar uma melhor definição dos picos, causada provavelmente, pelo aumento da cristalinidade na amostra após a sinterização.

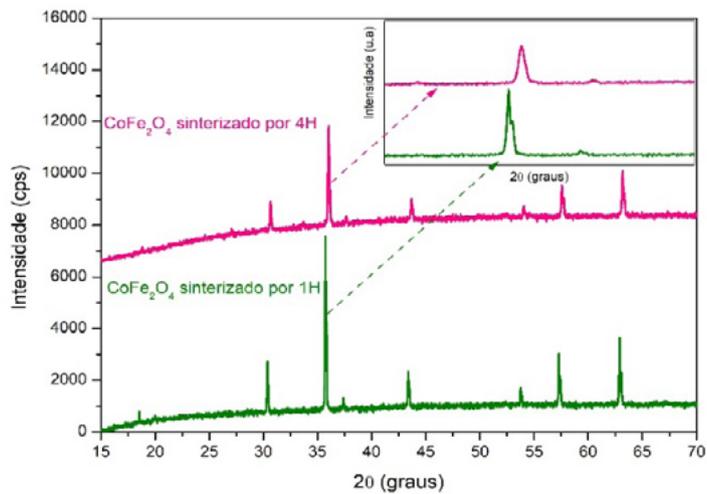
Figura 3 – Difratogramas da ferrita de cobalto (a) à verde, (b) sinterizada por 1h, (c) sinterizada por 2 h e (d) sinterizada por 4 h.



Fonte: Autoria Própria.

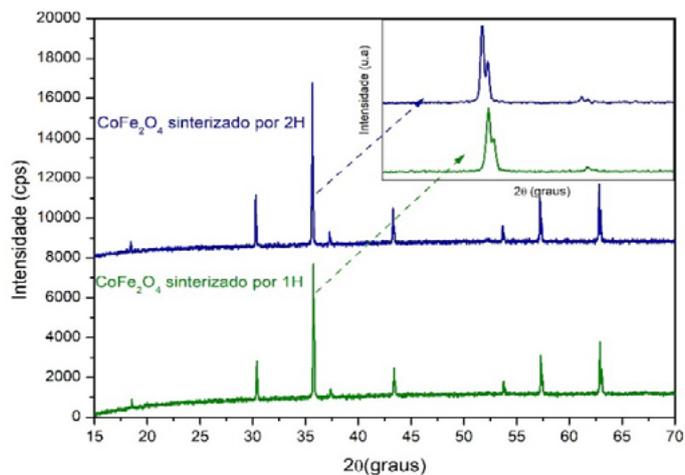
Em relação ao aumento do tempo de sinterização, foi observada a diminuição da intensidade relativa dos picos da ferrita de cobalto sinterizada por 4 horas (Fig. 4). Esse resultado indica que houve uma diminuição de fases cristalinas. Dessa maneira, a sobreposição das fases existentes provoca uma interferência construtiva menor, resultando em um pico de menor intensidade (BLEICHER *et al.*, 2000). Além disso, houve um aumento na largura basal das reflexões, ao contrário do que ocorreu na sinterização por 1 e 2 horas, onde houve o aumento da intensidade dos picos (Fig. 5).

Figura 4 - Análise do tempo de sinterização nas ferritas de CoFe_2O_4 sinterizadas por 1 e 4 horas.



Fonte: Autoria Própria.

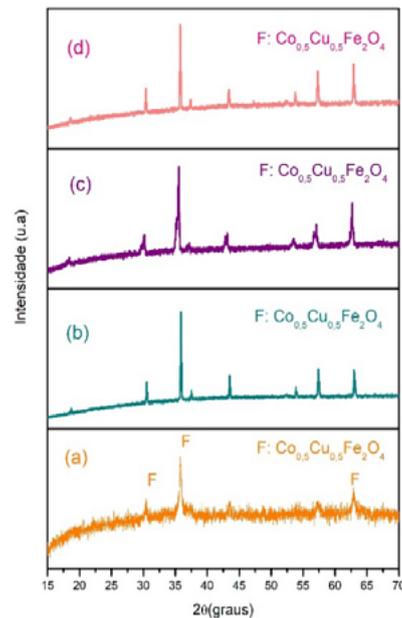
Figura 5 - Análise do tempo de sinterização nas ferritas de CoFe_2O_4 sinterizadas por 1 e 2 horas.



Fonte: Autoria Própria.

Os difratogramas das ferritas $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à verde e sinterizadas a 1200°C por 1, 2 e 4 horas estão ilustrados na Figura 6. De acordo com a ficha JCPDF 065-0376, é possível afirmar que o cobre entrou na rede do cobalto e formou o espinélio.

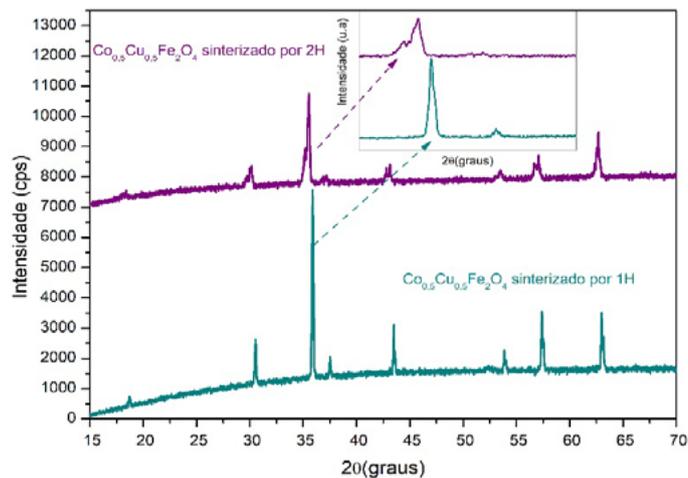
Figura 6 – Difratogramas da ferrita cobalto-cobre (a) à verde, (b) sinterizada por 1h, (c) sinterizada por 2h e (d) sinterizada por 4h.



Fonte: Autoria Própria.

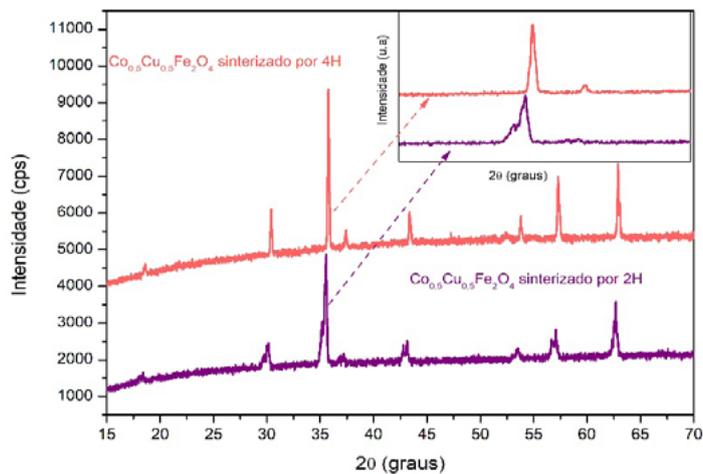
A adição do cobre na ferrita de cobalto afeta o modo que as intensidades dos picos diminuem na sinterização. Essa diminuição ocorre de maneira alternada na ferrita dopada com cobre, enquanto que na pura ocorre de maneira decrescente. Na amostra $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada por 2 horas é possível observar uma diminuição de intensidade dos picos em comparação à sinterização por 1 hora (Fig. 7). Na sinterização por 4 horas, nota-se que os picos voltaram a aumentar (Fig. 8).

Figura 7 - Análise do tempo de sinterização nas ferritas de $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas por 1 e 2 horas.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 8 - Análise do tempo de sinterização nas ferritas de $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas por 2 e 4 horas.



Fonte: Autoria Própria.

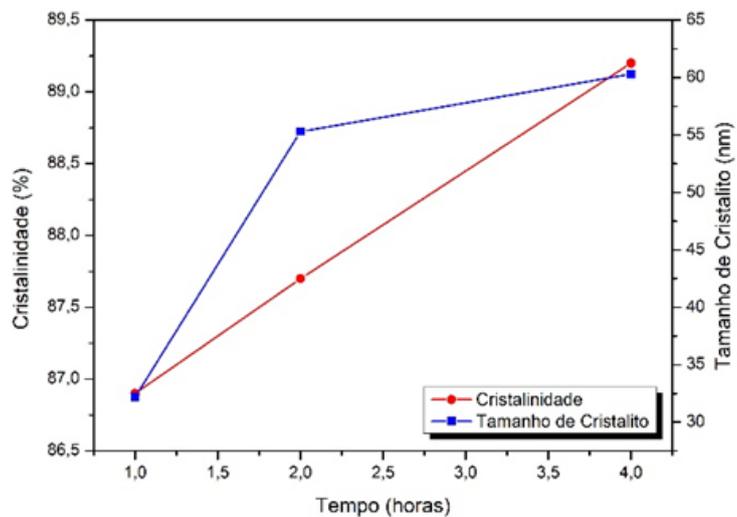
Em ambas composições é possível analisar que a sinterização por 1 hora obteve a mesma eficiência na formação da fase única de espinélio inverso que a sinterização por 4 horas. Do ponto de vista tecnológico, esses resultados são promissores, já que a sinterização em menor tempo tem resultados eficientes e melhor custo-benefício. Desse modo, é possível concluir que o tempo usado como parâmetro de sinterização resulta em efeitos satisfatórios. O mesmo resultado foi obtido por Aliuzzaman et. al, (2014) ao analisarem o efeito do tempo de sinterização nas propriedades estruturais, magnéticas e transporte elétrico de ferritas $Mg_{0,35}Cu_{0,20}Zn_{0,45}Fe_{1,94}O_4$ e por Ajmal et. al, (2010), ao analisarem a $Cu_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$.

Em relação ao efeito do tempo de sinterização na cristalinidade e no tamanho de cristalito nas amostras, apresentados nas Figuras 9 e 10, observou-se o aumento da cristalinidade com a variação do tempo de sinterização, quando comparado às amostras sinterizadas por 1, 2 e 4 horas, tanto para $CoFe_2O_4$ quanto para $Co_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$.

Com relação ao tamanho médio de cristalito, verifica-se que a amostra que não contém o cobre em sua composição ($CoFe_2O_4$) apresentou um menor tamanho. Esse comportamento pode ser justificado pelo tamanho do raio iônico, uma vez que o do cobalto ($0,61\text{\AA}$) é menor quando comparado com o do cobre ($0,72\text{\AA}$) e como essa amostra não possui cobre em sua composição, tem um tamanho de cristalito menor. Observou-se um aumento do tamanho ao aumentar o tempo de sinterização.

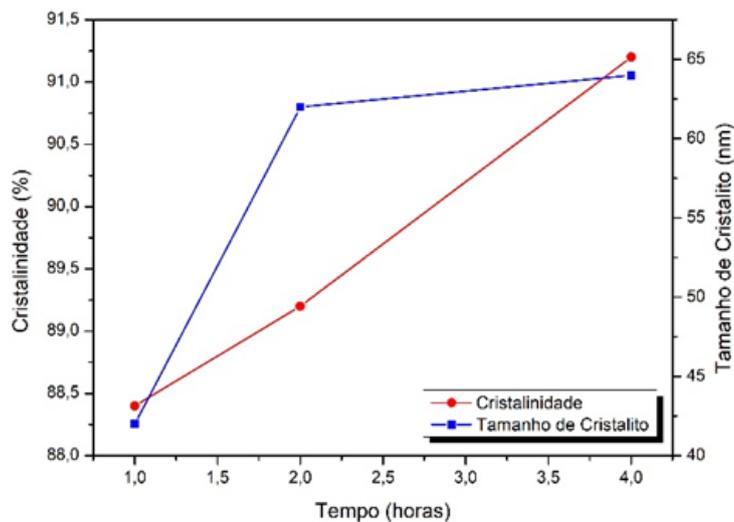


Figura 9 - Cristalinidade e tamanho de cristalito da amostra CoFe_2O_4 sinterizada por 1,2 e 4 horas.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 10 - Cristalinidade e tamanho de cristalito da amostra $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada por 1,2 e 4 horas.



Fonte: Autoria Própria.

Esse comportamento também foi observado por Aliuzzaman et. al, (2014), quando analisaram o efeito do tempo de sinterização na evolução do tamanho de cristalito da ferrita $Mg_{0,35}Cu_{0,20}Zn_{0,45}Fe_{1,94}O_4$. Os autores observaram que variando o tempo de sinterização, de 1 até 5 horas, a uma temperatura de 1150 °C, ocorreu um aumento do tamanho devido ao mecanismo de difusão da sinterização. Ajmal et. al, (2010), que estudaram a ferrita $Cu_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$, obtiveram um aumento de cristalito de 5,22 nm para 13,88 nm com o aumento do tempo de sinterização. Os autores explicam que esse resultado é devido a maior quantidade de fase líquida formada no mecanismo de difusão da sinterização, proporcionando maior crescimento dos grãos.

A fase líquida advém do pó resultante da síntese, que é aquecido a uma temperatura onde se forma um líquido. Com a formação de líquido, ocorre uma rápida densificação inicial devido à força capilar exercida pelo líquido umectante nas partículas sólidas. Durante o rearranjo, o pó compactado responde como um sólido viscoso à ação capilar, assim como a eliminação da porosidade aumenta a viscosidade. Como consequência, a taxa de densificação diminui continuamente, fazendo com que os efeitos de solubilidade e difusividade se tornem dominantes, provocando o espessamento microestrutural devido a uma distribuição nos tamanhos dos grãos. A solubilidade de um grão em seu líquido é inversamente proporcional com o tamanho do mesmo: grãos pequenos têm maior solubilidade que grãos grandes (BERA et al., 2005; GERMAN et al., 1996).

A diferença nas solubilidades estabelece um gradiente de concentração no líquido, assim o material é transportado dos grãos pequenos para os grandes por difusão. O resultado é um crescimento progressivo dos grãos maiores, gerando menos grãos menores. Essa heterogeneidade geométrica provoca maior crescimento dos grãos, pois, à medida que os grãos maiores crescem, os grãos menores diminuem. Dessa maneira, quanto maior o tempo de sinterização, maior será o tamanho do grão (GERMAN et al., 1996).



CONCLUSÃO

A síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para obtenção da $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0$ e $0,5$) em nanoescala e com alta cristalinidade. O efeito da incorporação do cobre na composição favoreceu o aumento do tamanho de cristalito e cristalinidade. A sinterização das amostras com variação do tempo, também proporcionou o aumento tanto da cristalinidade quanto do tamanho de cristalito. Além disso, ao analisar os difratogramas de raios-X, é possível identificar que a sinterização por 1 hora obteve a mesma eficiência na formação da fase única de espinélio inverso que a sinterização por 4 horas. Esses resultados são promissores, já que a sinterização em menor tempo tem resultados eficientes e melhor custo-benefício.

REFERÊNCIAS

- AJMAL, M.; XÁ ABBAS, N.; MAQSOOD, A.; AWAN, S.; ARIF, M. Influence of sintering time on the structural, electrical and magnetic properties of polycrystalline $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, p. 226-232, 2010.
- ALIUZZAMAN, M.; MANJURUL, H.; FERDOUS, M. HOQUE, M.; HAKIM, M. Effect of Sintering Time on the Structural, Magnetic and Electrical Transport Properties of $\text{Mg}_{0.35}\text{Cu}_{0.20}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$ Ferrites. **World Journal of Condensed Matter Physics**, v. 4, p. 13-23, 2014.
- BERA, J.; ROY, P. K. "Effect of Grain Size on Electro- magnetic Properties of $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrite," **Physica B**, v. 363, p. 128-132, 2005.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.
- CABRAL, A. M. **Síntese e caracterização de titanatos de cálcio e bário e ferritas de níquel e níquel-zinco aplicadas a antenas dielétricas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Centro de ciências exatas e da terra, p. 25-56, 2012.

CAO, C. *et al.* Structural and magnetic properties of spinel (Co,Cu)Fe₂O₄ ferrites prepared via a hydrothermal and sintering process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 11, p. 4851–4855, 17 ago. 2014.

CAO, C.; REN, S.; ZHANG, L.; XIA, A. Structural and magnetic properties of spinel (Co,Cu)Fe₂O₄ ferrites prepared via a hydrothermal and sintering process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, p. 4851 – 4855, 2014.

CHANDRA, G. *et al.* Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 427, p. 225–229, 2017.

GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, Cap. 1, p.225-306, 1996.

ISSA, B.; OBAIDAT, I.; ALBISS, B.; HAIK, Y. (2013). Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, 2013.

ISSA, B.; OBAIDAT, I.; ALBISS, B.; HAIK, Y. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 21266-21305, 2013.

KARAAGAC, O.; YILDIZ, B. B.; KÖÇKAR, H. The influence of synthesis parameters on one-step synthesized superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high saturation magnetization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 473, p. 262–267, 2019.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray Diffraction Procedures**, Wiley, New York, EUA, 491 p., 1962.

MANE, D. R.; BIRAJDAR, D. D.; PATIL, S; SHIRSATH, S. Properties of sol–gel synthesized Cu_{0.72}CoxZn_{0.3}Fe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.5). **J Sol-Gel Sci Technol**, 2011.

MATHEW D. S. e JUANG R-S., An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129 p. 51–65, 2007.

SAMAVITI, A.; ISMAIL, F. A. Antibacterial properties of copper-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Particuology**, v. 935, p. 6, 2016.

ZEESHAN, T.; ANJUM, S.; WASEEM, S.; MUSTUFA, L. Tailoring of structural and magnetic properties by substitution of copper in cobalt chromium ferrites. **Ceramics International**, v.44, p.7709-17715, 2018.

6

Fernando Brondani Minussi
Eudes Borges de Araújo

Perovskitas orgânico-inorgânicas de haletos: panorama atual, desafios e perspectivas



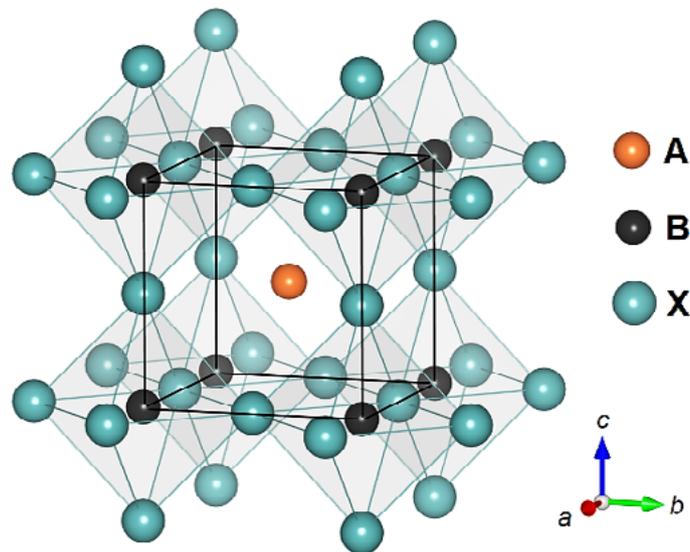
Resumo: As perovskitas orgânico-inorgânicas de haleto despertaram extraordinária atenção da comunidade científica ao longo da última década pelo potencial desses materiais para aplicações na optoeletrônica, especialmente em células solares. O interesse se deve ao fato que células solares de perovskitas apresentam eficiência certificada superior a 25%, comparável ao de células de silício monocristalino. A tendência à degradação do dispositivo sob condições operacionais realistas, a queda da eficiência dos dispositivos em macro escala, e a compreensão incompleta dos mecanismos responsáveis pela conversão fotovoltaica nessas perovskitas são alguns dos principais desafios. O objetivo deste capítulo é delinear o panorama atual, discutir possíveis soluções, estratégias em termos de composições e as perspectivas desses extraordinários materiais.

Palavras-chave: Perovskitas de haleto; estrutura; propriedades; estabilidade.

INTRODUÇÃO

As perovskitas constituem uma classe de materiais conhecidos há mais de cem anos. Sua estrutura cristalina é caracterizada pela fórmula geral ABX_3 , na qual os vértices de octaedros BX_6 interconectam as estruturas, conforme representado na Figura 1. Nomeada em referência à estrutura do mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$), essa estrutura é conhecida por estar associada a materiais que foram amplamente explorados ao longo dos últimos cinquenta anos em virtude de sua importância científica e tecnológica. Os clássicos titanato de bário ($BaTiO_3$), titanato de chumbo ($PbTiO_3$) e o titanato zirconato de chumbo (PZT) são alguns exemplos representativos.

Figura 1 - Representação da estrutura típica das perovskitas.



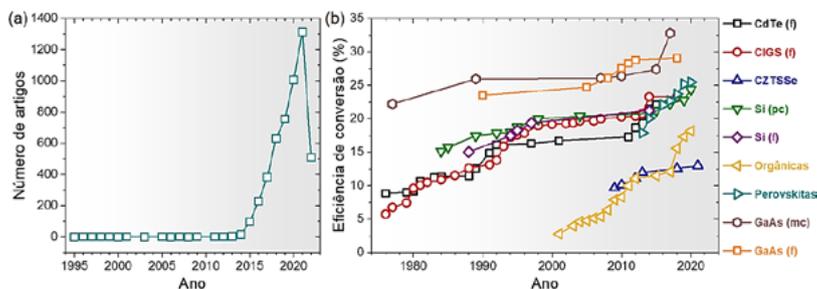
Fonte: autoria própria, 2022.

Diferentemente das típicas perovskitas em que o sítio X é ocupado por um ânion de oxigênio (O^{2-}), nas orgânico-inorgânicas de haletos esse sítio é ocupado por um ânion de halogênio, como de iodo (I), bromo (Br)

e cloro (Cl). Já o sítio A é ocupado por um cátion monovalente inorgânico, como de céσιο (Cs^+), ou orgânico, como o metilamônio (CH_3NH_3^+ , ou MA^+), formamidínio ($[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]^+$, ou FA^+) e guanidínio ($[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$, ou GA^+). Por sua vez, o sítio B é ocupado por um cátion divalente, como de chumbo (Pb^{2+}), estanho (Sn^{2+}) e germânio (Ge^{2+}) (CHATERJEE, 2018).

O iodeto de chumbo e metilamônio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (também conhecido como MAPbI_3), foi a primeira perovskita orgânico-inorgânica descoberta, em 1978 (WEBER, 1978). Entretanto, somente em 2009 o seu potencial de aplicação foi demonstrado pela fabricação de uma célula solar com eficiência de conversão de 3.8% (KOJIMA, 2009). Esse resultado despertou grande atenção e interesse da comunidade acadêmica que, ao longo de pouco mais de uma década de estudos, foi capaz de fabricar protótipos de células solares com eficiências acima de 25%, comparáveis às apresentadas por células solares tradicionais baseadas na tecnologia do silício. A Figura 2 apresenta o incremento significativo da produção científica no tema (Figura 2a) e da eficiência fotovoltaica de células solares baseadas em perovskitas de haletos (Figura 2b).

Figura 2 - Exemplos da evolução científica e tecnológica relacionada com as perovskitas de haletos.



Legenda: (a) Número de artigos publicados na base *ScienceDirect* (busca por “*halide perovskite*”) em função do ano. Último dado de 09 de fevereiro de 2022. (b) Evolução da eficiência de conversão de energia de algumas tecnologias de células solares. Apenas valores de eficiência para células certificadas são mostrados. Entre parênteses: (f) = filme fino, (pc) = policristal, (mc) = monocristal. Dados do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) de 08 de fevereiro de 2022. Fonte: autoria própria, 2022.

Embora associadas ao potencial de aplicações em células solares, as perovskitas de haleto também foram aplicadas a outros dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e lasers (CHOUHAN, 2020) e detectores de radiação alfa, beta, gama e raios X (YANG, 2021). A diversidade de aplicações se deve a um conjunto de propriedades adequadas, incluindo energias de *band gap*, alta mobilidade de portadores eletrônicos, condução iônica, tolerância a defeitos, entre outros. Essas propriedades podem ser adequadamente desenhadas pela modificação das composições e das rotas de síntese. Apesar do seu potencial para o desenvolvimento de nova geração de células solares, alguns obstáculos ainda devem ser superados para viabilizar a fabricação de dispositivos comerciais baseados nesses materiais. A tendência à degradação da estabilidade do dispositivo (CICCIOLI, 2018), a queda da eficiência em macro escala (WANG, 2018), o potencial impacto ambiental dos módulos com chumbo (LI, 2020), e a compreensão ainda incompleta sobre os mecanismos de transporte (MOIA, 2021) são alguns dos desafios que ainda persistem. Muitas soluções vêm sendo propostas e adotadas para mitigar esses problemas, mas os resultados práticos ainda estão aquém do necessário.

Neste capítulo, as principais composições e estruturas das perovskitas orgânico-inorgânicas de haleto, os efeitos sobre as suas propriedades, as diferentes rotas de produção dos materiais e algumas das suas principais formas de degradação são apresentadas e discutidas com o objetivo de delinear o panorama atual, os desafios e as perspectivas desses materiais para o desenvolvimento de novas tecnologias. Ao final, são apresentadas perspectivas e desafios no contexto desses fascinantes materiais.

COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DAS PEROVSKITAS DE HALETOS

Uma estimativa da formação de uma estrutura do tipo perovskita a partir do tamanho dos íons envolvidos pode ser feita por meio do fator de tolerância de Goldschmidt (t), dado por:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

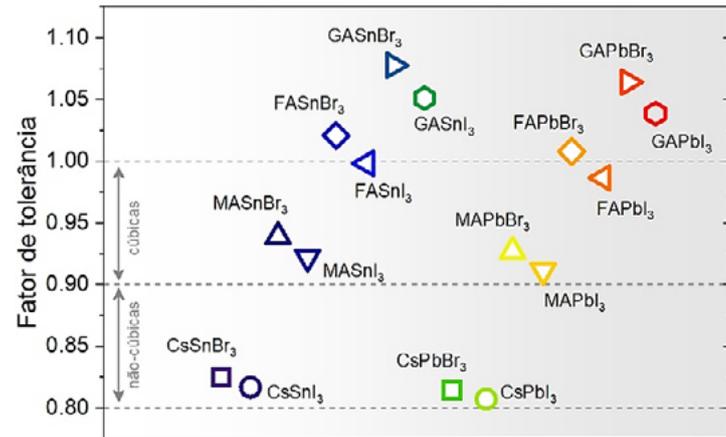
em que t , sendo r_A , r_B e r_X , é o raio iônico efetivo dos íons que compõem o material de composição ABX_3 . Os raios de algumas espécies possíveis para sua formação são apresentados na Tabela 1 e os fatores de tolerância para algumas composições selecionadas são exibidos na Figura 3.

Tabela 1 - Raios iônicos efetivos (r_{ef}) de diferentes espécies para formação de perovskitas de haleto.

Sítio A		Sítio B		Sítio X	
Espécie	(pm)	Espécie	(pm)	Espécie	(pm)
Cs ⁺	167	Ge ²⁺	73	F ⁻	133
MA ⁺	217	Sn ²⁺	115	Cl ⁻	181
FA ⁺	253	Sr ²⁺	118	Br	196
GA ⁺	278	Pb ²⁺	119	I ⁻	220

Fonte: autoria própria. Dados extraídos de Sani, 2018.

Figura 3 - Fatores de tolerância de Goldschmidt calculados para alguns compostos selecionados.



Fonte: autoria própria, 2022.

O fator de tolerância é muito útil por permitir previsões aproximadas em dois aspectos. Primeiro, espera-se que uma estrutura do tipo perovskita seja formada para compostos com 0,8 <math>F_t < 1,0</math>. Nesse sentido, não se esperaria que compostos como o GAPbI_3 formassem uma estrutura deste tipo, o que é de fato constatado experimentalmente. Segundo, compostos com fatores de tolerância entre 0,9 e 1,0 tendem a apresentar uma simetria cúbica, enquanto aqueles entre 0,8 e 0,9 apresentam estruturas perovskita de simetria não cúbica, em geral, ortorrômbica ou tetragonal (KIESLICH, 2014). Por exemplo, experimentalmente, verifica-se que o CsSnI_3 é ortorrômbico, enquanto o FAPbI_3 é cúbico, de acordo com a previsão pelo fator de tolerância. Embora útil, o uso do fator de tolerância de Goldschmidt para estudo da estabilidade das perovskitas híbridas de haletos deve ser feito considerando suas limitações. Por exemplo, para o MAPbI_3 , o fator de tolerância prevê a formação de uma estrutura cúbica, mas, experimentalmente, observa-se uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente. Porém, cabe mencionar que o fator de tolerância do MAPbI_3 é próximo do limite entre uma estrutura cúbica

e tetragonal, sendo uma transição entre as duas estruturas observada próxima à temperatura ambiente (em torno de 57 °C).

Cátions inorgânicos como de sódio (Na^+) e de potássio (K^+) podem ser propostos para ocupar o sítio A, mas estes costumam formar materiais instáveis. Por sua vez, o uso de outros cátions orgânicos, por exemplo, o etilamônio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, ou EA^+) e o dimetilamônio ($(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$, ou DMA^+), para o sítio A é bem explorado, o que permite ampliar o rol de possíveis composições para um número extremamente grande, com a vantagem de se utilizar matéria-prima orgânica de fontes abundantes. Já para o sítio B, cátions divalentes, tais quais de magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e ferro (Fe^{2+}) podem ser utilizados. Porém, os compostos formados em geral não são estáveis e/ou diferem da estequiometria ABX_3 e/ou não apresentam uma estrutura perovskita. Analogamente, cátions trivalentes como de bismuto (Bi^{3+}) e antimônio (Sb^{3+}) podem ser usados no sítio B. Entretanto, esses não formam compostos com estrutura ABX_3 com haletos. Por esses motivos, estes compostos não serão tratados aqui.

Notavelmente, não apenas a estrutura perovskita depende da composição. As suas propriedades também dependem dos seus constituintes. Isso pode ser exemplificado pela variação da energia de *band gap*, parâmetro muito importante para aplicações em células solares, com a composição das perovskitas. Na literatura, observa-se que as energias de *band gap* variam entre 1,58 eV para o MAPbI_3 , 1,30 eV para o MASnI_3 , 1,52 eV para o FAPbI_3 e 2,27 eV para o MAPbBr_3 (OUYANG, 2020). A relação entre composição e propriedades das perovskitas de haletos é bastante chamativa e, normalmente, são usados compostos contendo dois ou mais tipos de íons para qualquer um dos sítios das perovskitas ditas mistas. Isto se deve à possibilidade de aumento da estabilidade e de ajuste de propriedades dos materiais.



SÍNTESE E DEGRADAÇÃO

Para obtenção das perovskitas, muitas rotas diferentes podem ser usadas. Em geral, parte-se da mistura dos precursores para se obter o material desejado, mas as vias utilizadas para tal dependem de fatores como a morfologia dos materiais finais (filmes, pós, nanocristais, etc.), a microestrutura desejada (mono ou policristais) e das dimensões e quantidades de produtos finais. A reação global de síntese do MAPbI₃ a partir dos precursores iodeto de metilamônio (MAI) e iodeto de chumbo (PbI₂) é dada por:



Para a síntese de outras perovskitas, reações análogas podem ser usadas. A manufatura de células solares comumente emprega a deposição, via *spin coating* sobre um substrato, de uma solução contendo os precursores que, após secagem e tratamento térmico, resultam no material de composição desejada. Muitos solventes podem ser usados para formar as soluções, dentre os quais os mais comuns são a N,N-dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO). Para crescimento de cristais, um solvente comum é a -butirolactona (GBL) (JUNG, 2019). Critérios como solubilidade dos precursores e comportamento da solubilidade com a temperatura, os pontos de ebulição e toxicidade são levados em consideração na escolha mais apropriada de um solvente ou mistura de solventes. Na grande maioria dos casos, a síntese das perovskitas via solventes pode ser feita em questão de minutos até algumas horas, incluindo etapas de tratamentos térmicos em temperaturas que raramente excedem 150 °C.

Apesar da simplicidade e da rapidez, estes métodos envolvendo têm algumas limitações. A escolha de solventes, obviamente, deve ser feita considerando aqueles que não sofrem reações com os precursores em condições normais. Entretanto, numerosas vias de degradação



de soluções são reportadas. Por exemplo, o metilamônio em solução pode sofrer desprotonação, levando à formação de subprodutos diversos (WANG, 2020). Além disso, o solvente DMF pode sofrer hidrólise na presença de traços de água, mesmo sob condições de armazenamento inerte e escuro, levando a subprodutos que são incorporados nos produtos finais, afetando sua estequiometria e propriedades (DOU, 2018). Ainda, íons I⁻, em solução, podem passar por processos redox, também resultando em mudanças estequiométricas dos produtos finais (CHEN, 2019).

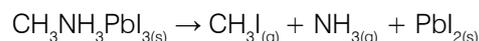
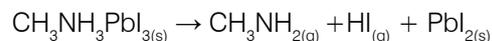
A síntese de perovskitas de haleto também pode ser feita por rotas livres de solvente, conhecidas como mecanoquímicas. Neste caso, a formação dos produtos finais pode ser feita pela simples mistura dos pós-precusores e moagem, utilizando moinhos de bolas ou mesmo por vias manuais com almofariz. Essas rotas se aproveitam da rápida reação entre os precusores que permitem a obtenção de pós com elevada pureza em poucas horas. Por não se utilizarem de solventes, as rotas mecanoquímicas são mais sustentáveis e bastante adequadas para a síntese e armazenamento das perovskitas em grandes quantidades e por tempos prolongados. Além disso, os pós podem ser usados para síntese direta de dispositivos e, também, na fabricação de soluções precursoras quando um dos reagentes usados é muito insolúvel (ROSALES, 2019). Apesar dessas vantagens, deve-se destacar que os pós-formados usando esta rota são sempre policristalinos, o que nem sempre é desejável, e podem apresentar algum grau de não-uniformidade química. Por fim, tem-se a dificuldade de fabricar dispositivos de camadas finas diretamente com pós.

Independente da rota de síntese empregada, as perovskitas de haleto estão comumente sujeitas a diversas formas de degradação. A formação de hidratos na presença de umidade é um fenômeno reconhecido. Algumas reações possíveis são dadas por:



Os equilíbrios denotam a reversibilidade das reações, sendo que os hidratos podem ser decompostos mediante sutil aquecimento ou se os materiais forem alocados em condições de ausência de umidade. Entretanto, para longas exposições, reações irreversíveis ocorrem, eventualmente levando à decomposição em MAI e PbI_2 para o MAPbI_3 (MAZUMDAR, 2021). Outras composições sofrem reações similares. De forma geral, perovskitas de haleto contendo espécies de menor polaridade no sítio A, como Cs^+ e FA^+ , tendem a ser mais resistentes à presença de umidade. Similarmente, a substituição do I⁻ por Br⁻ ou Cl⁻ pode levar à redução da tendência de formação de hidratos. A troca do Pb^{2+} por Sn^{2+} também pode favorecer à resistência à umidade. Entretanto, perovskitas de haleto baseadas em Sn^{2+} podem ser sujeitas à degradação pela oxidação Sn^{4+} .

A possibilidade de uso de cátions orgânicos é um trunfo destes materiais. Porém, compostos orgânicos podem passar por reações de decomposição, que impossibilitam aplicações em temperaturas acima de 100 °C por longos tempos. A decomposição térmica do MAPbI_3 pode ocorrer pelas reações:

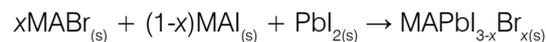
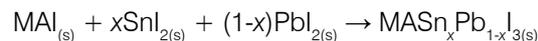


Obviamente, a existência dessas formas de degradação ocasiona alteração das propriedades das perovskitas e seus dispositivos (CICCIOLI, 2018). Embora a decomposição seja favorecida em altas temperaturas, essas também podem ocorrer, lentamente, à temperatura ambiente. Cátions orgânicos com ligações duplas em suas estruturas, como o FA^+ e o GA^+ , tendem a ser mais estáveis em relação à degradação térmica, embora outras vias de degradação possam surgir em situações específicas, como a conversão do grupo $-\text{CH}=\text{NH}$ do FA^+ em $-\text{NH}=\text{O}$ em solução na presença de luz (WEI, 2020). Evidentemente, reações desse tipo levam a desvios estequiométricos e, conseqüentemente, à alteração das propriedades dos materiais finais.

A degradação de qualquer dos componentes do dispositivo baseado em perovskitas de haletos leva à alteração de suas propriedades. Em células solares, reações nas interfaces entre a camada absorvedora e as camadas transportadoras de carga são comuns e levam a perda da eficiência ao longo do tempo, da ordem de alguns meses. Várias estratégias podem ser empregadas para aumentar a compatibilidade e estabilidade dessas interfaces. Espera-se que o acúmulo de informações em decorrência dos intensos estudos possa levar à obtenção de células solares e demais dispositivos capazes de operar por décadas.

ESTABILIDADE E DESIGN DE COMPOSIÇÕES

O aumento da estabilidade das perovskitas de haletos pode ser atingido pela formação dos sistemas mistos, em que diversos cátions e ânions distintos são incorporados simultaneamente na estrutura do material. Algumas reações gerais de formações mistas nos sítios A, B e X são dadas, respectivamente, por:



Evidentemente, as combinações podem ser extrapoladas para mais íons em um tipo de sítio e para vários sítios simultaneamente. Por exemplo, composições do tipo $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ são comuns e são usadas atualmente nas células solares com as maiores eficiências (LU, 2020).

Do ponto de vista termodinâmico, o aumento da estabilidade é guiado de forma simplificada pela redução da energia de Gibbs (ΔG_{mix}) decorrente da mistura de componentes em relação ao sistema puro, tal que:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

em que ΔH_{mix} e ΔS_{mix} são a entalpia e entropia de mistura, respectivamente. Comparativamente a um sistema puro, a formação de uma mistura resultará em um aumento da entropia configuracional, reduzindo ΔG_{mix} , o que corresponde ao aumento da estabilidade. Por outro lado, o termo da entalpia depende fortemente das espécies envolvidas. A Tabela 2 resume valores aproximados de entalpia de formação de alguns sistemas mistos em comparação com o MAPbI_3 puro. Apesar dos valores indicarem que a formação de misturas é exotérmica, algumas observações importantes devem ser feitas. Primeiramente, ressalta-se que os valores advêm de cálculos computacionais que, assim como muitas propriedades termodinâmicas experimentais obtidas para as perovskitas de haleto, não são consensuais entre demais resultados apresentados na literatura. Segundo, a tendência da entalpia de mistura depende do grau de substituição, haja visto que outras contribuições à entalpia devem ser consideradas, como as distorções estruturais provocadas pela diferença de tamanhos entre as espécies substituintes e substituídas. No caso do sistema $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, verifica-se, experimentalmente, a formação de soluções sólidas totais, enquanto que para o $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, um limite de solubilidade em torno de $x = 0.25$ é frequentemente reportado. A julgar somente por ΔH_{mix} , seria possível esperar uma tendência inversa entre os dois substituintes. Entretanto, a diferença de tamanho entre o GA^+ e o MA^+ é muito superior à existente entre o MA^+ e o FA^+ , o que limita a capacidade de incorporação do GA^+ na estrutura perovskita. Acima de $x = 0.25$, o sistema $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ passa a segregar a fase não-perovskita GAPbI_3 .

Tabela 2 – Valores aproximados de entalpia de formação (em eV por fórmula) de sistemas mistos do tipo $\text{A}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbI}_3$ em comparação com o MAPbI_3 puro. Az+ e Ac+ são os íons orgânicos azetidínio e acetamidínio, respectivamente.

Rb ⁺	Cs ⁺	Az ⁺	FA ⁺	DM ⁺	Ac ⁺	GA ⁺
-0.21	-0.04	-0.08	-0.41	-0.29	-0.70	-0.89

Fonte: autoria própria a partir de dados de Ferdani, 2019.

Generalizações acerca da entalpia de mistura em perovskitas de haleto são bastante difíceis, pois, além do tamanho dos íons,

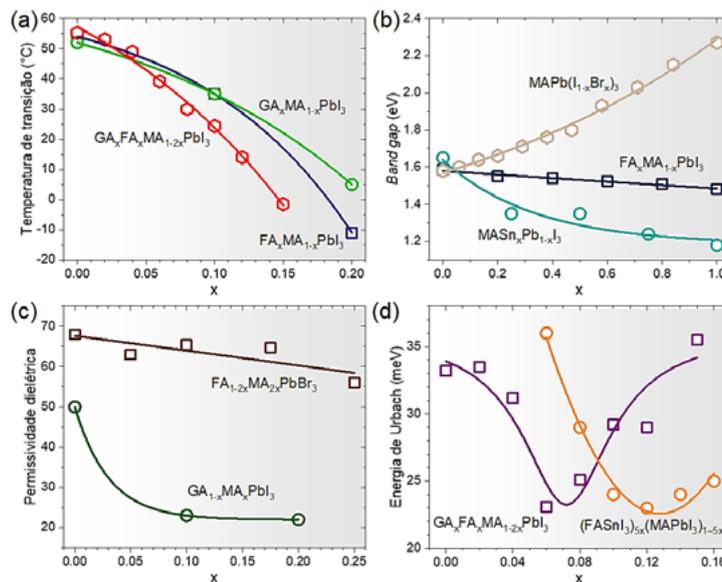
outros fatores relevantes como a polaridade e a capacidade de fazer ligações de hidrogênio são de grande relevância. De qualquer forma, nota-se que, em geral, a degradação em sistemas mistos é mitigada em comparação com os sistemas puros. Além disso, dois efeitos costumam emergir em sistemas mistos, a saber, a redução da concentração de defeitos e a diminuição do transporte iônico. Ambos são de grande importância para obter células solares mais eficientes e estáveis. Em particular, o transporte iônico em células de perovskitas está intimamente associado a um fenômeno conhecido por histerese J-V, relacionado a perdas de energia e instabilidades. Nesse sentido, fica claro que o uso dos sistemas mistos foi crucial para a melhoria das propriedades desses dispositivos.

Além da vantagem do aumento de estabilidade, o uso de sistemas mistos também é preterido para obter propriedades específicas. Anteriormente, mostrou-se que a troca de íons nas perovskitas levam a mudanças de suas propriedades físicas. Porém, essa simples troca resulta em mudanças abruptas das propriedades. Entretanto, por meio de substituições graduais, pode-se alterar progressivamente uma determinada propriedade de interesse. Para ilustrar essa interdependência, a Figura 4 resume a evolução de parâmetros como a temperatura de transição entre as fases tetragonal e cúbica (Figura 4a), o *band gap* (Figura 4b), a permissividade dielétrica à temperatura ambiente (Figura 4c), e a energia de Urbach (Figura 4d) em função da composição (x) em diferentes compostos. No resumo apresentado na Figura 4, observa-se que uma composição específica para um dado sistema pode ser adequadamente escolhida a fim de atingir uma propriedade que não poderia ser obtida em um sistema puro. Sob esse ponto de vista, em tese, quaisquer conjuntos de propriedades podem ser atingidas pela escolha de uma composição adequada. Por outro lado, o aumento de complexidade química das composições pode dificultar a obtenção de materiais homogêneos, sobretudo em arquiteturas de maiores dimensões. Além disso, também são reportadas vias de degradação distintas em composições mistas. O fenômeno de segregação de haletos induzida pela iluminação em perovskitas de haletos mistos é bastante



conhecido e tem sido elucidado nos últimos anos (CHOE, 2021). Por sua vez, efeitos autocatalíticos em sistemas de cátions do sítio A mistos vêm sendo observados em composições com altos graus de substituição (ELLIS, 2020). Além dos materiais finais, a complexidade química dos sistemas mistos deve ser considerada durante a síntese dos mesmos. Por exemplo, defeitos em sistemas mistos podem surgir de diferenças na solubilidade entre precursores em solução. Esse problema, que leva a desvios entre as composições nominais e reais, é relatado com frequência em monocristais de $GA_xMA_{1-x}PbI_3$.

Figura 4 - Propriedades em função do grau de substituição para algumas composições mistas de perovskitas de haletos.



Legenda: a) Temperatura de transição entre estruturas tetragonal e cúbica. $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ (WEBER, 2016), $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ (MINUSSI, 2022a) e $GA_xFA_xMA_{1-2x}PbI_3$ (MINUSSI, 2022b). b) *Band gap*. $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ (PANG, 2019), $MAPb_xSn_{1-x}I_3$ (JU, 2015) e $MAPb_{1-x}Br_xI_3$ (OUYANG, 2020). c) Permissividade dielétrica em 1 MHz. $FA_{1-x}MA_xPbBr_3$ (SIMENAS, 2021) e $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ (MINUSSI, 2022a). d) Energia de Urbach. $(FASnI_3)_{5x}(MAPbI_3)_{1-5x}$ (SUBEDI, 2020) e $GA_xFA_xMA_{1-2x}PbI_3$ (MINUSSI, 2022b). Fonte: autoria própria, 2022.

PERSPECTIVAS E DESAFIOS

O maior obstáculo para a expansão comercial de dispositivos fabricados com as perovskitas de haletos é a baixa estabilidade a longo prazo. Essa breve discussão deixou nas entrelinhas que, para cada estratégia de aumento da estabilidade, novos desafios surgem. Nesse sentido, estudos buscam viabilizar estratégias cujos benefícios compensem os eventuais prejuízos. Provavelmente, o maior exemplo dessa máxima é o próprio uso do chumbo nas células solares. É de conhecimento público que o chumbo é um elemento tóxico à saúde humana e ao meio ambiente, o que levanta questionamentos importantes sobre seu uso e o risco de uma nova “crise do chumbo”, como aconteceu anteriormente com a introdução desse elemento em combustíveis e tintas. Estratégias como o encapsulamento dos dispositivos e a reciclagem do chumbo têm sido propostas para reduzir os eventuais danos causados pelo uso desse elemento nas perovskitas de haletos. Há uma busca ativa por elementos capazes de substituir o chumbo nesses materiais, sendo o estanho o maior competidor nesse sentido, mas, enquanto os dispositivos fabricados com o chumbo forem mais estáveis e eficientes, é improvável que seu uso seja proibitivo por outros motivos.

A forma como os dispositivos de perovskitas de haletos são fabricados influencia diretamente a reprodutibilidade e estabilidade. Esse assunto tem sido tratado com muita seriedade pela comunidade científica, o que levou a iniciativas internacionais na área, visando estabelecer protocolos de testes e divulgação de resultados em células solares fabricadas com esses materiais (“*Consensus statement*”, KHENKIN (2020)). Similarmente, a comunidade acadêmica tem sido colaborativa para a criação e manutenção de bancos de dados com informações sobre muitas propriedades de perovskitas de haletos (JACOBSSON, 2022).

O grande acúmulo e organização centralizada de informações são de grande importância para que se possa fazer uso de ferramentas computacionais, como *Machine Learning* e simulação via métodos *ab initio*, para predição de propriedades de novos compostos, economizando recursos materiais e tempo de trabalho experimental. Esses métodos computacionais também são de enorme relevância para auxiliar a compreensão de aspectos fundamentais das perovskitas seriam de difícil acesso, se não impossível, por vias experimentais. A dificuldade de interpretar resultados experimentais de medidas elétricas nestes materiais por causa da superposição do caráter semicondutor e dos efeitos do transporte de íons é um exemplo dessa dificuldade. Além disso, condições experimentais exigidas para obter informações estruturais em escala atômica costumam provocar a degradação *in situ* dos materiais. Mesmo com toda atividade científica nas perovskitas de haletos ao longo de mais de uma década, apenas recentemente pesquisadores têm sido capazes de ajustar os parâmetros experimentais e conseguido obter imagens de microscopia em escala atômica (CHEN, 2021).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, delineamos em linhas gerais o panorama atual, os desafios e as perspectivas das perovskitas orgânico-inorgânicas de haletos como materiais com potencial para o desenvolvimento da nova geração de dispositivos da optoeletrônica, em particular, células fotovoltaicas. Apesar dos esforços científicos e tecnológicos observados ao longo dos últimos anos, alguns obstáculos ainda impedem a aplicação prática dessas perovskitas em um dispositivo fotovoltaico. No momento em que finalizamos a redação dessas linhas, há inúmeras pesquisas em andamento em vários grupos pelo mundo. Dada a efervescência do tema e a dinâmica dos estudos, possivelmente o panorama aqui apresentado e alguns dos desafios discutidos serão outros no

momento da leitura deste capítulo, mas certamente a inspiração e os esforços de pesquisadores em física, química e áreas afins para identificar e trabalhar com os problemas apresentados ainda persistirão.

REFERÊNCIAS

BEST RESEARCH-CELL EFFICIENCY CHART. [s. d.]. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2022.

CHATTERJEE, S.; PAL, A. J. Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 9, p. 3793–3823, Feb. 27, 2018. DOI 10.1039/C7TA09943F.

CHEN, S.; WU, C.; HAN, B.; LIU, Z.; MI, Z.; HAO, W.; ZHAO, J.; WANG, X.; ZHANG, Q.; LIU, K.; QI, J.; CAO, J.; FENG, J.; YU, D.; LI, J.; GAO, P. Atomic-scale imaging of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ structure and its decomposition pathway. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 5516, Dec. 2021. DOI 10.1038/s41467-021-25832-9.

CHEN, Y.; LI, N.; WANG, L.; LI, L.; XU, Z.; JIAO, H.; LIU, P.; ZHU, C.; ZAI, H.; SUN, M.; ZOU, W.; ZHANG, S.; XING, G.; LIU, X.; WANG, J.; LI, D.; HUANG, B.; CHEN, Q.; ZHOU, H. Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1112, Mar. 7, 2019. DOI 10.1038/s41467-019-09093-1.

CHOE, H.; JEON, D.; LEE, S. J.; CHO, J. Mixed or segregated: toward efficient and stable mixed halide perovskite-based devices. **ACS Omega**, v. 6, n. 38, p. 24304–24315, Sept. 28, 2021. DOI 10.1021/acsomega.1c03714.

CHOUHAN, L.; GHIMIRE, S.; SUBRAHMANYAM, C.; MIYASAKA, T.; BIJU, V. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 10, p. 2869–2885, May 26, 2020. DOI 10.1039/C9CS00848A.

CICCIOLI, A.; LATINI, A. Thermodynamics and the intrinsic stability of lead halide perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 13, p. 3756–3765, July 5., 2018. DOI 10.1021/acs.jpclett.8b00463.

DOU, B.; WHEELER, L. M.; CHRISTIANS, J. A.; MOORE, David. T.; HARVEY, S. P.; BERRY, J. J.; BARNES, F. S.; SHAHEEN, Sean. E.; VAN HEST, M. F. A. M. Degradation of highly alloyed metal halide perovskite precursor inks: mechanism and storage solutions. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 4, p. 979–985, Apr. 13, 2018. DOI 10.1021/acsenerylett.8b00305.

ELLIS, C. L. C.; JAVAID, H.; SMITH, E. C.; VENKATARAMAN, D. Hybrid perovskites with larger organic cations reveal autocatalytic degradation kinetics and increased stability under light. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 17,

p. 12176–12186, Sept. 8, 2020. DOI 10.1021/acs.inorgchem.0c01133.

FERDANI, D. W.; PERING, S. R.; GHOSH, D.; KUBIAK, P.; WALKER, A. B.; LEWIS, S. E.; JOHNSON, A. L.; BAKER, P. J.; ISLAM, M. S.; CAMERON, P. J. Partial cation substitution reduces iodide ion transport in lead iodide perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 7, p. 2264–2272, 2019. DOI 10.1039/C9EE00476A.

JACOBSSON, T. J.; HULTQVIST, A.; GARCÍA-FERNÁNDEZ, A.; ANAND, A.; AL-ASHOURI, A.; HAGFELDT, A.; CROVETTO, A.; ABATE, A.; RICCIARDULLI, A. G.; VIJAYAN, A.; KULKARNI, A.; ANDERSON, A. Y.; DARWICH, B. P.; YANG, B.; COLES, B. L.; PERINI, C. A. R.; REHERMANN, C.; RAMIREZ, D.; FAIREN-JIMENEZ, D.; ... UNGER, E. An open-access database and analysis tool for perovskite solar cells based on the FAIR data principles. **Nature Energy**, v. 7, n. 1, p. 107–115, Jan. 2022. DOI 10.1038/s41560-021-00941-3.

JU, M.-G.; SUN, G.; ZHAO, Y.; LIANG, W. A computational view of the change in the geometric and electronic properties of perovskites caused by the partial substitution of Pb by Sn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 27, p. 17679–17687, 1 July 2015. DOI 10.1039/C5CP01991E.

JUNG, M.; JI, S.-G.; KIM, G.; SEOK, S. I. Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 2011–2038, 1 Apr. 1, 2019. DOI 10.1039/C8CS00656C.

KHENKIN, M. V.; KATZ, E. A.; ABATE, A.; BARDIZZA, G.; BERRY, J. J.; BRABEC, C.; BRUNETTI, F.; BULOVIĆ, V.; BURLINGAME, Q.; DI CARLO, A.; CHEACHAROEN, R.; CHENG, Y.-B.; COLSMANN, A.; CROS, S.; DOMANSKI, K.; DUSZA, M.; FELL, C. J.; FORREST, S. R.; GALAGAN, Y.; ... LIRA-CANTU, M. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures. **Nature Energy**, v. 5, n. 1, p. 35–49, Jan. 2020. DOI 10.1038/s41560-019-0529-5.

KIESLICH, G.; SUN, S.; CHEETHAM, A. K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. **Chemical Science**, v. 5, n. 12, p. 4712–4715, Oct. 28, 2014. DOI 10.1039/C4SC02211D.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, May 6, 2009. DOI 10.1021/ja809598r.

LI, J.; CAO, H.-L.; JIAO, W.-B.; WANG, Q.; WEI, M.; CANTONE, I.; LÜ, J.; ABATE, A. Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 310, Dec. 2020. DOI 10.1038/s41467-019-13910-y.

LU, H.; KRISHNA, A.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A. Compositional and interface engineering of organic-inorganic lead halide perovskite solar cells. **iScience**, v. 23, n. 8, p. 101359, Aug. 2020. DOI 10.1016/j.isci.2020.101359.

MAZUMDAR, S.; ZHAO, Y.; ZHANG, X. Stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and remedies. **Frontiers in Electronics**, v. 2, 2021. DOI 10.3389/felec.2021.712785.

MINUSSI, F. B.; BERTOLETTI, E. M.; REIS, S. P.; CARVALHO, J. F.; ARAÚJO, E. B. Guanidinium substitution-dependent phase transitions, ionic conductivity, and dielectric properties of MAPb₃. **Chemical Communications**, v. 58, n. 13, p. 2212–2215, 2022a. DOI 10.1039/D1CC06642K.

MINUSSI, F. B.; SILVA, L. A.; ARAÚJO, E. B. Structure, optoelectronic properties and thermal stability of the triple organic cation GA_xFA_{1-x}MA_{1-2x}PbI₃ system prepared by mechanochemical synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 8., 4715-4728, 2022b. DOI 10.1039/D1CP04977A.

MOIA, D.; MAIER, J. Ion Transport, defect chemistry, and the device physics of hybrid perovskite solar cells. **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 4, p. 1566–1576, Apr. 9, 2021. DOI 10.1021/acsenerylett.1c00227.

OUYANG, R. Exploiting ionic radii for rational design of halide perovskites. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 1, p. 595–604, Jan. 14, 2020. DOI 10.1021/acs.chemmater.9b04472.

PANG, G.; LAN, X.; LI, R.; HE, Z.; CHEN, R. Influence of mixed organic cations on the structural and optical properties of lead tri-iodide perovskites. **Nanoscale**, v. 11, n. 12, p. 5215–5221, 2019. DOI 10.1039/C8NR09795J.

ROSALES, B. A.; WEI, L.; VELA, J. Synthesis and mixing of complex halide perovskites by solvent-free solid-state methods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 271, p. 206–215, Mar. 2019. DOI 10.1016/j.jssc.2018.12.054.

SANI, F.; SHAFIE, S.; LIM, H.; MUSA, A. Advancement on lead-free organic-inorganic halide perovskite solar cells: a review. **Materials**, v. 11, n. 6, p. 1008, June 14, 2018. DOI 10.3390/ma11061008.

SIMENAS, M.; BANYS, J.; SVIRSKAS, S.; KINKA, M.; PTAK, M.; KALENDRA, V.; BALCIUNAS, S.; SZEWCZYK, D.; SIERADZKI, A.; GRIGALAITIS, R.; WALSH, A.; MACZKA, M.; GAGOR, A. Phase diagram and cation dynamics of mixed $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ hybrid perovskites. **Chemistry of Materials**, v.33, n. 15, p. 5926–5934, May 11, 2021. DOI 10.29363/nanoge.hopv.2021.027.

SUBEDI, B.; LI, C.; JUNDA, M. M.; SONG, Z.; YAN, Y.; PODRAZA, N. J. Effects of intrinsic and atmospherically induced defects in narrow bandgap $(FASnI_3)_x(MAPbI_3)_{1-x}$ perovskite films and solar cells. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 6, p. 064705, Feb. 14, 2020. DOI 10.1063/1.5126867.

WANG, F.; CAO, Y.; CHEN, C.; CHEN, Q.; WU, X.; LI, X.; QIN, T.; HUANG, W. Materials toward the upscaling of perovskite solar cells: progress, challenges, and strategies. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 52, p. 1803753, Dec. 2018. DOI 10.1002/adfm.201803753.

WANG, X.; FAN, Y.; WANG, L.; CHEN, C.; LI, Z.; LIU, R.; MENG, H.; SHAO, Z.; DU, X.; ZHANG, H.; CUI, G.; PANG, S. Perovskite solution aging: what happened and how to inhibit? **Chem**, v. 6, n. 6, p. 1369–1378, June 11, 2020. DOI 10.1016/j.chempr.2020.02.016.

WEBER, D. $CH_3NH_3PbX_3$, ein Pb(II)-system mit kubischer perowskitstruktur / $CH_3NH_3PbX_3$, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 33, n. 12, p. 1443–1445, 1 Dec. 1, 1978. DOI 10.1515/znb-1978-1214.

WEBER, O. J.; CHARLES, B.; WELLER, M. T. Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 40, p. 15375–15382, Oct. 11, 2016. DOI 10.1039/C6TA06607K.

WEI, H.; CHEN, S.; ZHAO, J.; YU, Z.; HUANG, J. Is formamidinium always more stable than methylammonium? **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 6, p. 2501–2507, 24 Mar. 24, 2020. DOI 10.1021/acs.chemmater.9b05101.

YANG, T.; LI, F.; ZHENG, R. Recent advances in radiation detection technologies enabled by metal-halide perovskites. **Materials Advances**, v. 2, n. 21, p. 6744–6767, 1 Nov. 1, 2021. DOI 10.1039/D1MA00569C.

7

Agda Eunice de Souza
Silvio Rainho Teixeira
Flavia Landgraf Cuzzati
João Vitor Pires Afonso

Geração e aproveitamento de resíduos das indústrias de fundição



Resumo: Este capítulo apresenta uma revisão sobre as indústrias de fundição no mundo e no Brasil, bem como os tipos de materiais fundidos, os processos mais usados e os subprodutos e resíduos gerados por estas indústrias. Há, também, registros de diversos trabalhos nacionais e internacionais sobre o uso ou reaproveitamento dos resíduos oriundos desta indústria, principalmente as escórias e areias descartadas dos moldes. Por fim, são mostrados os trabalhos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Sustentáveis e Funcionais, do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), da FCT/Unesp, na forma de estudos de caso. O intuito é disseminar a relevância de trabalhos gerados pela comunidade científica sobre o reaproveitamento dos resíduos, além de reunir resultados que mostram a viabilidade de seu uso na produção de materiais destinados, principalmente, à construção civil.

Palavras chaves: Fundição; resíduos; reaproveitamento; aplicações.

INTRODUÇÃO

O setor industrial de fundição produz, mundialmente, cerca de 90 milhões de toneladas por ano de materiais fundidos, que podem ser classificados em ferrosos e não-ferrosos. Este setor é considerado um grande gerador de resíduos, dentre eles, majoritariamente, as areias provenientes dos moldes, denominadas “areia descartada de fundição” (ADF) e, as escórias geradas durante a fusão do metal, além de outros resíduos produzidos em menor escala. Em média, para cada quilograma de fundido é gerado 0,8 kg de resíduo.

Em geral, os resíduos produzidos pelo setor são armazenados dentro da própria empresa, em locais abertos, antes de serem destinadas para aterros industriais. Há, ainda, outros fatores que aumentam os custos desta disposição em aterros certificados devido às operações de manutenção e controle, necessários para o bom funcionamento dos aterros industriais. Por outro lado, alguns destes resíduos, como, por exemplo, a areia dos moldes e as escórias, podem ser utilizados como subprodutos em diversos setores, com destaque para a construção civil. Este reaproveitamento já é bem relatado pela literatura, embora ainda haja aplicações pouco exploradas pela comunidade científica, permitindo sua utilização de maneira inovadora.

Neste contexto, este trabalho apresenta uma pesquisa exploratória sobre o tema no âmbito mundial. O objetivo principal é apresentar uma revisão, com ênfase nos trabalhos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Sustentáveis e Funcionais, do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT/Unesp. Alguns destes trabalhos estão disponíveis na literatura e outros são apresentados de forma inédita. Porém, todos convergem para o reaproveitamento das areias dos moldes e das escórias produzidas por indústrias de fundição de ferro ou alumínio localizadas em um município do interior paulista.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As fundições e sua história

Casotti *et al.* (2011) aborda um histórico acerca das indústrias de fundição de forma bastante simples e, ao mesmo tempo, contendo subsídios relevantes, nos quais estão reunidas informações catalogadas por diversos outros autores. Segundo os autores, esta indústria corresponde a um setor de preparação, fusão e refino de insumos metálicos, cuja vazão ocorre em moldes (por gravidade, pressão, centrifugação ou vácuo), cabendo ainda a limpeza e acabamento das peças brutas obtidas. Esse processo produtivo data do ano 5000 a.C., em que o cobre era o principal material utilizado devido ao seu baixo ponto de fusão. De forma primitiva, o metal era submetido a variações de temperatura até que assumisse seu estado líquido e então despejado em um molde de pedra lascada. Com o passar dos anos, o processo evoluiu e outros metais também começaram a participar da produção, como o bronze e o ferro.

A adição de estanho ou arsênio ao cobre formou a nova liga conhecida como bronze, o que aumentou a dureza do metal e permitiu ao homem produzir armas e armaduras de alta resistência. Entretanto, por muito tempo, materiais em bronze eram considerados artigos de luxo, de modo que seu uso não era estendido a soldados ou plebeus (CASOTTI *et al.*, 2011, p.122).

Para o caso do ferro, o primeiro artefato fundido é datado de 600 a.C., originado na China, embora existam registros que sugerem que o processo de fundição de ferro teve início em cerca dos 1000 a.C. De 250 a.C. a 100 a.C., a indústria metalúrgica já possuía grande importância e aplicação no mundo, liderando a produção de ferramentas no período romano, mas desde então não houve mais mudanças no cenário. Só em 1638 d.C. surgiram os primeiros estudos sobre a resistência dos metais, alavancados por Galileu Galilei.

Segundo Pinho e Neiva (2012), a primeira indústria de fundição de ferro no Brasil foi a Fábrica Patriótica, instalada no estado de Minas Gerais em 1812. Segundo os autores, também há registros da existência de ferreiros no Brasil desde o século XVI, logo após o descobrimento. Porém, foram os viajantes europeus quem marcaram a história da mineração e da siderurgia no país. O alemão Wilhelm Ludwig von Eschwege, ao chegar em 1811, verificou falhas em dois grandes projetos de edificação de duas usinas siderúrgicas, uma em Serro Frio-MG e outra na região de Sorocaba-SP. Para Eschwege, os projetos eram audaciosos e nunca chegariam a ficar prontos. Diante disso, o alemão se aventurou a ser o pioneiro na produção de ferro no país. A partir de um projeto mais simples, escolheu a região de Ouro Preto-MG, que dispunha em abundância de minério de ferro, água e matas nativas para obtenção de carvão. Com isso, em novembro de 1811 foi construída a Fábrica Patriótica e, no ano seguinte, o ferro já era produzido em escala industrial. Em 1938, os vestígios arquitetônicos da fábrica foram tombados para compor o Patrimônio Histórico do Brasil (PINHO e NEIVA, 2021).

Embora haja este registro, também há relatos de que, no final dos anos 1500, já haviam indústrias em São Paulo que se dedicavam à fundição do ouro extraído das minas do Jaraguá e arredores. Já nos séculos seguintes (XVII e XVIII), “a demanda por ferrovias e portos fomentou o desempenho das fundições, de modo que os pátios de reparo das companhias ferroviárias e os estaleiros passaram a ter as mais bem equipadas oficinas metalúrgicas do país” (CASOTTI *et al.*, 2011).

Ao longo do século XIX, outras importantes indústrias foram implantadas. A Tabela 1 mostra um singelo panorama das principais indústrias de fundição existentes naquela época, cada uma com sua história particular e contribuições que fizeram parte do desenvolvimento industrial, econômico e tecnológico do país.

Tabela 1 - Principais indústrias de fundição do Brasil no século XIX.

Ano	Indústria de fundição e local de implantação
1815	Fundição de Theodoro de Macedo Freire, no Rio de Janeiro
1814-1817	Fábrica de espingardas (Daniel Muller) no porto militar de São Paulo
1817	Fundição de Cabrito, na Bahia
1828	Fundição (Harrington e Stan), no Recife
1828	Fundição de sinos (Miguel Couto dos Santos) do Rio de Janeiro
1830	Fundição do Arsenal de Marinha, no Rio de Janeiro
1845	Fundição de peças para a fábrica de tecidos "Todos os Santos", em Valença, BA
1845	Fábrica de instrumentos cirúrgicos (Davielle), no Rio de Janeiro
1848	Fundição em Santo Amaro (Thomas Russel), Bahia
1850	Fábrica de implementos agrícolas (G. Emblied), em São Paulo

Fonte: Landgraf *et al.*, 2022.

E a evolução histórica continua pelo século seguinte, impulsionada pela construção da capital, Brasília, entre os anos de 1957 e 1960. Este foi o evento mais simbólico de um projeto de desenvolvimento econômico brasileiro, proposto durante o governo de Juscelino Kubitschek. Simultaneamente, a partir da década de 50, a chegada da indústria automotiva ajudou a alavancar as fundições do país.

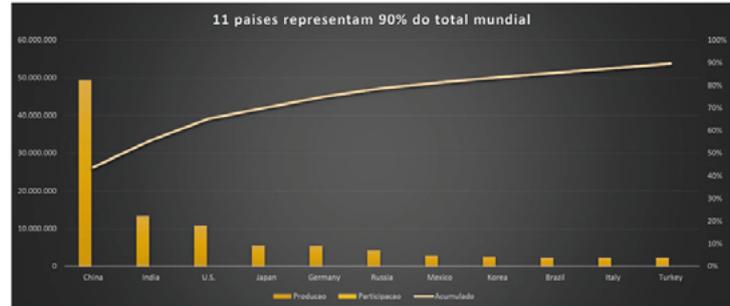
O verdadeiro nascimento da indústria automotiva ocorre durante os governos de Getúlio Vargas e Juscelino Kubitschek. O primeiro tomou medidas importantes como a proibição da importação de veículos montados e a imposição de alta taxa de peças. Outro ponto capital, não só no nascimento da indústria automobilística como na de outros setores, foi a instalação da CSN - Companhia Siderúrgica Nacional, que possibilitou a manufatura em território brasileiro de chapas e barras de ferro e aço, matéria-prima de todo automóvel, bem como a fabricação de várias peças (SANTIAGO, 2022).

Este contexto revela brevemente a longa e contínua história dos fundidos e sua rápida ascensão tecnológica nos últimos 70 anos, principalmente no que diz respeito às aplicações em diversos setores, como na engenharia e medicina. É essa história que impulsiona pesquisas científicas acerca da tecnologia de produção, bem como dos próprios materiais metálicos, suas ligas e compósitos utilizados atualmente. Além disso, outros esforços científicos vêm sendo exercidos por comunidades de todo o mundo, no intuito de avaliar o destino ambientalmente amigável dos subprodutos e resíduos gerados por esta indústria.

O panorama da produção de fundidos

A Associação Brasileira de Fundição (ABIFA) representa o setor desde 1969. Seu papel é desenvolver ações institucionais, dentre elas, oferecer apoio nas áreas técnica, jurídica, marketing e eventos. Além destas ações, a ABIFA atua em monitorar o setor internacional e divulgar o panorama industrial (produtivo, econômico, mercadológico, tecnologias, tendências, custos de produção, subsídios, etc.) no Brasil e no mundo. Segundo a ABIFA (2020), o mercado de fundição mundial é liderado pela China há anos. Em 2018, a China apresentou uma produção de 49,3 milhões de toneladas de fundidos, seguida pela Índia com 13,3 milhões e dos Estados Unidos, com 10,7 milhões. Neste mesmo ano, o Brasil ocupou a nona posição do ranking mundial, com 2,2 milhões de toneladas. A Figura 1 mostra a produção mundial dos onze países que se destacaram nessa produção. Segundo este levantamento, a produção mundial somou 112,7 milhões de toneladas e, somente estes onze países contribuíram com 90% desta produção.

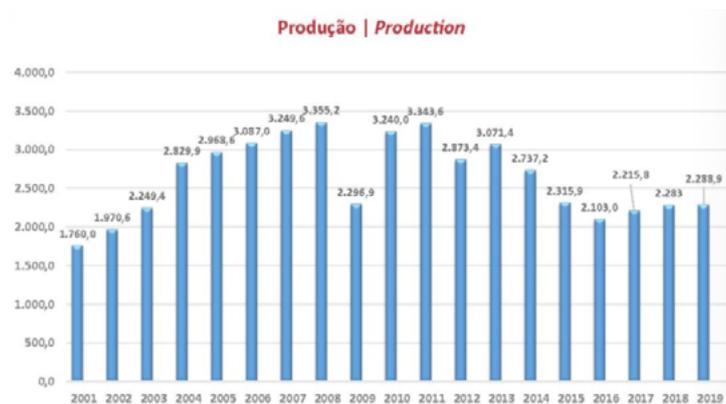
Figura 1 - Contribuição dos onze países de destaque na produção de fundidos em 2018.



Fonte: ABIFA, 2020.

No que diz respeito ao Brasil, a produção de fundidos apresentou uma oscilação nos últimos anos, como mostra a Figura 2. Observa-se que o auge da produção foi no ano de 2008 (3,355 milhões de toneladas), enquanto, no ano seguinte, houve uma queda de mais de 30%, justificada pelo início da crise econômica nos Estados Unidos (ABIFA, 2019).

Figura 2 - Produção brasileira de fundidos (em milhares de toneladas) ao longo de 18 anos.



Fonte: Anuário da ABIFA, 2020.

No ano de 2021, a soma acumulada de fundidos até o mês de outubro já era de 2,3 milhões de toneladas, correspondendo a um aumento de 24,4% em relação ao mesmo período de 2020 no Brasil (ABIFA, 2021).

Sobre este contexto, é importante conhecer os tipos de materiais produzidos pelas indústrias de fundição, que são classificados em materiais ferrosos e não-ferrosos. Os fundidos ferrosos, em geral, são ligas contendo basicamente o ferro e carbono. Quando o teor de carbono é inferior a 2%, é produzido o aço, enquanto que, para um percentual acima de 2%, as ligas são classificadas como ferros fundidos. Já os materiais não-ferrosos incluem o alumínio, zinco, cobre, magnésio e suas ligas, como bronze e latão.

A Tabela 2 mostra a produção brasileira nos períodos de janeiro a outubro de 2020 e 2021. Observa-se que a produção predominante no país, nos dois períodos, foi de ferro e aço, seguido pela produção de não-ferrosos (ligas) e alumínio. Todos apresentaram um aumento na produção. Segundo Afonso Gonzada, presidente da ABIFA, o ano de 2021 ficará na história da indústria de fundição no Brasil, com um crescimento da ordem de 20 a 30%, superando as dificuldades impostas pela pandemia de COVID-19, tais como, a oferta de insumos e a retração do segmento automotivo, que consiste no principal consumidor do setor (ABIFA, 2021).

Tabela 2 - Produção brasileira de fundidos.

Metal	Jan-out/2020 (Tons)	Jan-out/2021 (Tons)
Ferro	1.332.297	1.727.049
Aço	218.737	226.571
Não ferrosos (ligas)	161.281	177.016
Cobre	18.269	27.370
Zinco	980	980

Alumínio	137.832	144.467
Magnésio	4.200	4.200
Total	1.712.315	2.130.636

Fonte: ABIFA, 2021.

O processo de fundição e a geração de resíduos

Os materiais ferrosos são fundidos à partir do aquecimento do minério de ferro bruto e outros materiais, como o carvão e o calcário em um alto-forno. Durante o processo de aquecimento, o calcário se decompõe em cal e CO_2 . A cal, por sua vez, é responsável por ligar-se às impurezas formando um líquido menos denso, que passa a existir como sobrenadante no metal fundido. Esse sobrenadante é denominado escória e é, então, facilmente removida, constituindo um subproduto do processo. A composição química da escória, bem como a quantidade gerada, irá depender da matéria-prima inicial, do processo de produção e do tipo de armazenamento (DENG, 2006).

De acordo com Ceccatto (2003), a escória pode ser resfriada rapidamente com jato de água durante seu vazamento, desintegrando-se em pequenas partículas similares à areia grossa. Neste caso, é denominada “escória granulada” e é, em geral, um material amorfo, tratado como um rejeito industrial. Existem ainda outros dois tipos – a pelotizada, obtida quando a escória cai dentro de uma roda dentada contendo fluxo de água, que arremessa os grãos no ar e, a escória cristalizada, que escorre por um canal no alto-forno e se resfria naturalmente de forma lenta até cristalizar por completo, formando uma pedra bruta e maciça (LEONARDO, 2006).

O ferro fundido resultante, livre da escória, porém com algumas impurezas remanescentes, é denominado ferro gusa, que por sua vez se torna a matéria-prima para a produção dos diversos tipos de ferro e aço. Em geral, enquanto a matéria-prima for o minério de ferro bruto, a indústria é classificada como siderúrgica. Nela, também é produzido o aço e outros fundidos ferrosos, a partir do tratamento do ferro gusa, obtidos na forma de lingotes. Quando a matéria-prima for o ferro gusa ou os fundidos ferrosos já produzidos pela siderúrgica, as indústrias são denominadas fundições. A mesma denominação vale para as indústrias que produzem os fundidos não-ferrosos.

Nas indústrias de fundição são produzidas as peças fundidas, obtidas a partir do vazamento do metal líquido em um molde. O tipo de molde a ser utilizado vai depender do metal utilizado, bem como do tipo de peça que se deseja produzir. Em geral, os moldes são classificados em metálicos e não-metálicos. Nos moldes metálicos, o processo de vazamento pode ser por gravidade ou pressão e, podem ser utilizados, por exemplo, para a produção de peças de alumínio. No Brasil, o processo mais utilizado é por gravidade, enquanto em países da Europa, Estados Unidos e Japão, o processo predominante é por pressão. Já os moldes não-metálicos podem ser confeccionados em areia, cura frio, *shell* ou cera e, geralmente, são utilizados para a produção de peças de metais ferrosos (CASOTTI, 2011).

Para preparação dos moldes em areia, podem ser utilizadas dois tipos de material: a areia verde ou a areia ligada quimicamente. A areia verde consiste em uma mistura de areia natural, denominada areia base (sílica de alta qualidade: 85-95%) com argila (em geral a bentonita: 4-10%), adquirindo plasticidade na presença de água (2-5%), que lhe oferece características para moldagem. Além destes compostos, seus moldes podem conter um aditivo carbonáceo (pó de carvão: 2-10%), conhecido como Cardiff, cuja presença evita a penetração do metal líquido nos poros do molde, melhorando o acabamento superficial e desmolde da peça (CARMIN, 2008).

Os moldes confeccionados de areia ligada quimicamente, além de conter a sílica de origem natural (93-99%), possuem um ligante químico (1-3%), utilizado para dar plasticidade, coesão e resistência. Estes ligantes podem ser naturais, como óleos minerais, vegetais e até bentonita, ou, em sua grande maioria, sintéticos, como as resinas fenólicas. Os produtos químicos mais comuns usados no sistema de aglutinantes são resinas epóxi, uretanos fenólicos, álcool furfúrico e silicatos de sódio (SINGH e SIDDIQUE, 2011). As resinas fenólicas são constituídas da mistura de formaldeído e fenol, utilizado para manter estabilidade dimensional, elevada dureza, rigidez e resistências ao desgaste, ao calor e a agentes químicos (CAVALCANTE e CANTO, 2012; BALDAN, 2014; FIRST, 2004). A areia ligada quimicamente, geralmente, é usada na produção de moldes para peças que possuem cavidade interna.

A areia utilizada para preparação dos moldes possui uma vida útil. Ao longo do processo produtivo, ela entra em contato com o material fundido e é contaminada, perdendo suas propriedades e, com isso, precisa ser descartada. De acordo com a literatura, 90% da areia é reaproveitada para confecção de novos moldes, enquanto o restante, contaminado ao longo deste processo de reaproveitamento, é descartado. Esta é denominada areia descartada de fundição (ADF) e consiste no resíduo gerado em maior quantidade por este tipo de indústria, seguida pela escória. A ADF apresenta-se como um agregado miúdo fino, com características físicas e químicas que variam de acordo com o processo produtivo, incluindo o tipo de metal ou liga utilizada. Estima-se que, para cada quilo de peça fundida produzida, são utilizadas entre 0,8 e 1 Kg de areia para confecção do molde. Com isso, a geração deste resíduo constitui, aproximadamente, 85% do total de resíduos produzidos em um processo de fundição (DANTAS, 2003; CHEGATTI, 2013, CASOTTI, 2011).

A geração de escória e ADF constituem um dos principais problemas do setor de fundição. Por um lado, sob o ponto de vista econômico, a destinação correta destes resíduos é onerosa às empresas que estão geograficamente distantes dos aterros certificados. Por outro, pode ocorrer sua disposição inadequada, dentro das próprias indústrias ou em aterros industriais, muitas vezes sem certificações. Essa disposição inadequada pode causar problemas ambientais, como a contaminação do ar, de mananciais e de lençóis freáticos, afetando a saúde dos trabalhadores e da população (RODRIGUES, 2021). Estes problemas são ocasionados, principalmente, pela presença da areia ligada quimicamente, já que devido às concentrações de fenólicos e compostos aromáticos, a ADF passa a ser classificada como Resíduo Industrial Perigoso (ABNT, 2004).

Dentro deste contexto, comunidades científicas globais têm dedicado esforços para encontrar alternativas que solucionem o problema da geração e descarte destes resíduos. Tais esforços vêm sendo impulsionados pelos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), apoiados pela Organização das Nações Unidas (ONU), a fim de atingir a Agenda 2030. O ODS 12 (Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis) sugere que, até 2030, a geração de resíduos seja reduzida substancialmente, por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso (ONU, 2022).

O reaproveitamento dos resíduos de fundições

Os resíduos da indústria de fundição têm se destacado neste processo de reuso e/ou reciclagem em vários setores. A escória de alumínio, por exemplo, pode ser empregada como agente expansor junto à massa de cimento, cal e areia para a produção de bloco de concreto celular. Neste tipo de material, o pó de alumínio é substituído pela escória, possibilitando a fabricação de blocos de concreto auto-

clavado. As escórias de aciaria apresentam grande versatilidade em suas aplicações, podendo ser aproveitadas em diversos setores: na fabricação de cimento Portland modificado, como agregados de concreto, em subleito rodoviário ou lastro de ferrovias, dentre outros (ALBUQUERQUE, 2004). A escória de fundição de ferro fundido pode ser utilizada como coproduto na construção civil, na fabricação de blocos de concreto para pavimentação (PERUFFO, 2008).

Com relação à ADF, vários trabalhos têm mostrado seu potencial de reuso. O setor de construção civil é o de maior destaque. Gurumoorthy *et al.* (2015) verificaram que a substituição da areia natural por ADF no concreto, quando tratada com ácido clorídrico (HCl), diminui a quantidade de ferro em sua composição, o que contribui com a melhora da resistência mecânica. Os autores mostraram que, já aos 7 dias de cura, as amostras contendo ADF apresentam um aumento na resistência à compressão. O mesmo ocorre com a resistência à tração e ruptura à flexão. Segundo os autores, este comportamento é atribuído à densificação da estrutura da pasta de concreto, devido às partículas de ADF serem menores que aquelas da areia natural, além de serem ricas em sílica.

Na mesma linha, Manoharan *et al.* (2018), também usaram a ADF em substituição ao agregado fino em matriz cimentícia para concreto, porém com substituição em até 25% em massa. Entretanto, diferentemente do trabalho de Gurumoorthy *et al.* (2015), os autores não fizeram um tratamento prévio do resíduo com ácido, embora tenham lavado a ADF para remover partículas finas e argila. Apesar disso, obtiveram um aumento na resistência à compressão com o aumento do teor de ADF e com o tempo de cura. Aos 28 dias, a amostra contendo 20% em peso de ADF apresenta resistência de 26,5 Mpa, comparada à 24,8 Mpa da amostra padrão (0%). Entretanto, as amostras contendo 25% apresentaram o menor valor neste tempo de cura, comparadas às demais. Uma justificativa é que, provavelmente, o aumento da área

superficial das partículas finas levou à redução do ligante de cimento na matriz, prejudicando o processo de ligação entre partículas grossas e finas do agregado (MANOHARAN, 2018).

Kavitha *et al.* (2021) também estudaram as propriedades de um concreto sustentável contendo ADF, substituindo o agregado fino natural em até 50% em peso. Foi feito um tratamento prévio com nanopartículas de prata para remover conteúdo bacteriano e metais pesados. Foi observado um aumento na resistência à compressão para teores de até 30% de substituição. Para os teores de 40 e 50%, a resistência apresentou queda, porém, com resistência ainda maior do que somente com o uso de agregado natural.

Além destes, vários outros estudos avaliaram a substituição e/ou incorporação de ADF ao cimento ou agregado miúdo em matriz cimentícia. Em geral, os trabalhos têm mostrado resultados positivos em relação à durabilidade e à resistência mecânica (MAKUL, 2018; KAUR, 2019; COPPIO, 2019; MARTINS, 2019). A Figura 3 mostra um infográfico apresentado por Bhardwaj e Kumar (2017), indicando um uso industrial do resíduo ADF.

Figura 3 - Gráfico resumo sobre o potencial de aproveitamento da ADF pelo setor de construção.



Fonte: Adaptado de Bhardwaj e Kumar, 2017.

Outros trabalhos, como Dyer (2018), têm mostrado o uso de ADF em mistura asfáltica, em substituição ao agregado fino, cujos resultados também foram satisfatórios, principalmente quanto à absor-

ção de substâncias pertencentes à ADF pela mistura asfáltica. Outras aplicações envolvem o uso do resíduo em blocos de solo-cimento (LEONEL, 2017), argamassa (CASALI, 2018) e, em painéis de geogrelha e ferro-cimento (ROY, 2019).

TRABALHOS PRODUZIDOS PELO GRUPO DE PESQUISA EM MATERIAIS SUSTENTÁVEIS E FUNCIONAIS, LCGRS, DA FCT/UNESP

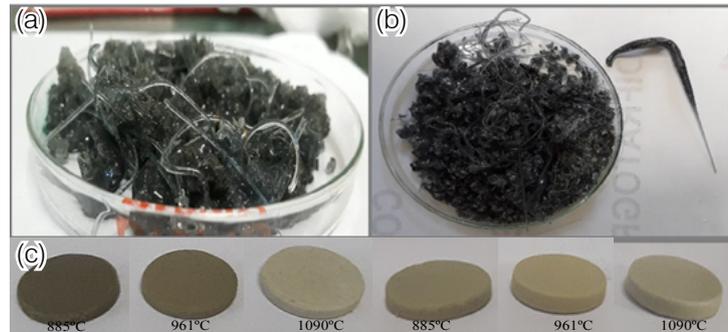
São destacados aqui alguns dos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa em Materiais Sustentáveis e Funcionais, do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), da FCT/Unesp. O intuito é, além de disseminar a pesquisa relevante envolvendo os resíduos de fundições, contribuir com a literatura que trata deste tema. Alguns dos trabalhos já estão disponíveis na literatura, entretanto, outros ainda são inéditos.

Com relação ao reaproveitamento de escória, Leme *et al.* (2021a) estudaram o potencial da escória de fundição de ferro para o desenvolvimento de um material vítreo e vitrocerâmico, já que sua composição química majoritária é a sílica (SiO_2), que atua como fonte de formadores de rede de vidros silicatos. A escória foi utilizada juntamente com cal hidratada e carbonato de potássio, para obtenção de um vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. O vidro foi obtido pelo método *melt-quenching* a 1450°C , o qual, após um processo de moagem e caracterização por calorimetria exploratória de varredura, foi tratado termicamente, com controle de taxa de aquecimento e temperatura de patamar, para obtenção de uma vitrocerâmica. Este material apresentou, como fases cristalinas constituintes, a Akermanita, a Mervinita e um Silicato de Alumínio-Cálcio em meio à matriz vítrea.

Leme *et al.* (2021b) também estudaram a cinética de cristalização das fases no material vitrocerâmico, utilizando os métodos de Kissinger e Augis-Bennett, no intuito de comparar os parâmetros cinéticos entre os métodos. Os resultados mostraram que as energias de ativação para cristalização das fases identificadas apresentam poucas variações de um método para outro. Entretanto, o erro associado ao método de Kissinger é ligeiramente maior que aqueles encontrados pelo método de Augis-Bennett. As energias de ativação foram utilizadas para determinar o índice de Avrami, o qual sugere a forma de crescimento dos cristais. Tais índices indicaram que duas fases apresentaram taxa de nucleação crescente, enquanto a última indicou uma taxa decrescente, atribuída à fase metaestável do Silicato de Alumínio-Cálcio.

No trabalho de Silva *et al.* (2020), além da ADF, foram utilizados outros resíduos: o grits e a lama de cal, ambos provenientes da indústria de papel e celulose. Os vidros foram obtidos em 1450°C. Após um processo de moagem, os materiais foram pastilhados e tratados termicamente nas temperaturas de cristalização (determinadas mediante a calorimetria exploratória de varredura) para obter os materiais vitrocerâmicos (885, 961 e 1090°C). As fases obtidas foram Cristobalita, α -Wolastonita (Parawolastonita) e β -Wolastonita (Pseudowolastonita). Neste trabalho, foram avaliadas as propriedades físicas das vitrocerâmicas obtidas, cujos resultados de absorção de água foram da ordem de 0,26 até 0,88 % em peso, enquanto a porosidade aparente variou de 0,66 até 1,77 %. Estes valores classificam o material, nos padrões brasileiros, no grupo B-la para fabricação de azulejos porcelanato. A Figura 4 mostra o vidro, bem como as pastilhas de vitrocerâmicos.

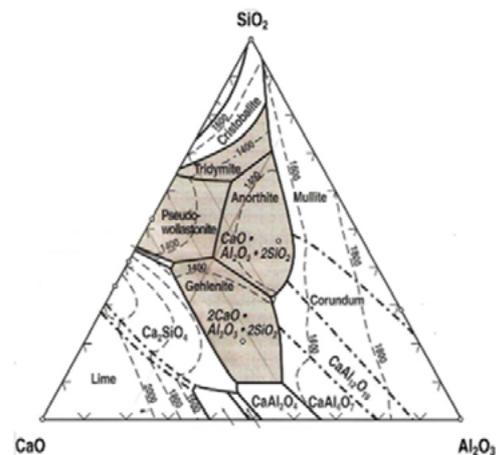
Figura 4 - (a) e (b) Vidros obtidos com os resíduos ADF, grits e lama de cal; (c) pastilhas vitrocerâmicas obtidas a partir da cristalização do vidro.



Legenda: Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

Outros trabalhos utilizando a ADF como matéria-prima para produção de vidros e vitrocerâmicas, contendo outras fases cristalinas pré-determinadas, também foram realizados pelo Grupo. Partindo do diagrama de fases ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, mostrado na Figura 5, e da composição química da ADF proveniente de uma indústria de fundição de ferro, foi possível elaborar composições estequiométricas, calculadas para obter as fases Wollastonita, Gehlenita, Anortita e Cristobalita.

Figura 5 - Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Holland, 2012.

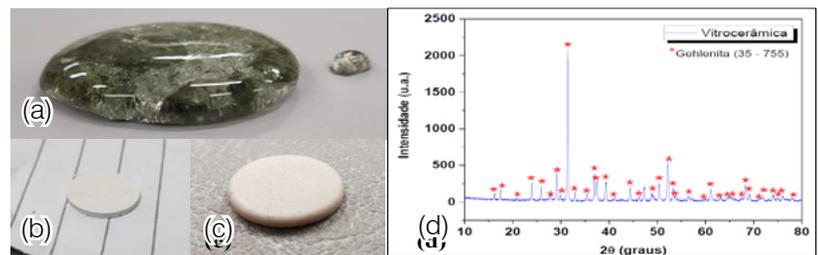
Com base na Figura 5, foram obtidas várias vitrocerâmicas, compostas majoritariamente das fases Wollastonita, Gehlenita, Anortita ou Cristobalita. Todos os materiais foram obtidos de acordo com a metodologia de Leme *et al.* (2021) e Silva (2020). As Figuras 6 e 7 mostram os vidros, as pastilhas preparadas a partir do vidro moído e as pastilhas vitrocerâmicas.

Figura 6 - (a) Vidro; (b) Pastilhas do pó de vidro; (c) Vitrocerâmica contendo a fase Wollastonita.



Fonte: resultados originais da pesquisa, 2019.

Figura 7 - (a) Vidro; (b) Pastilhas do pó de vidro; (c) Vitrocerâmica; (d) Difratoograma de raios-X das pastilhas vitrocerâmicas contendo a fase Ghelenita.

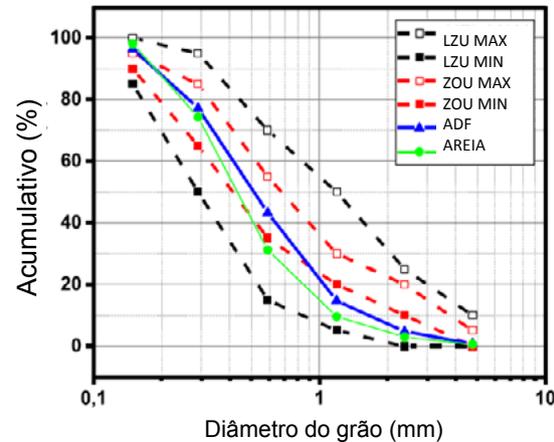


Fonte: resultados originais da pesquisa, 2019.

A ADF também foi utilizada em substituição total ao agregado fino numa matriz cimentícia para produção de blocos para pavimentação intertravada. Santos *et al.* (2021) verificou que a ADF apresenta uma distribuição granulométrica semelhante à areia natural. De acordo com a curva apresentada em seu trabalho (Figura 8), a ADF e areia natural não se enquadraram na zona útil ótima (ZOU) estabelecida pelas normas brasileiras, porém, todos os tamanhos de grão estão dentro dos limites da zona utilizável (LZU) indicados pelo mesmo padrão.

A partir desta análise, os autores consideraram a ADF um material utilizável e adequado como agregado miúdo na mistura de concreto.

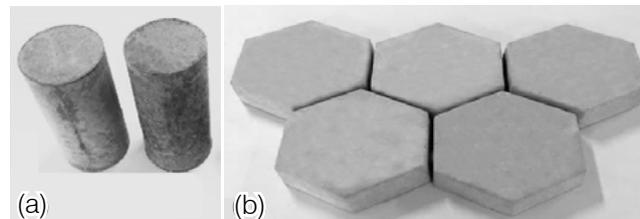
Figura 8 - Distribuição granulométrica da areia natural e da ADF.



Fonte: adaptado de Santos *et al.*, 2021.

A partir da substituição total da areia natural pelo resíduo, Santos *et al.* (2021) prepararam corpos de prova cilíndricos e peças sextavadas (Figura 9) para avaliar suas propriedades mecânicas. A resistência à compressão foi superior a 35 Mpa e a absorção de água ficou abaixo de 6%, permitindo seu uso como pavimento de concreto para tráfego leve, de acordo com as normas brasileiras vigentes.

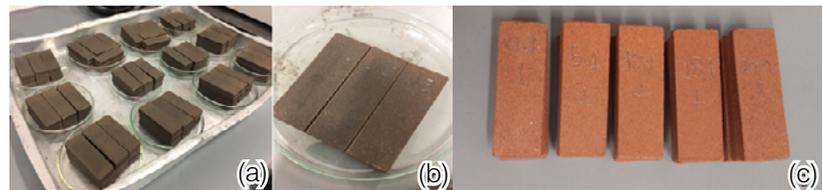
Figura 9 - (a) Corpos de prova cilíndricos com ADF; (b) Peças sextavadas com ADF.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.*, 2021.

Além da matriz cimentícia, a ADF também foi inserida em matriz cerâmica utilizada para produção de blocos estruturais. No trabalho de Souza (2021), a ADF foi utilizada como material não plástico adicionado a uma massa cerâmica de alta plasticidade, em proporções variando de 0 a 20% em peso. Foram preparados corpos de sinterizados em temperaturas variando de 800 a 1100°C e caracterizados quanto às propriedades física, mecânicas, formação de fases e microestrutura. A Figura 10 mostra os materiais antes e após o processo de sinterização. De uma forma geral, os resultados de ensaios físicos mostraram uma melhora com o aumento da temperatura de sinterização e a adição da ADF pouco influenciou nestes resultados. Em contraposição, a resistência mecânica diminuiu com o aumento do teor de ADF incorporado, chegando a uma redução de até 50% do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova sinterizados na temperatura de 1100°C. Porém, todos os valores encontrados nos ensaios físicos encontram-se dentro dos limites estabelecidos por normas brasileiras e/ou literatura para fabricação de blocos estruturais.

Figura 10 - Corpos de prova cerâmicos contendo ADF como material não-plástico.



Fonte: Adaptado de Souza, 2021.

CONCLUSÃO

Este capítulo abordou o estado da arte em relação às indústrias de fundição, seus processos de produção, produtos e subprodutos gerados. Também, pôde-se mostrar os trabalhos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Sustentáveis e Funcionais,

do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT/Unesp. Nestes trabalhos, foi possível evidenciar as possibilidades de se reutilizar os resíduos gerados por estas indústrias na produção de materiais para a construção civil e até mesmo de novos materiais. O intuito foi mostrar como estes resíduos têm sido pesquisados por diversas comunidades científicas no mundo e, ao mesmo tempo, elencar as diferentes possibilidades de sua utilização. Nota-se, portanto, que as pesquisas convergem para a produção de materiais com especificidades adequadas para serem empregados em diversos setores da construção civil. Fica a contribuição para que haja um avanço nas discussões acerca da proteção ambiental e nas ações que possam auxiliar na certificação para utilização legal destes resíduos pelas empresas e indústrias interessadas.

REFERÊNCIAS

- ABIFA - Associação Brasileira de Fundição. **Anuário**, 2020.
- ABIFA - Associação Brasileira de Fundição. **Fundição e Matéria Prima**, Ano XXIII, n. 227, 2020.
- ABIFA - Associação Brasileira de Fundição. **Fundição e Matéria Prima**, Ano XXIV, nº 240, novembro/2021.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação**. ABNT, Rio de Janeiro, 2004
- ALBUQUERQUE Neto, A. J. P. C. **A reciclagem de resíduos sólidos na construção civil**. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em M.B.E.). COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, 2004. 72p.
- BALDAN, R.L. **Fundição: processos e tecnologias correlatas**. 2 ed. São Paulo, Érica, 2014.
- BHARDWAJ, B.; KUMAR, P. Waste foundry sand in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 661-674, 2017.
- CARNIN, R.L.P. **Reaproveitamento do Resíduo de Areia Verde de Fundição como Agregado em Misturas Asfálticas**. 2008. 131 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

CASALI, J.M., MIGUEL, T.F., FELIZARDO, C.C., MEIRA, N.S., DOMINGUINI, L., BETIOLI, A.M. "Caracterização e Influência do teor do resíduo de areia de fundição fenólica em argamassas de revestimento", **Ambiente Construído**, v. 18, n. 1, p. 261-279, 2018.

CASOTTI, B.P.; BEL FILHO, E.D.; CASTRO, P.C. Indústria de fundição: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 33, p. 121-162, 2011.

CAVALCANTE, A.P.; CANTO, L. B. Uso de Resíduo Industrial a Base de Resina Fenólica como Carga para o Polipropileno. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 245-252, 2012.

CECCATTO, D. M. **Avaliação da utilização de escória granulada de fundição (EGF) como substituição de parte do cimento em concreto – propriedades mecânicas**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

CHEGATTI, S., SOARES, S.R., GONÇALVES, M.K., BURAS, M., SILVEIRA, R.M. "Avaliação do teor de bentonita em areias descartadas de fundição em função do coeficiente de condutividade hidráulica". **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 10, n. 2, p.146-152, 2013.

COPPIO, G.J.L., LIMA M.G., LENCIONI, J.W., CIVIDANES, L.S., DYER, P.P.O.L., SILVA, S. A. Surface electrical resistivity and compressive strength of concrete with the use of waste foundry sand as aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 212, p. 514-521, 2019.

DANTAS, J. M. Montagem, Comissionamento e Operação de um Sistema de Recuperação de Areia de Fundição: Regenerador Térmico - Plano de Trabalho da Fase II. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, São Paulo. Nov. 2003.

DENG, A.; TIKALSKY, P. Metallic Characterization of foundry by-products per waste streams and leaching protocols, **J. Environ. Eng-Asce**. p. 586-595, 2006.

DYER, P.P.O.L., LIMA, M.G., KLINSKY, L.M.G., SILVA, S.A., COPPIO, G.J.L. Environmental characterization of foundry waste sand (WFS) in hot mix asphalt (HMA) mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 474-484, 2018.

FIRST - Foundry Sand Facts for Civil Engineers, Foundry Industry Recycling Starts Today, *In*: Report No. FHWA-IF-04-004, **Federal Highway Administration Environmental Protection Agency**, Washington, D.C., 2004.

GURUMOORTHY, N., ARUNACHALAM, K. "Durability Studies on Concrete Containing Treated Used Foundry Sand", **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 651-661, 2019.

HOLAND, W.; BEALL, G. Glass-ceramic technology. 2 ed. Westerville, **The American Ceramic Society**, 2002, 372 p.

HOSSINEY, N. *et al.* In-plant production of bricks containing waste foundry sand—A study with Belgaum foundry industry, **Case Studies in Construction Materials**, v. 9, 2018.

KAUR, R., SIDDIQUE, S.R. “Strength properties and microstructural analysis of self-compacting concrete incorporating waste foundry sand”, **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 371-383, 2019.

KAVITHA, O.R.; SHYAMALA, G.; AKSHANA, V. Study of sustainable concrete property containing waste foundry sand. **Materials Today: Proceedings**, v. 39, p. 855–860, 2021.

LEME, T.S.; CUZZATI, F.L.; TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E. Resíduo de indústria de fundição: fonte para desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicos. **Coleção desafios das engenharias: engenharia de materiais e metalúrgica**. Organizadores Henrique Ajuz Holzmann, João Dallamuta. Ponta Grossa, PR: Atena (2021a).

LEME, T.S.; MAGALHÃES, R.S.; SANTOS, G.T.A.; TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E. Crystallization kinetics of glass prepared with foundry slag. **Cerâmica**, v. 67, p. 359-364, 2021b.

LEONARDO, A. **Reciclagem de escória cristalizada para produção de argamassas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

LEONEL, R.F., FOLGUEIRAS, M.V., DALLA VALENTINA, L.V.O., PRIM, S.R., PRATES, G.A., CARASCHI, J.C. “Characterization of soil-cement bricks with incorporation of used foundry sand”, **Cerâmica**, v. 63, p. 329-335, 2017.

MAKUL, N., SUA-IAM, G. “Innovative utilization of foundry sand waste obtained from the manufacture of automobile engine parts as a cement replacement material in concrete production”, **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 305-320, 2018.

MANOHARAN, T., LAKSMANAN, D., MYLSAMY, K., SIVAKUMAR, P., SIRCAR, A. Engineering properties of concrete with partial utilization of used foundry sand. **Waste Management**, v. 71, p. 454-460, 2018.

MARTINS, M. A. B.; BARROS, R. M.; SILVA, G.; SANTOS, I. F. S. “Study on waste foundry exhaust sand, WFES, as a partial substitute of fine aggregates in conventional concrete”, **Sustainable Cities and Society**, v. 45 p. 187-196, 2019.

LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da Metalurgia no país. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/notas/notas.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

ONU – Organização das Nações Unidas. Sustainable Development Goal 12: Consumo e produção responsáveis. Disponível em: <<http://brasil.un.org/pt-br/sdgs/12>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

PATIL, A.R.; SATHE, S.B. Feasibility of sustainable construction materials for concrete paving blocks: A review on waste foundry sand and other materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 1552-1561, 2021.

PERUFFO V. **Estudo da viabilidade de utilização de escória granulada de fundição na confecção de blocos de concreto para pavimentação**. Trabalho de conclusão de curso. São Leopoldo: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Curso de Engenharia Civil; 2008.

PINHO, F.A. e NEIVA, I.K.A. **200 anos Fábrica Patriótica: A primeira indústria de ferro do Brasil**. Belo Horizonte: Vale, 2012, 112 p.

RODRIGUES, V.S.; ANDRADE, L.M.; TENÓRIO, J.A.S. Biodegradation of phenolic compounds in waste foundry sand: Physical and chemical characterization of foundry sand and bacterial degradation kinetics. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100575, 2021

ROY, R., SAIRAM, V. Effect of Silica Fume and Foundry waste sand on strength characteristics of Geogrid and Ferro cement panel”, **Materials Today: Proceedings**, v. 7, p. 362-372, 2019.

SANGAVI, D.; SENTHIL, K.A. Utilization of Foundry Sand in Concrete - A Review. **International Research Journal of Multidisciplinary Technovation**, v. 1, n. 6), p. 383-386, 2019.

SANTIAGO, E. **Indústria automotiva no Brasil**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/economia/industria-automotiva-no-brasil>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

SANTOS, L.F., MAGALHÃES, R.S., BARRETO, S.S., SANTOS, G.T.A., PAIVA, F.F.G., SOUZA, A.E., TEIXEIRA, S.R. “Characterization and reuse of spent foundry sand in the production of concrete for interlocking pavement”, **Journal of Building Engineering**, v. 36, p. 102098, 2021.

SIDDIQUE, R; SINGH, G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55, p. 885-892, 2011.

SOUZA, A.F. **Reaproveitamento da areia descartada de fundição na produção de blocos cerâmicos**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru, SP, 2021, 94 f.

8

Wênnya Joyce Carneiro Rodrigues Ramalho
Lucineide Balbino da Silva

Seleção de matérias-primas recicladas para a produção de filmes de polietileno soprados por extrusão



Resumo: A preocupação em reciclar produtos derivados do petróleo tem sido assunto de interesse da Engenharia de Materiais, materializando o futuro com produtos menos poluentes. A proposta desse artigo é avaliar 6 tipos distintos de matérias-primas, por meio da reciclagem de filmes de polietileno descartados e, a partir dessa avaliação, selecionar as matérias-primas recicladas para retornarem ao processo de fabricação de filmes soprados. A partir dos resultados, entre os seis tipos de matérias-primas estudadas, quatro delas foram classificadas como sendo ideais para comporem a formulação dos filmes soprados de Polietileno, por apresentarem fluidez, teor de cargas adequados, como também a densidade e o teor de umidade são compatíveis com os valores estipulados para as resinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) pelo fabricante. Portanto, as caracterizações realizadas comprovaram que duas das resinas recicladas avaliadas não são propícias para este fim devido a fluidez baixa e o teor de cinzas elevado.

Palavras-chave: Reciclagem; filmes soprados de polietileno; caracterizações.

INTRODUÇÃO

A reciclagem de materiais plásticos é um importante desafio para resolver os problemas de destino dos resíduos plásticos em todo o mundo, e em especial as embalagens. Além disso, se não forem descartados de forma adequada, também podem chegar nos oceanos, criando assim outra questão ambiental de crescente preocupação (PIVNENKO *et al.*, 2016). Muitos produtos químicos perigosos podem estar presentes nos plásticos, podendo causar danos à saúde humana, como ésteres de ácido ftálico, metais tóxicos, etc. (MATSUMOTO; HIRATA-KOIZUMI; EMA, 2008). As poliolefinas estão entre os plásticos mais comumente usados na indústria de embalagens por causa de suas boas propriedades mecânicas, facilidade de processamento e baixo custo comparadas com outros tipos de resinas (KARTALIS *et al.*, 1999). Em se tratando de plásticos pós-consumo, especialmente as embalagens, Rachtanapun, Selke, Matuana (2004) tem indicado a reciclagem como potencial meio para solucionar seu acúmulo desordenado nos lixões, dada a preocupação com a falta de aterros sanitários. A qualidade inferior dos produtos reciclados em comparação com os feitos de material virgem motiva o desenvolvimento tanto técnico quanto econômico, afim de melhorar as propriedades e processabilidade dos reciclados.

A medida do índice de fluidez (MFI) é utilizada para investigar a processabilidade dos polímeros, sendo avaliada pela massa fluindo através de um pequeno capilar durante 10 min, enquanto uma força é aplicada. O MFI, ao ser comparado com a medida da viscosidade, se trata de um método muito simplificado, no entanto tem sido correntemente usado na indústria de plásticos (DAHLBO *et al.*, 2018). Em uma resina poliolefinica, suas características moleculares dependem do MFI, como a massa molecular média (M_w), a distribuição de massa molecular (massa molecular ponderal média (M_w)/massa molecular numérica

(Mn)), ramificações moleculares, de modo que o MFI reflete as dimensões médias das moléculas na resina polimérica e os emaranhamentos de umas moléculas com as outras (REYES-LABARTA; OLAYA; MARCILLA, 2006). Ao aumentar a razão (M_w/M_n), também diminui o valor do MFI e ao diminuir M_w , se aumenta o MFI (GAHLEITNER, 2001). A degradação dos polímeros também pode ser avaliada pela medida do índice de fluidez. Por exemplo, a cisão de cadeia leva a redução do MFI, enquanto a reticulação tem o efeito inverso, devido a formação de espécies com maior massa molar (ABBAS-ABADI; HAGHIGHI; YEGANEH, 2012).

Os plásticos pós-consumo são constituídos por uma mistura de resinas, cada uma com propriedades distintas (M_w , MFI, densidade, viscosidade, etc), podendo a potencialidade da reciclagem ser examinada por meio do MFI, com respeito a processabilidade (CÁCERES; CANEVAROLO, 2006). Bagheri e Naimian (2007) estudaram filmes de compósitos de Polietileno linear de baixa densidade com amido de milho e um aditivo fotoiniciador e observaram uma relação linear de diminuição do MFI com o aumento do amido, sendo atribuído à dispersão das partículas rígidas na matriz polimérica. Além disso, ocorreu aumento na viscosidade aparente do compósito atribuído à recomposição de radicais macro alquil/ macro alcoxi provenientes da decomposição do aditivo.

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos polímeros mais utilizados nas embalagens descartáveis no mercado mundial. Sua baixa degradabilidade e o grande volume de resíduos urbanos gerados com descarte inadequado tem levado a problemas ambientais, sanitários e de saúde pública (CRUZ; ZANIN, 2002). Os polietilenos, quando submetidos a reprocessamento, podem sofrer tanto degradação termomecânica como termooxidativa, devido à temperatura e presença de oxigênio na extrusão. De acordo com Abad *et al.*, (2004) a degradação do PEAD pode levar a cisão de cadeia, enquanto a do polietileno de baixa densidade (PEBD) resulta em reticulação das cadeias. Esses dois tipos de mecanismos de degradação afetam suas viscosidades porque, nas condições de processamento, as cadeias poliméricas



são cisalhadas e sofrem cisão, levando a mudanças na distribuição de massa molecular que afetam a viscosidade do polímero (OBLAK *et al.*, 2015); (LUZURIAGA; KOVÁŘOVÁ; FORTELNÝ, 2006).

O objetivo desse trabalho é analisar diversas matérias-primas provenientes de filmes de polietileno reciclado (PErec), a fim de selecioná-las para a produção de filmes soprados. Para tanto, algumas caracterizações foram realizadas, como a medida do índice de fluidez, teor de cinzas, densidade e umidade, para a investigação da potencialidade das matérias-primas recicladas retornarem à formulação para a fabricação de embalagens.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas diferentes grades de resinas de PEAD produzidas pela Braskem, nomeadas como PEAD1 e PEAD2 e mais seis tipos de reciclados baseados no Polietileno, denominados por: PErec-P, PErec-B, PErec-BR, PErec-GP, PErec-UC e PErec-RR. Todas as matérias-primas foram gentilmente fornecidas pela Rava Embalagens, localizada em Cabedelo – PB.

Teor de cinzas

Utilizou-se a norma ASTM D 5630. Os parâmetros utilizados foram: Temperatura de 500 °C, alcançada com taxa de aquecimento de 10°/min e tempo de queima de 12 horas, de acordo com Melo *et al.*, (2021). Previamente, todas as amostras foram secas por 1 h à temperatura de 100 °C em estufa com convecção de ar. A análise foi feita em triplicata. O forno utilizado para a realização dessa análise foi o EDG Equipamentos de marca EDG 3P-S.

O cálculo para obter o teor de carga presente, é dado pela Equação 1.

$$\text{Massa (\%)} = \frac{(w_3 - w_1)}{(w_2 - w_1)} \times 100 \quad (1)$$

onde: W_1 : massa do cadinho; W_2 : massa do cadinho + duas gramas de cada amostra; W_3 : massa do cadinho + amostra após a queima.

DENSIDADE

Neste ensaio utilizou-se álcool etílico absoluto (Alphatec), uma proveta graduada para medir a variação do volume e uma balança para pesar a quantidade inicial de amostra. Este ensaio foi baseado no Princípio de Arquimedes e foi utilizado um fluido menos denso para possibilitar que a massa polimérica ficasse imersa no fluido e não sob sua superfície. A densidade de cada amostra foi determinada usando o princípio básico, como mostra a Equação 2:

$$d = \frac{m}{v} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (2)$$

onde: m= massa da amostra; v= volume.

Teor de umidade

O teor de umidade foi avaliado de acordo com a norma ASTM D 6980, usando o equipamento Philpolymer modelo SFY-60. Para realização dessa análise, a massa das amostras esteve na faixa de 6 a 15 gramas.

Medida do Índice de Fluidez (MFI)

De acordo com o procedimento da norma ASTM D 1238, foi possível obter o índice de fluidez. Nessa análise utilizou-se 5g de cada amostra. Os parâmetros empregados foram: temperatura de 210 °C e carga de 10,96 kg. O plastômetro utilizado foi o Melt Flow Modular Line (CEAST).

O índice de fluidez foi determinado usando a Equação 3.

$$MFI = \frac{m}{t} \quad [g/10 \text{ min}] \quad (3)$$

onde: m = massa (g); t = tempo (min)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das matérias primas possibilita se ter uma seleção de materiais com mais proveito para a obtenção de filmes soprados, com menos problemas operacionais e produtos com menos defeitos. Nesse sentido, o presente trabalho faz uma análise a partir de caracterizações relevantes para a indústria selecionar matérias primas recicladas de interesse para a produção de filmes soprados de polietileno.

Teor de cinzas

Os resultados obtidos a partir da análise para a determinação do teor de cinzas presente nas matérias-primas estão listados na Tabela 1. Pode se observar que, o reciclado PErec-UC apresentou um teor de carga inorgânica extremamente elevado. O reciclado PErec-GP apresentou o segundo maior teor de carga e na sequência o reciclado PErec-RR, PErec-B, PErec-BR. A amostra PErec-RR exibiu 2,698% de teor de carga, porém, esse valor foi inferior aos das amostras PErec-GP e PErec-UC,

cujos teores elevados impossibilitaram o estudo do seu comportamento de fluxo. Já a amostra PErec-P não apresentou quantidade de carga inorgânica perceptível ao método. Pode-se sugerir que as matérias-primas com alto teor de carga, como as amostras PErec-GP e PErec-UC não são adequadas para a fabricação de filmes tubulares de Polietileno. Já para o processamento da amostra PErec-RR, o uso de aditivos de processamento, alteração do perfil de temperatura da extrusora ou da rotação da rosca, podem ser ajustados. Isto garante a fabricação de filmes com qualidade, sem dificuldades iniciais para a estabilidade da bolha, com resistência ao rasgamento, sem a presença de dobras, etc. Outro meio de melhorar a processabilidade é através da presença de ranhuras ao longo da região de alimentação da extrusora, pois o transporte do material será intensificado devido ao maior atrito, aumentando também o perfil de pressão e a vazão para a obtenção do filme (MANRICH, 2013).

Análise de densidade

Essa análise é de importância para ajustar as formulações das matérias-primas para a fabricação de filmes tubulares. Isto porque geralmente esta informação não é dada pelos fornecedores de matérias-primas recicladas. Os dados de densidade das amostras podem servir como base para a preparação das formulações das matérias-primas entre si, podendo refletir sobre a presença de carga inorgânica nos reciclados que podem impactar a fluidez do polímero (ZHANG *et al.*, 2010). Nesse sentido, as amostras PErec-UC e PErec-GP, seguida pela amostra PErec-RR, foram as mais densas, conforme a Tabela 1. As demais amostras PErec-P, PErec-B e PErec-BR apresentaram densidades próximas das amostras PEAD1 (0,951) e PEAD2 (0,949), cujos valores foram obtidos a partir do fabricante e estão dentro da faixa de valores apresentada por Peacock (2000) e por Rachtanapun, Selke, Matuana (2004). Portanto, os resultados de densidade mostram que as amostras PPrec-UC e PPrec-GP são as mais densas, corroborando com os elevados teores de cinzas observados para elas.

Tabela 1- Teor de carga e densidades de cada matéria-prima reciclada.

Composições	Teor de carga (%)	Densidade(g/cm ³)
PErec-P	0,0	0,920
PErec-B	1,255	0,921
PErec-BR	0,560	0,915
PErec-GP	25,637	1,127
PErec-UC	79,698	1,817
PErec-RR	2,698	0,934

Fonte: resultados originais da pesquisa, 2018.

Teor de umidade

Os teores de umidade das amostras estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Teor de umidade em cada matéria-prima.

Composições	Teor de umidade (%)
PEAD1	0,138
PEAD2	0,130
PErec-P	0,218
PErec-B	0,172
PErec-BR	0,130
PErec-GP	0,128
PErec-UC	0,090
PErec-RR	0,170

Fonte: resultados originais da pesquisa, 2018.

O reciclado PRec-P apresentou teor de umidade de 58% maior do que as amostras PEBD1 e PEBD2. As amostras PRec-BR e PRec-GP apresentaram valores similares aos de PEAD1 e PEAD2, o que não comprometeria a fabricação de filmes soprados. As amostras PRec-RR e PRec-B apresentaram valores maiores do que PEB1 e 2 em torno de 23%. Menor valor do teor de umidade foi observado para a amostra PRec-UC, que mostrou ter maior teor de cargas inorgânicas e maior densidade (Tabela 1) do que as demais, indicando que esses dois fatores podem ter colaborado com a menor absorção de umidade dessa matéria-prima. A partir da literatura, o teor de umidade tem efeito nas propriedades mecânicas e estruturais dos materiais baseados em polímeros (CAZÓN; VÁZQUEZ; VELÁZQUEZ, 2020); (SUH *et al.*, 2020). Por exemplo, a maior umidade teve efeito plastificante nas propriedades mecânicas de filmes de celulose regenerada com quitosana álcool polivinílico como mostra os resultados apresentados por Cazón, Vázquez, Velázquez (2020), enquanto em filmes a base de amido, a cristalinidade diminui para materiais mais úmidos segundo Suh *et al.*, (2020). Portanto, a presença da matéria-prima PRec-P na formulação do filme pode comprometer sua qualidade final devido a presença de umidade, que pode causar degradação termooxidativa por cisão de cadeia, de acordo com Abad *et al.*, (2004) durante a fabricação, como também reduzindo as propriedades mecânicas e estruturais do filme soprado.

Medida do Índice de Fluidez (MFI)

A fluidez é um parâmetro definido empiricamente como sendo inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma dada temperatura e taxa de cisalhamento específica (DAHLBO *et al.*, 2018). Sendo assim, a medida da fluidez do polímero depende das suas características moleculares (REYES-LABARTA; OLAYA; MARCILLA, 2006). A mudança na fluidez indica alteração na estrutura e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do material (OBLAK *et al.*, 2015). A partir dos resultados obtidos anteriormente, o teor de cinzas da amostra

PErec-UC (Tabela 1) e teor de umidade da amostra PErec-P (Tabela 2) desaconselham o uso dessas matérias-primas para a formulação de filmes soprados. No entanto, a potencialidade de reciclagem das matérias-primas em estudo pode ser averiguada a partir da medida do índice de fluidez, de acordo com Abbas-Abadi, Haghighi, Yeganeh (2012).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de MFI para as matérias-primas recicladas. Nota-se que, a amostra PErec-P apresentou índice de fluidez em torno de 10% maior do que as amostras de PEAD 1 e 2. Esse resultado se deve ao maior teor de umidade presente nessa amostra (Tabela 2). Já a PErec-BR e PErec-B apresentaram valores próximos aos de PEAD 1 e 2 e estão de acordo com os resultados apresentados por Rachtanapun, Selke, Matuana (2004). Portanto, a processabilidade dessas amostras deve se ajustar àquela do PEAD virgem. As amostras PErec-GP e PErec-RR apresentaram valores menores de MFI em relação às demais. O mais baixo valor obtido para PErec-RR pode ser atribuído ao seu reprocesso, a qual foi submetida previamente a dois ciclos de reciclagem pela indústria. Assim, a re-formulação do PErec-RR pode ter contribuído com o aumento da viscosidade, de acordo com os estudos de Cruz e Zanin (2002), que observaram aumento da viscosidade e da massa molecular do Polietileno pós-consumo, devido ao processo de degradação. Bagheri e Naimian (2007) também observaram que ocorreu redução do MFI do Polietileno linear de Baixa Densidade com a adição de amido de milho, que atuou como carga, e sugeriram que foi devido a formação do radical carbonila pela presença da carga.

Com relação à redução do MFI da amostra PErec-GP, o elevado teor de carga, em torno de 25,6%, pode ter influenciado esse resultado, já que essa amostra não foi submetida ao reprocesso. Zhang *et al.* (2010) avaliaram o Polietileno de Baixa Densidade carregado com uma mistura de partículas de carbonato de cálcio com dois tamanhos diferentes (600 e 2500 mesh) por meio de um reômetro de torque. Eles observaram que a energia e entropia de ativação de fluxo das amostras de LDPE aumentaram, sendo atribuído ao fato das partículas menores



preencheram os interstícios entre as maiores, resultando na diminuição do torque de mistura (proporcional à viscosidade). Arrigo *et al.* (2019) estudaram compósitos de polietileno de alta densidade com resíduo do pó de café pirolisado e observaram que a viscosidade a frequências baixas aumentou com a adição da carga, sendo atribuído à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas imposta pela presença das partículas sólidas da carga. Magalhães da Silva, Lima, Oliveira (2016) também observaram que a resistência ao fluxo aumentou quando 15% em peso de cortiça foi adicionada ao polipropileno (PP). Said, Challita, Seif (2020) observaram que a adição de nanopartículas de argila tornou a fluidez mais difícil para a formulação de filme soprado de Polietileno de Baixa Densidade/argila, sendo sugerido que os espaços entre as macromoléculas foram preenchidos, induzindo a compactação de toda a microestrutura, o que também diminuiu a viscosidade complexa do fundido. Portanto, a diminuição da fluidez da amostra PÉrec-GP pode ser devido à presença das cargas inorgânicas, de acordo com Zhang *et al.* (2010); Arrigo *et al.* (2019); Magalhães da Silva, Lima, Oliveira (2016). Não foi possível medir a fluidez da amostra PÉrec-UC devido ao elevado teor de cargas inorgânicas presente, conforme verificado na análise do teor de cinzas (Tabela 1).

Tabela 3 - Fluidez das matérias primas recicladas.

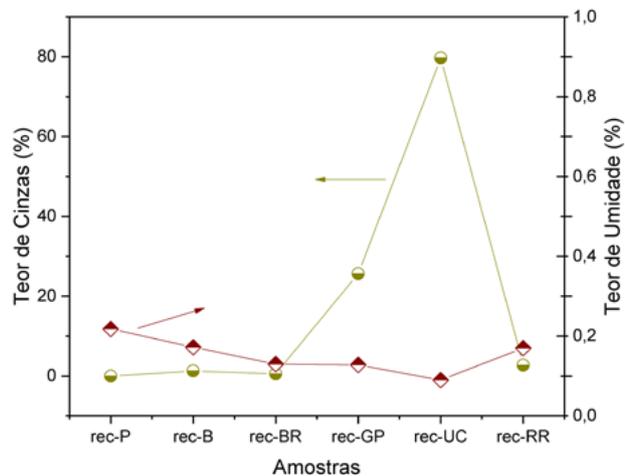
Composições	$\frac{g}{10 \text{ min}}$
PEAD1	9,30
PEAD2	9,70
PÉrec-P	10,40
PÉrec-B	9,08
PÉrec-BR	9,60
PÉrec-GP	6,50
PÉrec-UC	-
PÉrec-RR	5,99

Fonte: resultados originais da pesquisa, 2018.

A fim de fazer uma correlação entre as caracterizações avaliadas no presente estudo, a Figura 1 apresenta o teor de cinzas versus o teor de umidade e a Figura 2 apresenta o MFI versus a densidade. A partir dessas correlações, pode-se sugerir as aplicações para as matérias-primas recicladas avaliadas. Na Figura 1, se observa que as amostras com maiores teores de cinzas (cargas inorgânicas) também apresentaram menor teor de umidade. Na Figura 2, vê-se que a fluidez diminuiu com o aumento da densidade, significando que a compactação das amostras tem efeito negativo na propriedade de fluxo. A partir dessa análise, pode-se sugerir que as amostras P_{Erec}-P, P_{Erec}-B e P_{Erec}-BR são adequadas para serem inseridas na formulação de filmes soprados por extrusão. No entanto, o elevado teor de umidade apresentado por P_{Erec}-P em relação à PEAD 1 e 2 pode comprometer a qualidade do filme em termos do desencadeamento de processo degradativo se um processo de secagem mais acurado não for aplicado. A amostra P_{Erec}-RR teve uma redução em torno de 35,6% na fluidez em relação ao PEAD1 e 2. De acordo com Pfaendner *et al.* (1995), filmes à base de Polietileno de Baixa Densidade e seus reciclados exibem redução do MFI durante o processo de fabricação devido a formação de ligações cruzadas e gel, sendo essa degradação suprimida com a combinação de aditivos antioxidantes e fosfitos. Portanto, para utilizar a amostra P_{Erec}-RR na formulação de filme soprado, se torna necessário adicionar agentes oxidantes e estabilizantes em sua formulação (KARTALIS; PAPASPYRIDES; PFAENDNER, 2000). A redução na fluidez da amostra P_{Erec}-GP devido a presença de 25,637 % em peso de cargas inorgânicas não a torna adequada para a fabricação de filmes soprados, sendo mais interessante seu uso como matriz em compósito polimérico, utilizando fibras vegetais curtas para outros tipos de aplicações (HAMOUDA *et al.*, 2019); (OGAH, 2017). A amostra P_{Erec}-UC, devido ao elevado teor de cargas inorgânicas (em torno de 79,7 % em peso) não fluiu sob as condições estabelecidas pela Norma ASTM 1238. No entanto, a amostra P_{Erec}-UC apresentou o menor teor de umidade, sendo indicada como matriz polimérica para a fabricação de compósitos, utilizando moldagem por compressão, visando aplicações em ambiente externo.

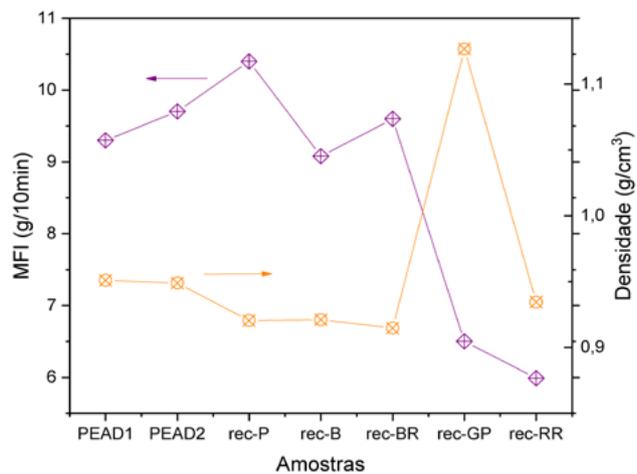


Figura 1 - Teor de cinzas versus teor de umidade das matérias primas recicladas.



Fonte: resultados originais da pesquisa, 2021.

Figura 2 - Medida do Índice de Fluididez versus teor Densidade das diversas matérias primas recicladas.



Fonte: resultados originais da pesquisa, 2021.

CONCLUSÃO

As matérias-primas fornecidas foram caracterizadas a fim de revelar a fluidez, a presença de cargas inorgânicas, a densidade e o teor de umidade, cuja seleção possibilita o seu uso adequado na formulação de filmes soprados obtidos por extrusão. Os reciclados PErec-B e PErec-BR apresentaram densidade, teor de umidade e índice de fluidez na mesma faixa de valores das amostras PEAD1 e PEAD2, o que os tornam candidatos a produção de filmes tubulares em condições de processo similares aos polímeros virgens. A amostra PErec-P apresentou a presença de umidade, requerendo um processo de secagem eficiente para a sua utilização na formulação do filme. A amostra PErec-RR, por apresentar menor índice de fluidez, necessita de aditivação com agentes oxidantes e estabilizantes a fim de possibilitar a produção de filmes de qualidade. No ajuste das formulações, o comprometimento entre a fluidez, o teor de cargas inorgânicas, a densidade e a absorção de umidade indicam que a produção de filmes soprados se trata de um processo complexo. As amostras PErec-GP e PErec-UC, devido aos elevados teores de carga inorgânicas, são mais indicadas para outros tipos de aplicações, como matrizes poliméricas para a fabricação de compósitos híbridos com fibras vegetais ou só com a presença da carga inorgânica. Se a matéria-prima reciclada de Prec-GP fosse utilizada na fabricação de filme soprado, considerando o valor de densidade obtido, o peso do filme seria em torno de 18,5% maior em relação à PEAD1 e PEAD2, podendo resultar em um filme mais rígido, com mais possibilidade de defeitos como dobras e menos resistente ao rasgo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Empresa Rava Embalagens/PB pelo estágio de Wênnya Joyce Carneiro Rodrigues Ramalho e pela realização do ensaio de teor de umidade. Também nossos agradecimentos a Olívia Bezerra de Macêdo, Carolinne Leite Pederneiras e Gessyane Pereira Barbosa pela ajuda nas caracterizações realizadas nos Laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais/Centro de Tecnologia/UFPB.

REFERÊNCIAS

Abad, M. J., Ares, A., Barral, L., Cano, J., Díez, F. J., Garcí-a-Garabal, S., Lo´pez, J., Ramí´rez, C. Effects of a Mixture of Stabilizers on the Structure and Mechanical Properties of Polyethylene During Reprocessing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 3910–3916, Apr 2004. DOI: 10.1002/app.20420.

Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., Yeganeh, H., Effect of the Melt Flow Index and Melt Flow Rate on the Thermal Degradation Kinetics of Commercial Polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. 1739–1745, 2012. DOI: 10.1002/app.36775.

Arrigo, R., Jagdale, P., Bartoli, M., Tagliaferro, A., Malucelli, G., “Structure–Property Relationships in Polyethylene-Based Composites Filled with Biochar Derived from Waste Coffee Grounds”. **Polymers**, v.11, n. 8, p. 1336, 2019. DOI: 10.3390/polym11081336.

Bagheri, R., Naimian, F., “Melt Flow Properties of Starch-Filled Linear Low Density Polyethylene: Effect of Photoinitiators”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 178–182, 2007. DOI: 10.1002/app.25157.

Cazón, P., Vázquez, M., Velázquez, G., Regenerated cellulose films with chitosan and polyvinyl alcohol: Effect of the moisture content on the barrier, mechanical and optical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. 116031, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116031.

Coaquira, C. A. C., Canevarolo, S. V., “Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a Degradação Termo-Mecânica do Polipropileno”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 294-298, 2006. DOI: 10.1590/S0104-14282006000400008.

Cruz, S., Zanin, M Cruz, S. "Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene". **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, p. 31-37, 2003. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00379-8.

Dahlbo, H., Poliakova, V., Mylläri, V., Sahimaa, O., Anderson, R., Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland, **Waste Management**, v.71, p.52–61, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.033.

Gahleitner, M., Melt rheology of polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 6, p. 895-944, 2001. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00011-9.

Hamouda, T., Hassanin, A. H., Saba, N., Demirelli, M., Kilic, A., Candan, Z. Jawaid, M. Evaluation of Mechanical and Physical Properties of Hybrid Composites from Food Packaging and Textiles Wastes. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, p.489–497, 2019. DOI: 10.1007/s10924-019-01369-3.

Kartalis, C., Papaspyrides, C., Pfaendner, R., Hoffmann, K., Herbst, H., Kartalis, C., Mechanical recycling of postused high-density polyethylene crates using the restabilization technique. I. Influence of reprocessing, **Journal of Applied Polymer Science**, v.73, n.9, p. 1775-1785, 1999. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990829)73:9<1775:AID-APP20>3.0.CO;2-G.

Kartalis, C.N., Papaspyrides, C. D, Pfaendner, R., Recycling of post-used PE packaging Film using the restabilization technique. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 2, p.189-197, 2000. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00106-3.

Luzuriaga, S., Kovačovič, J., Fortelny, I., Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 6, p. 1226-1232, 2006. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.004.

MANRICH, S., **Processamento de termoplásticos**, São Paulo, Editora Artiber, 2013.

Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., Ema, M., Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction, **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 50, n. 1, p. 37–49, 2008. DOI: 10.1016/j.yrtph.2007.09.004.

Melo, P. M. A., Macêdo, O. B., Barbosa, G. P., Santos, A. S. F., Silva, L. B., Reuse of Natural Waste to Improve the Thermal Stability, Stiffness, and Toughness of Postconsumer Polypropylene Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 538–551, 2021. DOI: 10.1007/s10924-020-01907-4.

Oblak, P., Gonzalez-Gutierrez, J., Zupancič, B., Aulova, A., Emri, I., Processability and mechanical properties of extensively recycled high density



Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 114, p. 133–145, 2015. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2015.01.012.

Ogah, A. O. Characterization of Sorghum Bran/Recycled Low Density Polyethylene for the Manufacturing of Polymer Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v.25, p. 533–543, 2017. DOI: 10.1007/s10924-016-0830-3.

Peacock, A. J., **Handbook of polyethylene: structures: properties and applications**, New York, Marcel Dekker Inc, 2000.

Pfaendner R, Herbst H, Hofmann K, Sitek F. **Recycling, restabilization and repair concept in the Field of plastics**. Ciba Additive GmbH, Ciba-Geigy Ltd., Recycle `95, Environmental Technologies Davos, Switzerland, 1995.

Pivnenko, K, Eriksen, M.K, Martín-Fernández, J.A; Eriksson, E, Astrup, T.F., Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry, **Waste management**, v. 54, p. 44-52, 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.014.

Rachtanapun, P, Selke, S. E. M. Matuana, L. M., Effect of the High-Density Polyethylene Melt Index on the Microcellular Foaming of High-Density Polyethylene/Polypropylene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n.1, p. 364–371, 2004. DOI: 10.1002/app.20428.

Reyes-Labarta, J. A.; Olaya, M. M.; Marcilla, A. DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent, **Polymer**, v. 47, n.24, p. 8194-8202, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.09.054.

Said, M., Challita, G., Seif, S., “Development of blown film linear low-density polyethylene-clay nanocomposites: Part B: Mechanical and rheological characterization”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 16, p. 48589, 2020. DOI: 10.1002/APP.48590.

Silva, S.P.M., Lima, P.S., Oliveira, J. M., “Rheological behaviour of cork-polymer composites for injection moulding”. **Composites Part B**, v. 90, p. 172-178, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.12.015.

Suh, J. H., Ock, S. Y., Park, G. D., Lee, M. H., Park, H. J., Effect of moisture content on the heat-sealing property of starch films from different botanical sources. **Polymer Testing**, v.89, p. 106612, 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106612.

Zhang, J., Fang, J., Wu, J.L., Wu, J., Zhou, N. L., Mo, H., Ma, Z.M., Shen, J., Processing Characteristics of Low-Density Polyethylene Filled with Calcium Carbonate of Different Size Distributions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 2408–2416, 2010. DOI: 10.1002/app.32308.

9

Amanda Carregari Martinez
Ana Paula Mayumi Nozaki
Paula de Freitas Rosa Remiro
Rafael Maza Barbosa
Ângela Maria Moraes

*Scaffold*stubulares de polímeros biodegradáveis



Resumo: Estruturas tubulares são encontradas em diversos órgãos e tecidos. Lesões nestas estruturas implicam na necessidade de sua regeneração, reparo ou substituição. Em casos graves, quando se requer o uso de implantes, a escassez de doadores pode consistir em grande limitação, o que motiva o desenvolvimento de biomateriais alternativos. Diversos polímeros biodegradáveis, por apresentarem propriedades favoráveis e pela facilidade de acesso e processamento, podem ser utilizados com sucesso para esta finalidade e sua aplicabilidade aumenta com sua combinação com agentes bioativos e células de diferentes tipos. Neste capítulo, são discutidos os principais polímeros biodegradáveis e técnicas de produção de biomateriais tubulares para aplicação na engenharia tecidual de vasos sanguíneos, traqueia, esôfago, intestino delgado, cólon, ureter, uretra e nervos periféricos, destacando-se a versatilidade de abordagens e seu potencial de uso.

Palavras-chave: Polímero; biodegradável; scaffold, tubular; engenharia tecidual.

INTRODUÇÃO

Órgãos tubulares têm como funções gerais separar um meio fisiológico de outro, atuando como dutos condutores no transporte de líquidos, sólidos ou gases no organismo. Para isso, apresentam, em geral, estrutura lamelar na forma de múltiplas camadas concêntricas com uma passagem interna (o lúmen), por onde é feito o transporte das diferentes substâncias.

Doenças e ferimentos a tecidos e órgãos do corpo podem danificá-los, de modo que pode ser necessária sua substituição total ou parcial. Entretanto, devido à escassez de doadores, há grande motivação para o desenvolvimento da Engenharia Tecidual (ET). Por meio desta, visa-se produzir substitutos, ao se combinar células, sinalizadores e/ou moduladores celulares a biomateriais tridimensionais (*scaffolds*) naturais ou sintéticos, especialmente projetados para prover suporte estrutural adequado e recuperação do tecido lesado de forma direcionada e programada.

Neste capítulo, são discutidas as características de estruturas tubulares produzidas com polímeros biodegradáveis, visando à substituição, reparo ou regeneração de órgãos como traqueia, ureter, uretra, esôfago, intestino delgado, cólon e vasos sanguíneos, incluindo também condúites projetados para a terapia de lesões neurais.

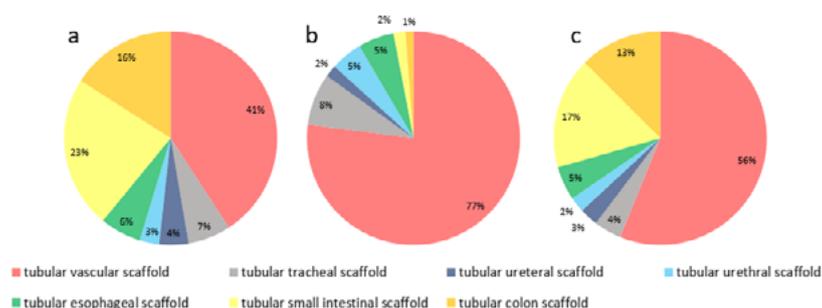
SCAFFOLDS TUBULARES EMPREGADOS NA MEDICINA REGENERATIVA E ENGENHARIA TECIDUAL

Scaffolds tubulares projetados para aplicação em engenharia tecidual devem apresentar algumas propriedades em comum (LEVIN, 2019). Podem ser biologicamente inertes ou bioativos, mas não

devem provocar reação imunológica ou alteração negativa significativa no ambiente celular. Devem ser idealmente porosos, para facilitar os processos de transferência de massa. No caso de reparo ou regeneração, devem ser absorvíveis e estimular o desenvolvimento do tecido neoformado. Entretanto, devem ser mecanicamente estáveis enquanto ocorre a regeneração. Devem ainda prover um ambiente propício para a adesão e a proliferação celular, mimetizando o meio que está destinado a substituir. Além disso, devem ser esterilizáveis, ter custo competitivo e serem produzidos a partir de métodos reprodutíveis.

A análise da literatura relativa a *scaffolds* tubulares para distintos tipos de órgãos e tecidos em diferentes bases de dados indicou que, entre 2016 e 2022, a incidência é predominante para *scaffolds* vasculares (Fig. 1). Este tipo tem grande relevância clínica, visto que apenas em 2017, dentre as 56 milhões de mortes observadas no mundo, mais de 30% foram causadas por doenças cardiovasculares (RITCHIE; ROSER, 2018).

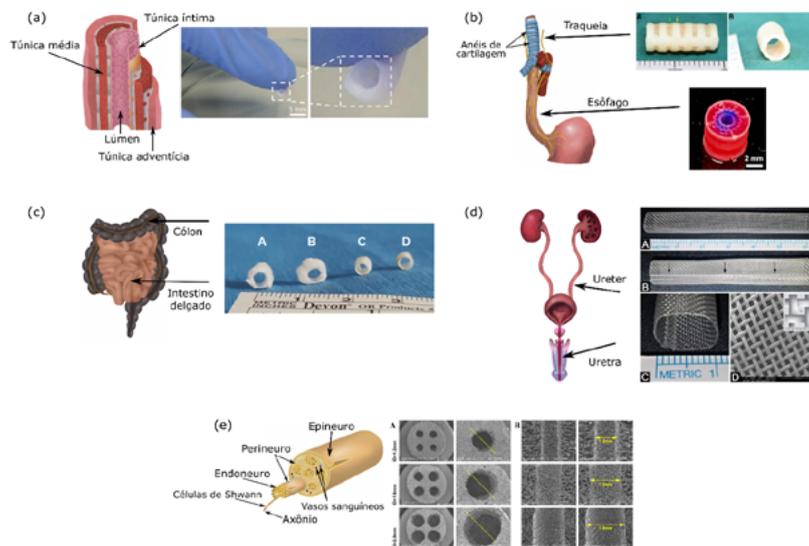
Figura 1 – Busca bibliográfica usando os termos “*tubular (órgão) scaffolds*” nas bases: a) Google Scholar; b) Scopus e; c) Science Direct, restringindo o idioma de busca para o inglês e os resultados aos anos de 2016 a 2022.



Fonte: de autoria própria, 2022.

Na Figura 2, são apresentados os principais órgãos tubulares aqui discutidos e alguns exemplos de *scaffolds* poliméricos descritos na literatura.

Figura 2 - Exemplos de tecidos e órgãos que apresentam estruturas tubulares e de *scaffolds* poliméricos utilizados para seu reparo, substituição ou regeneração: (a) vaso sanguíneo; (b) traqueia e esôfago; (c) ureteres e uretra; (d) intestino delgado e cólon; (e) nervo periférico.



Fonte: adaptadas de Distler *et al.* (2019), She *et al.* (2021), Nam *et al.* (2020), Jundzill *et al.* (2021), Zakhem e Bitar (2015) e Ye *et al.* (2020). Disponíveis sob licença [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Sistema vascular

Os vasos sanguíneos são dutos por onde o sangue é distribuído aos demais tecidos (APPLEGATE, 2012). Possuem diâmetros variados e sua parede é dividida em três regiões com funções distintas: túnica íntima, média e adventícia (Fig. 2a) (GOINS; WEBB; ALLEN, 2019). A túnica íntima, ou interna, é a que está em contato direto com o sangue e tem a função de manter o tônus vascular (dilatação e contração dos vasos) e homeostasia. A túnica média tem o papel de suportar as cargas fisiológicas experimentadas durante o ciclo cardíaco, além de também contribuir

na manutenção do tônus vascular. Por sua vez, a camada adventícia (mais externa) é a mecanicamente mais robusta, tendo a função de prevenir a ruptura dos vasos em altas pressões (WAGENSEIL; MECHAM, 2009).

No desenvolvimento de *scaffolds* vasculares, é importante considerar que as propriedades mecânicas podem variar dependendo da veia ou artéria em análise. A artéria coronária, usada como referencial, apresenta módulo de Young de $1,41 \pm 0,72$ MPa e tensão de retenção de sutura de $1,96 \pm 1,1$ MPa (YAO *et al.*, 2020). Além disso, estes *scaffolds* devem suportar a pressão sanguínea (80 a 140 mmHg) e a tensão de cisalhamento proveniente da circulação do sangue (NOROUZI; SHAMLOO, 2019). Outros fatores a serem considerados são: boa complacência, baixa trombogenicidade, além de alta taxa de endotelização, para que não haja a adesão de plaquetas nas paredes internas, que pode implicar no bloqueio ou perda do *scaffold* (DE SOUZA, 2018).

Traqueia

A traqueia é um órgão cilíndrico oco e estático, com cerca de 2 cm de diâmetro interno e 12 cm de comprimento (ZHAO *et al.*, 2019). Composto de 20 anéis de cartilagem em forma de ferraduras (Fig. 2b) (DHASMANA; SINGH; RAWAL, 2020), a traqueia possui estrutura lateral rígida, mas flexível longitudinalmente. Com função de ser um canal de ventilação, limpeza de secreções brônquicas e traqueais (LAW *et al.*, 2016), atua também como barreira imunológica, retendo partículas e microrganismos, evitando inflamações e infecções (MÄKITIE *et al.*, 2013). Exposto a esforços trativos na superfície e compressivos na região interna, um *scaffold* traqueal deve suportar uma pressão interna de 8-20 kPa, relativa à expiração e inspiração fisiológica (OTT *et al.*, 2016). Os anéis de cartilagem, em contrapartida, devem apresentar elasticidade longitudinal média de 2,4 MPa (LAMBERT *et al.*, 1991). Como após a implantação o *scaffold* traqueal estará imediatamente exposto à contaminação do ar inspirado, que pode comprometer a

formação do novo tecido (CHIANG *et al.*, 2016) e causar obstrução das vias aéreas pela retenção de escarro (WU *et al.*, 2007), estes biomateriais são normalmente inoculados com condrócitos e células epiteliais ciliadas, que atuam como barreira protetora (LAW *et al.*, 2016).

Esôfago

O esôfago é um órgão tubular de 20 a 25 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro que tem como principal função levar água e alimentos da boca ao estômago através de contrações musculares e movimentos peristálticos (Fig. 2b). Por isso, um *scaffold* para uso nesta região deve apresentar propriedades mecânicas adequadas para suportar os constantes esforços mecânicos (TAN *et al.*, 2012). Para permitir a passagem do bolo alimentar, o esôfago apresenta módulos elásticos de $1,44 \pm 0,06$ MPa e $2,30 \pm 0,09$ MPa e resistência à tração máxima de $1,41 \pm 0,05$ MPa e $1,29 \pm 0,52$ MPa nas direções circunferencial e longitudinal, respectivamente (TAN *et al.*, 2015). Além disso, se alonga em 20%, suportando pressões internas de até 5 kPa (YANG *et al.*, 2006). Outro fator importante é a necessidade de compatibilidade com meios ácidos (pH inferior a 4) na região interna, visto que refluxos gástricos podem ocorrer (CHAMPION *et al.*, 1994; KUPPAN; SETHURAMAN; KRISHNAN, 2012).

Intestino delgado e cólon

O intestino delgado e o cólon (ou intestino grosso) são órgãos tubulares do sistema digestório, com função de transporte do bolo alimentar, formação do bolo fecal, absorção de nutrientes (como vitaminas, minerais, carboidratos, gorduras e proteínas) e água (Fig. 2c). Em adultos, o intestino delgado tem cerca de 5 metros de comprimento e 4 centímetros de diâmetro (COLLINS; BHIMJI, 2020), enquanto o cólon apresenta diâmetro médio de 7,5 cm e metade do comprimento

do intestino delgado (BETTS *et al.*, 2013). Na função de transporte, ambos realizam movimentos de peristaltismo, que movem o conteúdo longitudinalmente com pressões de 30 mmHg para o intestino delgado e 100 mmHg para o cólon (DUTTON *et al.*, 2019; QI *et al.*, 2020). A absorção de nutrientes é a função de maior relevância, mas o desempenho biomecânico é também de particular interesse nestes biomateriais. Nesse sentido, a atenção da engenharia tecidual é em grande parte voltada para o intestino delgado, pois não é possível viver sem esse órgão (ao contrário do cólon), e também não é aceitável substituí-lo por uma alternativa em que sejam observadas limitações impactantes de funcionalidade (LEVIN, 2019). Assim, no desenvolvimento deste tipo de *scaffold*, a mimetização da estrutura do epitélio intestinal tem grande importância para assegurar a absorção de nutrientes e a proteção contra patógenos (ROSS; PAWLINA, 2016). O epitélio intestinal é estruturado em dobras circulares, evaginações e invaginações que aumentam a área de contato para absorção, além de ajudar na mistura do conteúdo intestinal (QI *et al.*, 2020). Por sua vez, o tecido do cólon não é muito diferente daquele do intestino delgado, supondo-se que as estratégias de engenharia para o intestino delgado possam ser usadas com sucesso para a produção de dispositivos para o cólon (LEVIN, 2019).

Ureter e uretra

O ureter e a uretra são canais tubulares com função de transportar urina (Fig. 2d). Os ureteres são canais de estrutura tubular fina (3 a 4 mm de diâmetro) com comprimento entre 25 e 30 cm (RASSOLI *et al.*, 2014). Já a uretra apresenta diâmetro médio de 8 mm e comprimento médio de 6 cm nas mulheres e 20 cm nos homens (OLIVEIRA, 2015). Para transportar a urina, essas estruturas realizam movimentos peristálticos e por isso apresentam viscoelasticidade, permitindo rápida adaptação às mudanças de volume de urina sem alteração significativa da pressão. Esta pressão pode chegar a até 2,9 kPa, com uma vazão de 0,5 mL/min para o ureter

(LE NORMAND *et al.*, 2005) e 10 kPa para a uretra (CUNNANE *et al.*, 2021). Além de suportar esses esforços mecânicos, os *scaffolds* para aplicação no ureter e na uretra devem fornecer condições biológicas favoráveis para o crescimento e regeneração das células e atuar como uma barreira adequada contra a urina (KLOSKOWSKI *et al.*, 2014). Entretanto, a citotoxicidade da urina e sua interferência negativa na regeneração do tecido são ainda obstáculos a serem superados (ADAMOWICZ *et al.*, 2012).

Nervos periféricos

Os nervos periféricos não são órgãos tubulares, mas estruturas formadas por fibras neurais organizadas em diferentes camadas (Fig. 2e). Entretanto, quando há perda de um segmento neural maior que 3 cm, *scaffolds* tubulares podem ser utilizados para a recuperação desse segmento. Esses dispositivos devem possuir diâmetro interno de 2 mm, comprimento de 10 mm, poros de 5 a 30 μm , porosidade acima de 60%, módulo de elasticidade superior a 10 MPa, rigidez entre 0,3 a 0,5 KPa e tempo de reabsorção pelo corpo maior que 6 meses (VIJAYAVENKATARAMAN, 2020; HOUSHYAR; BHATTACHARYYA; SHANKS, 2019; SANTOS *et al.*, 2017; GONG *et al.*, 2019; PECTU *et al.*, 2018; WIERINGA *et al.*, 2018; WIERINGA *et al.*, 2019).

POLÍMEROS UTILIZADOS PARA A MANUFATURA DE SCAFFOLDS TUBULARES

A escolha do material para fabricar o *scaffold* é de grande importância para evitar falhas ou reações imunogênicas após a implantação. *Scaffolds* constituídos de polímeros têm atraído muita atenção nas últimas décadas, visto que características como porosidade, propriedades

mecânicas e taxa de degradação podem ser manipuladas molecularmente para apresentar os atributos requeridos (WIDMER; MIKOS, 1998; DHANDAYUTHAPANI *et al.*, 2011).

Os polímeros sintéticos normalmente apresentam propriedades mecânicas superiores às dos naturais, costumam ser menos onerosos e podem ser produzidos uniformemente em grandes quantidades. Dentre os comumente utilizados, destacam-se a policaprolactona (PCL), o poli(L-ácido láctico) (PLLA) e o poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA).

Por sua vez, polímeros naturais podem apresentar semelhança com a matriz extracelular (ECM) natural no que se refere à estrutura química e possuem propriedades bioativas que melhoram as interações do *scaffold* com as células *in vivo*. Dentre os mais utilizados, podem ser citados o colágeno, o alginato, a quitosana, a fibroína e a elastina.

Policaprolactona (PCL)

A PCL tem sido amplamente utilizada por ser biodegradável, biocompatível, biorreabsorvível e possuir propriedades mecânicas relevantes, como viscoelasticidade e maleabilidade (RABIONET *et al.*, 2017). Formada pela repetição de grupos hexanoato lineares, pode ser degradada *in vivo* por reações de hidrólise da ligação éster (THOTTAPILLIL; NAIR, 2015). Entretanto, a biodegradação é mais lenta quando comparada à de vários outros polímeros biodegradáveis conhecidos (PEKTOK *et al.*, 2008). É também solúvel em vários solventes orgânicos e possui baixo ponto de fusão (60 °C), o que possibilita diversas formas de processamento. Por ser hidrofóbica, pode não apresentar alta bioatividade e afinidade celular, o que pode diminuir a taxa de regeneração de tecidos (PATRÍCIO *et al.*, 2013). No entanto, modificações químicas podem ser usadas para alterar sua taxa de degradação e hidrofobicidade (SIDDIQUI *et al.*, 2018), assim como sua combinação com outros compostos, como polímeros naturais (HE, 2014).

Poli(L-ácido láctico) (PLLA)

O PLLA tem sido aplicado na engenharia tecidual há mais de 30 anos de maneira segura e eficaz (FITZGERALD *et al.*, 2018). Além de ser um material biocompatível, pode permanecer no organismo por um período acima de 6 meses. Sua biodegradação ocorre pela mesma via do ácido láctico encontrado no organismo humano (FITZGERALD *et al.*, 2018).

A utilização de nanofibras de PLLA ou sua combinação com gelatina podem produzir *scaffolds* tubulares para uso em medicina regenerativa ou para regeneração vascular (HU *et al.*, 2010; SHALUMON *et al.*, 2015). As nanofibras de PLLA podem ainda direcionar o fenótipo de células musculares humanas, elevando o nível de marcadores proteicos específicos encontrados em células contráteis, como miosina e miocardina (HU *et al.*, 2010). Estas fibras, quando combinadas com gelatina durante a produção dos *scaffolds* (SHALUMON *et al.*, 2015), proporcionam aumento da viabilidade e proliferação de células endoteliais de veia umbilical e de células musculares lisas.

O PLLA também tem sido utilizado na produção de substitutos neurais (NIU; STADLER; FU, 2021), favorecendo a proliferação e secreção de fatores neurotróficos importantes.

Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA)

O PLGA é um copolímero de ácido láctico e ácido glicólico em que unidades desses ácidos são ligadas através de ligações éster durante a polimerização (GENTILE *et al.*, 2014). É biodegradável, bastante popular e importante devido às suas taxas de degradação ajustáveis, que podem ser alcançadas por meio da modificação da sua massa molecular, da proporção de lactídeo/glicolídeo e do tamanho e forma do

dispositivo (MAKADIA; SIEGEL, 2011). Apresenta boas propriedades mecânicas, é de fácil processamento e tem potencial de modificação de propriedades de superfície para melhorar a interação com materiais biológicos (GENTILE *et al.*, 2014, SHARMA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017a). O PLGA é um polímero muito utilizado na confecção de *scaffolds* tubulares, sendo empregado na substituição de tecido vascular (WANG *et al.*, 2017a), intestinal (COSTELLO *et al.*, 2014), de traqueia (TATEKAWA *et al.*, 2010), de ureter e uretra (WANG *et al.*, 2020) e na regeneração de nervos (LUÍS *et al.*, 2008), dentre outras aplicações.

Colágeno

O colágeno é a principal proteína do tecido conjuntivo e a mais abundante nos mamíferos. Em humanos, corresponde a um terço da composição proteica total, o que representa três quartos do peso seco da pele e é o componente predominante da ECM (RODRIGUES *et al.*, 2021; LEÓN-LOPES *et al.*, 2019). Este polímero pode ser subdividido em três classes principais, com base em suas características composicionais e estruturais: 1) com estruturas fibrilares, incluindo colágenos dos tipos I, II e III; 2) com estruturas em redes, como os colágenos tipo IV e VI; e 3) com tripla hélice descontínua, representado pelos colágenos do tipo IX e XII, dentre outros (SHOULDERS; RAINES, 2009). Todos os tipos são compostos por uma tripla hélice formada por três cadeias α que consistem em uma sequência repetitiva de aminoácidos glicina-X-Y, em que X e Y são frequentemente prolina ou hidroxiprolina (BARBUL, 2008; CHOW *et al.*, 2018; LEÓN-LOPEZ *et al.*, 2019).

O colágeno tem ampla aplicabilidade na produção de substitutos vasculares (KOENS *et al.*, 2015; PIEN *et al.*, 2021), de traqueia (LIN; SU; HSU, 2008; LOKANATHAN *et al.*, 2021), de esôfago (YAMAMOTO *et al.*, 1999; SAXENA; AINOEDHOFER; HÖLLWARTH, 2010), de intestino delgado e cólon (HORI *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2017b), de ureter e



uretra (VARDAR *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2020) e na regeneração de nervos (MEROLLI *et al.*, 2015). Esta vasta gama de aplicações se deve à sua biocompatibilidade, às interações com os receptores da superfície celular e ao fato de apresentar degradação natural por proteases, que levam à formação de aminoácidos atóxicos que podem ser facilmente absorvidos pelo organismo (MEYER, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2021).

Alginato

O alginato é um polímero de origem natural tipicamente extraído de algas marrons (*Phaeophyceae*) por tratamento com soluções aquosas alcalinas, em que comumente o NaOH é empregado (LEE; MOONEY, 2012). É composto de blocos α -L-guluronato (1 \rightarrow 4) (G) e β -D-manuronato (M) distribuídos de forma irregular. A presença de íons metálicos di e trivalentes, especialmente o Ca^{2+} , facilitam a agregação das cadeias, promovendo a formação de estruturas ordenadas fortes e rígidas (AGULHON, *et al.*, 2012; HECHT; SREBNIK, 2016). É bastante empregado para aplicações médicas devido à sua biocompatibilidade, baixa toxicidade, custo relativamente baixo e versatilidade (LEE; MOONEY, 2012; ZHANG *et al.*, 2021; HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ; TÉLLEZ-JURADO; RODRÍGUEZ-LORENZO, 2020). Em dispositivos tubulares, foi empregado como substituto vascular (LIU *et al.*, 2017; ANTUNES *et al.*, 2021) e de traqueia (PARK *et al.*, 2019; BAE *et al.*, 2018).

Quitosana

A quitosana é um biopolímero obtido pela N-desacetilação em meio alcalino da quitina, um polissacarídeo comumente encontrado na carapaça de artrópodes (NWE; FURUIKE; TAMURA, 2009). É atóxico e pode sofrer biodegradação no corpo pela hidrólise das ligações

glicosídicas (BELLINI *et al.*, 2012; WESTIN *et al.*, 2017). É solúvel em soluções aquosas de ácidos fracos e assume caráter catiônico em pH abaixo de seu pKa, em torno de 6,5 (WANG *et al.*, 2006). Esta característica favorece a sua utilização em conjunto com polímeros aniônicos.

Estudos recentes demonstram seu uso na composição de hidrogéis que podem ser aplicados em engenharia tecidual do tecido cartilaginoso (WESTIN *et al.*, 2020). De Souza *et al.* (2019) produziram um *scaffold* pela complexação da quitosana com pectina, um polissacarídeo extraído de frutas, obtendo um biomaterial poroso e adequado para aplicação em engenharia tecidual.

Fibroína

A fibroína é uma proteína fibrosa produzida por diversos insetos. Entretanto, a fibroína presente nos casulos do bicho-da-seda (*Bombyx mori*) é a mais amplamente utilizada na medicina regenerativa (GUPTA; MANDAL, 2021). Esta corresponde a 70-80% da composição do casulo e tem como principais aminoácidos a glicina (43%), a alanina (30%) e a serina (12%) (QI *et al.*, 2017). Devido à presença de regiões cristalinas, com conformação do tipo folha- β antiparalela, a fibroína apresenta alta resistência mecânica e tenacidade.

Utilizada como material de sutura há milhares de anos (THILAGAVATHI; VIJU, 2015), é um material de interesse por ser biocompatível, favorecer a adesão celular (MINOURA *et al.*, 1995), despertar resposta imunológica mínima e apresentar alta resistência mecânica (KAPOOR; KUNDU, 2016). Além disso, é de fácil processamento e moldagem (ROCKWOOD *et al.*, 2011), tem baixo custo e sofre degradação biológica mediada por enzimas proteolíticas (CAO; WANG, 2009). Na produção de *scaffolds* tubulares, a fibroína sozinha ou em combinação com outros polímeros foi utilizada como substituto vascular (GUPTA;

MANDAL, 2021), traqueal (GAO *et al.*, 2022), uretral (NIU *et al.*, 2021) e na condução da regeneração de nervos periféricos (PILLAI *et al.*, 2020).

Elastina

A elastina é uma proteína insolúvel da matriz extracelular, responsável por prover elasticidade e resiliência aos tecidos (RODRÍGUEZ-CABELLO *et al.*, 2018). Formada pela reticulação da proteína solúvel tropoelastina, mediada pela enzima lisil oxidase (LOX) (BROWN-AUGSBURGER *et al.*, 1995), é majoritariamente composta por aminoácidos hidrofóbicos, dentre eles, prolina, alanina, valina, leucina, isoleucina e glicina (RODRÍGUEZ-CABELLO *et al.*, 2018). É comumente encontrada em tecidos em que a elasticidade é essencial para movimentos de expansão e contração (DAAMEN *et al.*, 2007). Além disso, atua em diversas sinalizações celulares, podendo participar, por exemplo, nos processos de cicatrização e na morfogênese vascular (PRADO-AUDELO *et al.*, 2020).

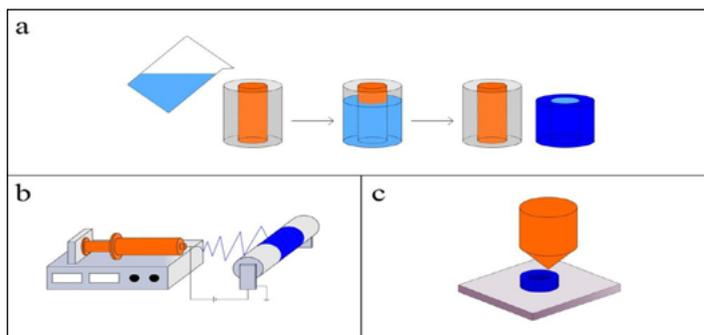
Como biomaterial, pode ser utilizada na sua forma insolúvel em enxertos, tanto celularizados quanto descelularizados, na forma hidrolisada ou como sequências de polipeptídeos similares à elastina que mimetizam sua estrutura (DAAMEN *et al.*, 2007; PRADO-AUDELO *et al.*, 2020). Seu uso na engenharia tecidual se baseia em sua inerente biocompatibilidade, degradabilidade por proteases, bioatividade, propriedades mecânicas, estabilidade de longo prazo e potencial de auto-organização em condições fisiológicas (DAAMEN *et al.*, 2007; PRADO-AUDELO *et al.*, 2020). Na produção de *scaffolds* tubulares, a elastina tem sido aplicada para a obtenção de vasos sanguíneos (DEEPTHI *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2021), visando mimetizar a estrutura nativa do tecido, além de regular a proliferação de células musculares lisas (DEEPTHI *et al.*, 2018).

TÉCNICAS EMPREGADAS NA PRODUÇÃO DE SCAFFOLDS TUBULARES

Além das propriedades químicas inerentes aos materiais utilizados, as características físicas da interface biomaterial-célula são importantes e específicas para cada tecido, sendo importantes para a sobrevivência celular e para o estímulo da sua proliferação e crescimento com vistas à formação do tecido desejado (RAHMATI *et al.*, 2021). Nesse sentido, a escolha adequada da técnica de produção do *scaffold* é essencial. Dentre os fatores que afetam esta escolha, podem ser citadas a forma geométrica, a complexidade de fabricação, a taxa de produção e o custo. Além disso, é imprescindível que a produção seja viável em larga escala (MIRONOV *et al.*, 2005; RAHMATI *et al.*, 2021).

Neste tópico, serão discutidas as técnicas mais relevantes e mais frequentemente utilizadas para a produção de *scaffolds* tubulares (moldagem, eletrofiiação e manufatura aditiva), conforme ilustrado na Figura 3. Várias das metodologias descritas possibilitam também a incorporação de agentes bioativos que podem potencializar sua eficiência, por exemplo, pela mistura direta do composto à solução polimérica ou pela impregnação do biomaterial já finalizado e seco pelo contato com uma solução do composto bioativo.

Figura 3 - Imagens representativas dos métodos de fabricação de *scaffolds*: a) moldagem; b) eletrofiiação (eletrospinning); c) manufatura aditiva (impressão 3D).



Fonte: de autoria própria, 2022.

Moldagem

A técnica de *casting* ou moldagem é um dos modos de produção mais utilizados para criar *scaffolds* na engenharia tecidual (BOYS *et al.*, 2020). Esta técnica consiste em verter líquidos, géis ou suspensões em um molde e posteriormente induzir o material vertido ao estado sólido. Esta indução pode ser realizada, por exemplo, por evaporação de solvente, reticulação ou gelificação, no caso de hidrogéis (BOYS *et al.*, 2020). A técnica é simples, replicável e pode ser utilizada com diferentes materiais. Entretanto, esta abordagem é limitada pela geometria do molde e pela possível presença de resíduos de solvente, no caso das técnicas de evaporação ou sublimação.

Este processo permite produzir estruturas monolíticas ou ocas, dependendo da estrutura do molde. Também é possível obter estruturas porosas e realizar a inoculação de células. Em combinação com outras técnicas, estruturas mais complexas podem ser obtidas, sendo um exemplo a produção de *scaffolds* multicamadas, obtidos ao se enrolar filmes planos sobre si próprios (PAPENBURG *et al.*, 2009).

Diversas combinações de polímeros e solventes são possíveis. Por exemplo, *scaffolds* de quitosana podem ser feitos pelo congelamento e liofilização da solução do biopolímero em água acidificada com ácido acético (YIN *et al.*, 2020) e *scaffolds* biocompatíveis moldados a partir de PCL dissolvido em diclorometano para implantação no nervo ciático de ratos podem ser preparados com sucesso (DIEZ-AHEDO *et al.*, 2020).

Eletrificação

Dentre as técnicas existentes, a eletrificação (ou *electrospinning*) é um dos métodos mais difundidos. *Scaffolds* eletrificados favorecem o crescimento celular, promovendo a troca eficiente de substâncias, como nutrientes e metabólitos, entre o corpo e o biomaterial, além de fornecer elevada área superficial, o que possibilita maior contato com o tecido no qual este deve ser aplicado (HE, 2014).

É utilizada para produzir fibras, com diâmetros da ordem de micrometros a nanômetros, que apresentam grande área superficial, mesmo quando sobrepostas. Este método consiste na aplicação de um elevado potencial elétrico (da ordem de kV) entre um coletor aterrado e uma agulha da qual uma solução polimérica é ejetada a uma vazão constante. Quando a voltagem aplicada se torna elevada o suficiente, as gotas de solução na extremidade da agulha se tornam carregadas e a repulsão eletrostática se contrapõe à tensão superficial da gota, que se deforma. O jato se desloca em direção ao coletor e, no percurso, o solvente é vaporizado, formando a fibra que se deposita no coletor (RAHMATI *et al.*, 2021). Para estruturas tubulares, o coletor é um mandril rotativo, sobre o qual se forma a matriz de malha de fibras.

A eletrificação forma *scaffolds* altamente porosos, além de permitir o controle do tamanho dos poros e das propriedades mecânicas (BOYS *et al.*, 2020). A rigidez da superfície das fibras fabricadas



também é um elemento chave na orientação das vias de sinalização bioquímica e resposta celular, como adesão, migração, propagação e diferenciação (PAULY *et al.*, 2016). Entretanto, da mesma forma que para a moldagem, resíduos de solventes tóxicos podem permanecer na matriz. Além disso, se as fibras forem muito compactas e densas, pode haver restrição da infiltração celular (GUO *et al.*, 2019).

Polímeros naturais, como a quitosana e o alginato, apresentam restrita solubilidade em solventes orgânicos e tendência a formar soluções aquosas diluídas e viscosas, sendo de mais difícil eletrofiação, a não ser que sejam modificados quimicamente ou misturados a polímeros como o poli(etileno glicol) ou o poli(álcool vinílico). O uso de proteínas na eletrofiação é também limitado pela possibilidade de denaturação do biopolímero na presença de determinados solventes. O uso de solventes aquosos é limitado por conta da baixa volatilidade das soluções e da alta tensão requerida (HORUZ; BÜLENT BELIBAĞLI, 2017). Apesar disso, estruturas tubulares de colágeno na mistura água-ácido acético já foram produzidas por este processo e se mostraram atraentes como *scaffolds* para engenharia tecidual (CHEN *et al.*, 2021).

A eletrofiação já foi utilizada com sucesso para a produção de tubos de poli(L-lactídeo-co-caprolactona) (PLCL) dissolvido em diclorometano e N,N-dimetilformamida, utilizados no cultivo de células endoteliais com vistas à aplicação em engenharia de tecidos vasculares (NIU *et al.*, 2019).

Manufatura aditiva

A manufatura aditiva, popularmente conhecida como impressão 3D, é utilizada para criar *scaffolds* altamente personalizados. Por esta técnica, é possível fabricar matrizes muito complexas, inclusive com deposição simultânea de células (bioimpressão). Consiste fundamentalmente

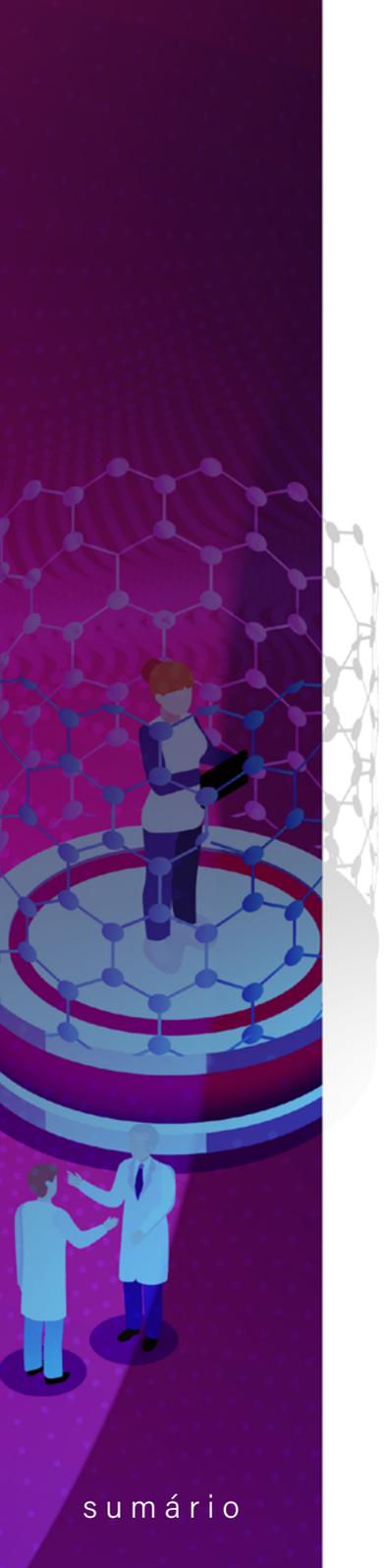
na obtenção de um produto tridimensional a partir da adição consecutiva de camadas (KABIRIAN *et al.*, 2018). Quando a impressão é feita diretamente com células vivas carregadas na tinta, esta é chamada de biotinta. A biotinta é geralmente constituída por hidrogéis e células suspensas, as quais podem estar isoladas, agregadas (por exemplo, na forma de esferoides) ou ainda imobilizadas em microcarreadores (DUAN, 2017). Processos com biotintas podem requerer equipamentos de impressão especializados, mais dispendiosos e de operação mais complexa.

Na produção de biomateriais tubulares por impressão 3D, as camadas de substrato devem ter estrutura rígida o bastante para sustentar as camadas superiores e o acúmulo de material subsequente. Isto impõe restrições mecânicas às (bio)tintas utilizadas e limita a faixa dimensional a ser impressa. Além disso, a produção de várias camadas concêntricas compostas de diferentes tipos de hidrogel e células, como é observado no tecido nativo, é ainda difícil de ser obtida. Dessa maneira, os *scaffolds* bioimpressos são, em geral, feitos de um só material (HOLLAND *et al.*, 2018) ou impressos sobre um material de suporte que é removido ao final da impressão.

Apesar de ser uma técnica relativamente recente e de estar ainda associada a obstáculos como a limitação da resolução de impressão e o alto custo (DE SOUZA CARVALHO; DAUM; LEHR, 2014), particularmente nos casos em que são utilizadas biotintas, a impressão 3D é uma das técnicas mais discutidas atualmente e possui alto potencial para desenvolvimento.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em vista da crescente demanda por alternativas viáveis para a escassez de doações de órgãos e tecidos, o uso de polímeros biodegradáveis na engenharia tecidual para a produção de *scaffolds* apresenta



grande atratividade. Estes materiais apresentam um conjunto de propriedades favoráveis que podem ser melhoradas pela combinação com outros compostos ou por sua modificação química, além de ser possível seu processamento em diferentes níveis de complexidade. Entretanto, há ainda a necessidade de contínuo desenvolvimento de novas abordagens para que seja possível obter dispositivos cada vez mais similares aos naturais, mais seguros e mais eficientes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (processo 2018/05237-2), ao CNPq (programa PIBIC/UNICAMP e processos 307829/2018-9 e 314724/2021-4) e à CAPES (código de financiamento 001) pelo suporte a este trabalho.

REFERÊNCIAS

ADAMOWICZ, J. *et al.* Urine is a highly cytotoxic agent: does it influence stem cell therapies in urology? **Transplantation Proceedings**, v. 44, n. 5, p. 1439–1441, 2012.

AGULHON, P. *et al.* Structure of alginate gels: interaction of diuronate units with divalent cations from density functional calculations. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 6, p.1899-1907, 2012.

ANTUNES, M. *et al.* Development of alginate-based hydrogels for blood vessel engineering. **Materials Science and Engineering: C**, 112588, 2021; no prelo.

APPLEGATE, E. **Anatomia e fisiologia**. Elsevier. 4. Ed, p. 472, 2012.

BAE, S. W. *et al.* 3D Bioprinted artificial trachea with epithelial cells and chondrogenic-differentiated bone marrow-derived mesenchymal stem cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v.19, n. 1624, p. 1-14, 2018.

BARBUL, A. Proline precursors to sustain mammalian collagen synthesis. **The Journal of Nutrition**, v.138, n.10, p.2021-2024, 2008.

BELLINI, M. Z. *et al.* Comparison of the properties of compacted and porous lamellar chitosan-xanthan membranes as dressings and scaffolds for the treatment of skin lesions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. E421- E431, 2012.

BETTS, G. *et al.* **Anatomy & physiology**. Rice University, 2013.

BOYS, A. J. *et al.* Building Scaffolds for Tubular Tissue Engineering. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1–20, 2020.

BROWN-AUGSBURGER, P *et al.* Identification of an elastin cross-linking domain that joins three peptide chains. **Journal of Biological Chemistry**, v. 270, p. 17778–17783, 1995.

CAO, Y; WANG, B. Biodegradation of Silk Biomaterials. **International Journal of Molecular Science**, v. 10, n. 4, p. 1514-1524. 2009.

CHAMPION, G. *et al.* Duodenogastroesophageal reflux: Relationship to pH and importance in Barrett's esophagus. **Gastroenterology**, v. 107, n. 3, p. 747-754, 1994.

CHEN, X. *et al.* Fabrication and properties of electrospun collagen tubular scaffold crosslinked by physical and chemical treatments. **Polymers**, v. 13, n. 5, p. 1–16, 2021.

CHIANG, T. *et al.* Clinical Translation of Tissue Engineered Trachea Grafts. **Annals of Otolaryngology and Rhinology and Laryngology**, v. 125, n. 11, p. 873–885, 2016.

CHOW, W.Y. *et al.* Proline provides site-specific flexibility for in vivo collagen. **Scientific Reports**, v. 8, 13809, 2018.

COLLINS, J. T.; BHIMJI, S. S. **Anatomy, abdomen and pelvis, small Intestine**. StatPearls Publishing, 2020.

COSTELLO, C. M. *et al.* Synthetic small intestinal scaffolds for improved studies of intestinal differentiation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 111, n. 6, p. 1222–1232, 2014.

CUNNANE, E. M. *et al.* Mechanical, compositional and morphological characterisation of the human male urethra for the development of a biomimetic tissue engineered urethral scaffold. **Biomaterials**, v. 269, 120651, 2021.

DAAMEN, WF *et al.* Elastin as a biomaterial for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 28, n. 30, p. 4378-4398, 2007.

DE SOUZA CARVALHO, C.; DAUM, N.; LEHR, C. M. Carrier interactions with the biological barriers of the lung: Advanced in vitro models and challenges for pulmonary drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 75, p. 129–140, 2014.

DE SOUZA, F. C. B. **Estruturas tridimensionais obtidas pela complexação de quitosana com outros polissacarídeos para aplicação na engenharia de tecidos vasculares**. Orientadores: Ângela Maria Moraes; Diego Mantovani. Tese (Doutorado em engenharia química)–Universidade Estadual de Campinas, 2018.

DE SOUZA, F.C. B. *et al.* A simple and effective approach to produce tubular polysaccharide based hydrogel scaffolds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 13, 48510, 2019.

DEEPTHI, S *et al.* Engineering poly(hydroxy butyrate-co-hydroxy valerate) based vascular scaffolds to mimic native artery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 85-98, 2018.

DHANDAYUTHAPANI, B. *et al.* Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, 290602, 2011.

DHASMANA, A.; SINGH, A.; RAWAL, S. Biomedical grafts for tracheal tissue repairing and regeneration “Tracheal tissue engineering: an overview”. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 14, n. 5, p. 653–672, 2020.

DIEZ-AHEDO, R. *et al.* UV-casting on methacrylated PCL for the production of a peripheral nerve implant containing an array of porous aligned microchannels. **Polymers**, v. 12, n. 4, 971, 2020.

DISTLER, T. *et al.* Development of 3D Biofabricated Cell Laden Hydrogel Vessels and a Low-Cost Desktop Printed Perfusion Chamber for In Vitro Vessel Maturation. **Macromolecular Bioscience**, v. 19, n. 9, 190024, 2019.

DUAN, B. State-of-the-Art Review of 3D Bioprinting for Cardiovascular Tissue Engineering. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 45, n. 1, p. 195–209, 2017.

DUTTON, J. S. *et al.* Primary Cell-Derived Intestinal Models: Recapitulating Physiology. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 7, p. 744–760, 2019.

FITZGERALD, R. *et al.* Physicochemical Characteristics of Poly-L-Lactic Acid (PLLA). **Aesthetic Surgery Journal**, v. 38, n. suppl_1, p. S13-S17, 2018.



GAO, E. *et al.* Bionic tracheal tissue regeneration using a ring-shaped scaffold comprised of decellularized cartilaginous matrix and silk fibroin. **Composites Part B: Engineering**, v. 229, 109470, 2022.

GENTILE, P. *et al.* An overview of poly(lactic-co-glycolic) acid (PLGA)-based biomaterials for bone tissue engineering. **International Journal of Molecular Sciences**, v.15, n.3, 3640–3659, 2014.

GOINS, A.; WEBB, A. R.; ALLEN, J. B. Multi-layer approaches to scaffold-based small diameter vessel engineering: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 97, p. 896–912, 2019.

GONG, H. *et al.* 3D-engineered GelMA conduit filled with ECM promotes regeneration of peripheral nerve. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.108A, p.805 – 813, 2019.

GUO, X. *et al.* Facile preparation of a controlled-release tubular scaffold for blood vessel implantation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 351–360, 2019.

GUPTA, P; MANDAL, BB. Silk biomaterials for vascular tissue engineering applications. **Acta Biomaterialia**, v. 134, p. 79-106, 2021.

HE, X. Electrospun gelatin / PCL and collagen / PLCL scaffolds for vascular tissue engineering. **International Journal of Nanomedicine**, v., 9, p. 2335–2344, 2014.

HECHT, H.; SREBNIK, S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate. **Biomacromolecules**, v.17, n.6, p.2160-2167, 2016.

HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A.C.; TÉLLEZ-JURADO, L.; RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M.. Alginate hydrogels for bone tissue engineering, from injectables to bioprinting: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.229, 115514, 2020.

HOLLAND, I. *et al.* 3D biofabrication for tubular tissue engineering. **Bio-Design and Manufacturing**, v.1, n. 2, p. 89–100, 2018.

HORI, Y. *et al.* Tissue engineering of the small intestine by acellular collagen sponge scaffold grafting. **The International Journal of Artificial Organs**, v. 24, n. 1, p. 50-54, 2001.

HORUZ, T. İ.; BÜLENT BELİBAĞLI, K. Production of electrospun gelatin nanofibers: An optimization study by using Taguchi's methodology. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, 015023, 2017.

HOUSHYAR, S.; BHATTACHARYYA, A.; SHANKS, R. Peripheral Nerve Conduit: Materials and Structures. **ACS Chemical Neuroscience**. v. 10, n. 8, p. 3349 – 3365, 2019.

HU, J. *et al.* PX. Porous nanofibrous PLLA scaffolds for vascular tissue engineering. **Biomaterials**, v.31, n. 31, p.7971-7977, 2010.

JUNDZIŁ, A. *et al.* A tissue-engineered urinary conduit in a porcine urinary diversion model. **Scientific reports**, v. 11, 16754, 2021.

KABIRIAN, F. *et al.* An innovative approach towards 3D-printed scaffolds for the next generation of tissue-engineered vascular grafts. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 15586–15594, 2018.

KAPOOR, S; KUNDU, SC. Silk protein-based hydrogels: Promising advanced materials for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 31, p. 17-31, 2016.

KLOSKOWSKI, T. *et al.* Ureter regeneration-The proper scaffold has to be defined. **PLoS ONE**, v. 9, n. 8, e106023, 2014.

KOENS, M.J. *et al.* Vascular replacement using a layered elastin-collagen vascular graft in a porcine model: one week patency versus one month occlusion. **Organogenesis**, v.11, n.3, p.105-121, 2015.

KUPPAN, P; SETHURAMAN, S.; KRISHNAN, U. M. Tissue engineering interventions for esophageal disorders–Promises and challenges. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 6, p. 1481–1492, 2012.

LAMBERT, R. K. *et al.* A method for estimating the Young's modulus of complete tracheal cartilage rings. **Journal of Applied Physiology**, v. 70:3, p. 1152-1159, 1991.

LAW, J. X. *et al.* Tissue-engineered trachea: A review. **International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology**, v. 91, p. 55–63, 2016.

LE NORMAND, L. *et al.* Upper urinary tract: Physiology, pathophysiology of obstructions and clinical investigations. **Annales d'Urologie**, v. 39, n. 1, p. 30–48, 2005.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v.37, n.1, p.106-126, 2012.

LEÓN-LÓPEZ, A. *et al.* Hydrolyzed Collagen-Sources and Applications. **Molecules**, v.24, n.22, 4031, 2019.

LEVIN, D. Bench to Bedside: Approaches for Engineered Intestine, Esophagus, and Colon. **Gastroenterology Clinics of North America**, v. 48, n. 4, p. 607–623, 2019.



LIN, C. H.; SU, J. M.; HSU, S. H. Evaluation of type II collagen scaffolds reinforced by poly(epsilon-caprolactone) as tissue-engineered trachea. **Tissue Engineering: Part C**, v.14, n.1, p. 69-77, 2008.

LIU, H. *et al.* 3D Printing of Artificial Blood Vessel: Study on Multi-Parameter Optimization Design for Vascular Molding Effect in Alginate and Gelatin. **Micromachines**, v.8, n. 8, 237, 2017.

LOKANATHAN, Y. *et al.* Preliminary Study on the Development of In Vitro Human Respiratory Epithelium Using Collagen Type I Scaffold as a Potential Model for Future Tracheal Tissue Engineering. **Applied Sciences**, v.11, n. 4, 1787, 2021.

LUÍS, A. L. *et al.* Use of PLGA 90:10 scaffolds enriched with in vitro-differentiated neural cells for repairing rat sciatic nerve defects. **Tissue Engineering: Part A**, v.14, n.6, p 979-993, 2008.

MAKADIA, H. K, SIEGEL, S. J. Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier. **Polymers (Basel)**, v. 3, n. 3, p. 1377-1397, 2011.

MÄKITIE, A. A. *et al.* Novel additive manufactured scaffolds for tissue engineered trachea research. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 133, n. 4, p. 412–417, 2013.

MEROLLI, A. *et al.* Peripheral nerve regeneration inside collagen-based artificial nerve guides in humans. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 13, n. 1, p. 61-65, 2015.

MEYER M. Processing of collagen-based biomaterials and the resulting materials properties. **BioMedical Engineering OnLine**, v. 18, 24, 2019.

MINOURA, N *et al.* Attachment and growth of cultured fibroblast cells on silk protein matrices. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 10, p. 1215-1221, 1995.

MIRONOV, V. *et al.* Fabrication of tubular tissue constructs by centrifugal casting of cells suspended in an in situ crosslinkable hyaluronan-gelatin hydrogel. **Biomaterials**, v. 26, n. 36, p. 7628–7635, 2005.

NAM, H. *et al.* Multi-layered free-form 3D cell-printed tubular construct with decellularized inner and outer esophageal tissue-derived bioinks. **Scientific reports**, v. 10, 7255, 2020.

NIU, Y *et al.* A biomimetic hyaluronic acid-silk fibroin nanofiber scaffold promoting regeneration of transected urothelium. **Bioengineering & Translational Medicine**, e10268. 2021: no prelo.



NIU, Y.; STADLER, F. J.; FU, M. Biomimetic electrospun tubular PLLA/gelatin nanofiber scaffold promoting regeneration of sciatic nerve transection in SD rat. **Materials Science & Engineering C**, v. 121, 111858, 2021.

NIU, Z. *et al.* Controllable fiber orientation and nonlinear elasticity of electrospun nanofibrous small diameter tubular scaffolds for vascular tissue engineering. **Biomedical Materials**, v. 14, n. 3, 035006, 2019.

NOROUZI, S. K.; SHAMLOO, A. Bilayered heparinized vascular graft fabricated by combining electrospinning and freeze-drying methods. **Materials Science and Engineering C**, v. 94, p. 1067–1076, 2019.

NWE, N.; FURUIKE, T.; TAMURA, H. The mechanical and biological properties of chitosan scaffolds for tissue regeneration templates are significantly enhanced by chitosan from *Gongronella butleri*. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 374-398, 2009.

OLIVEIRA, A. D. A. **Ciências Biológicas Anatomia e Fisiologia: a incrível máquina do corpo humano**. 2 ed. 2015

OTT, L. M. *et al.* Mechanical evaluation of gradient electrospun scaffolds with 3D printed ring reinforcements for tracheal defect repair. **Biomedical Materials**, v. 11, n. 2, 025020, 2016.

PAPENBURG, B. J. *et al.* Development and analysis of multi-layer scaffolds for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 30, n. 31, p. 6228-6239, 2009.

PARK, J. H. *et al.* Experimental tracheal replacement using 3-dimensional bioprinted artificial trachea with autologous epithelial cells and chondrocytes. **Scientific Reports**, v.9, 2103, 2019.

PATRÍCIO, T. *et al.* Characterisation of PCL and PCL/PLA scaffolds for tissue engineering. **Procedia CIRP**, v. 5, p. 110–114, 2013.

PAULY, H. M. *et al.* Mechanical properties and cellular response of novel electrospun nanofibers for ligament tissue engineering: effects of orientation and geometry. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 61, p. 258–270, 2016.

PECTU, E. B. *et al.* 3D printing strategies for peripheral nerve regeneration. **Biofabrication**, v. 10, n. 3, 032001, 2018.

PEKTOK, E. *et al.* Degradation and healing characteristics of small-diameter poly(epsilon-caprolactone) vascular grafts in the rat systemic arterial circulation. **Circulation**, v. 118, n. 24, p. 2563–2570, 2008.

PIEN, N. *et al.* Development of photo-crosslinkable collagen hydrogel building blocks for vascular tissue engineering applications: A superior alternative to methacrylated gelatin?. **Materials Science & Engineering C**, v.130, 112460, 2021.

PILLAI, MM *et al.* Nanocomposite-Coated Silk-Based Artificial Conduits: The Influence of Structures on Regeneration of the Peripheral Nerve. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, n. 7, p. 4454-4464, 2020.

PRADO-AUDELO, MLD *et al.* Recent Advances in Elastin-Based Biomaterials. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, v. 23, p. 314-332, 2020.

QI, D. *et al.* Repair and regeneration of small intestine: A review of current engineering approaches. **Biomaterials**, v. 240, 119832, 2020.

QI, Y *et al.* A Review of Structure Construction of Silk Fibroin Biomaterials from Single Structures to Multi-Level Structures. **International Journal of Molecular Science**, v. 18, n. 3, p. 237, 2017.

RABIONET, M. *et al.* Electrospinning PCL scaffolds manufacture for three-dimensional breast cancer cell culture. **Polymers**, v. 9, n. 8, 328, 2017.

RAHMATI, M. *et al.* Electrospinning for tissue engineering applications. **Progress in Materials Science**, v. 117, 100721, 2021.

RASSOLI, A. *et al.* Biaxial Mechanical Properties of Human Ureter Under Tension. **Urology Journal**, v. 11, n. 3, p. 1678-1686, 2014.

RITCHIE, H.; ROSER, M. Causes of Death. **Our world in Data**, 2018.

ROCKWOOD, DN *et al.* Materials Fabrication from Bombyx mori Silk Fibroin. **Nature Protocols**, v. 6, p. 10, p.1612-1631, 2011.

RODRIGUES, I. C. P. *et al.* A novel technique to produce tubular scaffolds based on collagen and elastin. **Artificial Organs**, v.45, n.5, p. E113-E122, 2021.

RODRÍGUEZ-CABELLO, J. C. *et al.* Bioactive scaffolds based on elastin-like materials for wound healing. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 129, p. 118-133, 2018.

ROSS, M. H.; PAWLINA, W. **Histology: A Text and Atlas with Correlated Cell and Molecular Biology**. 7. ed. Lippincott Williams & Wilkins, 2016.

SANTOS, D. *et al.* PEOT/PBT Guides Enhance Nerve Regeneration in Long Gap Defects. **Advanced Healthcare Materials**, v. 6, n. 3, 1600298, 2017.

SAXENA, A. K.; AINOEDHOFER, H.; HÖLLWARTH, M. E. Culture of ovine esophageal epithelial cells and in vitro esophagus tissue engineering. **Tissue Engineering: Part C**, v. 16, n.1, p.109-114, 2010.

SHALUMON, K. T. *et al.* Fabrication of poly (l-lactic acid)/gelatin composite tubular scaffolds for vascular tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 1048-1055, 2015.

SHARMA, S. *et al.* PLGA-based nanoparticles: A new paradigm in biomedical applications. **Trends in analytical chemistry**, v. 80, p.30-40, 2016.

SHE, Y. *et al.* 3D Printed biomimetic PCL scaffold as framework interspersed with collagen for long segment tracheal replacement. **Frontiers in Cell and Developmental Biology**, v. 9, 629769, 2021.

SHOULDERS, M. D.; RAINES, R. T. Collagen structure and stability. **Annual Review of Biochemistry**. v. 78, p. 929-958, 2009

SIDDIQUI, N. *et al.* PCL-Based Composite Scaffold Matrices for Tissue Engineering Applications. **Molecular Biotechnology**, v. 60, n. 7, p. 506–532, 2018.

TAN, J. Y. *et al.* Esophageal tissue engineering: An in-depth review on scaffold design. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 1, p. 1–15, 2012.

TAN, Y. J. *et al.* Fabrication and in vitro analysis of tubular scaffolds by melt-drawing for esophageal tissue engineering. **Materials Letters**, v. 159, p. 424–427, 2015.

TATEKAWA, Y. *et al.* Tracheal defect repair using a PLGA-collagen hybrid scaffold reinforced by a copolymer stent with bFGF-impregnated gelatin hydrogel. **Journal of Pediatric Surgery**, v. 26, n. 6, p. 575-580, 2010.

THILAGAVATHI, G.; VIJU, S. Silk as a suture material. *In*: Basu, A. Advances in Silk Science and Technology. **Woodhead Publishing**, p. 219- 232, 2015.

THOTTAPPILLIL, N.; NAIR, P. D. Scaffolds in vascular regeneration: Current status. **Vascular Health and Risk Management**, v. 11, p. 79–91, 2015.

VARDAR, E. *et al.* Tubular Compressed Collagen Scaffolds for Ureteral Tissue Engineering in a Flow Bioreactor System. **Tissue Engineering: Part A**, v. 21, n.17-18, p.2334-2345, 2015.

VIJAYAVENKATARAMAN, S. Nerve guide conduits for peripheral nerve injury repair: A review on design, materials and fabrication methods. **Acta Biomaterialia**, v. 106, p. 54 – 69, 2020.

WAGENSEIL, J. E.; MECHAM, R. P. Vascular extracellular matrix and arterial mechanics. **Physiological Reviews**, v. 89, n. 3, p. 957–989, 2009.

WANG, N. *et al.* *In vitro* evaluation of essential mechanical properties and cell behaviors of a novel poly(lactic-co-glycolic acid (PLGA)-based tubular scaffold for small-diameter vascular tissue engineering. **Polymers**, v. 9, n. 8, 318, 2017a.

WANG, Y. *et al.* A microengineered collagen scaffold for generating a polarized crypt-villus architecture of human small intestinal epithelium. **Biomaterials**, v. 128, p. 44-55, 2017b.



WANG, Z. *et al.* Preparation and Characterization of Nano-Laponite/PLGA Composite Scaffolds for Urethra Tissue Engineering. **Molecular Biotechnology**, v. 62, n. 3, p. 192-199, 2020.

WANG, Q. Z. *et al.* Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 2, p. 194-201, 2006.

WESTIN C. B. *et al.* Differentiation of dental pulp stem cells into chondrocytes upon culture on porous chitosan-xanthan scaffolds in the presence of kartogenin. **Materials Science and Engineering C**, v. 80, p. 594-602, 2017.

WESTIN, C. B. *et al.* Development and characterization of carbohydrate-based thermosensitive hydrogels for cartilage tissue engineering. **European Polymer Journal**. v. 129, 109637, 2020.

WIDMER, M. S.; MIKOS, A. G. Fabrication of Biodegradable Polymer Scaffolds for Tissue Engineering. *IN*: PATRICK JR, C. W.; MIKOS, A. G.; McINTIRE, L. V.; LANGER, R. S. (ed). **Frontiers in Tissue Engineering**, p. 107-120, 1998. Cap. II.5.

WIERINGA, P. *et al.* Meso-scale multi-material fabrication of a Synthetic ECM Mimic for In vivo-like Peripheral Nerve Regeneration. **BioRxiv**. 2019: no prelo.

WIERINGA, P.A. *et al.* Biomimetic Architectures for Peripheral Nerve Repair: A Review of Biofabrication Strategies. **Advanced Healthcare Materials**, v. 7, n. 8, 1701164, 2018.

WU, W. *et al.* Engineering of human tracheal tissue with collagen-enforced poly-lactic-glycolic acid non-woven mesh: A preliminary study in nude mice. **British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 45, n. 4, p. 272-278, 2007.

YAMAMOTO, Y. *et al.* Experimental replacement of the thoracic esophagus with a bioabsorbable collagen sponge scaffold supported by a silicone stent in dogs. **ASAIO Journal**. v.45, n.4, p.311-316, 1999.

YANG, W. *et al.* 3D mechanical properties of the layered esophagus: Experiment and constitutive model. **Journal of Biomechanical Engineering**, v. 128, n. 6, p. 899-908, 2006.

YAO, W. *et al.* A bi-layered tubular scaffold for effective anti-coagulant in vascular tissue engineering. **Materials and Design**, v. 194, 108943, 2020.

YE, W. *et al.* 3D printing of gelatin methacrylate-based nerve guidance conduits with multiple channels. **Materials & Design**, v. 192, 108757, 2020.



YIN, K. *et al.* Bamboo-inspired tubular scaffolds with functional gradients. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 110, 103826, 2020.

ZAKHEM, E.; BITAR, K.N. Development of chitosan scaffolds with enhanced mechanical properties for intestinal tissue engineering applications. **Journal of Functional Materials**, v. 6, n. 4, p. 999-1011, 2015.

ZHANG, H. *et al.* Preparation of alginate-based biomaterials and their applications in biomedicine. **Marine Drugs**, v. 19, n.5, 264, 2021.

ZHANG, K. *et al.* Effective reconstruction of functional urethra promoted with icg-001 delivery using core-shell collagen/poly (L-lactide-co-caprolactone) [P(LLA-CL)] nanoyarn-based scaffold: A Study in Dog Model. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v.8, 2020.

ZHAO, W. *et al.* Personalized 4D printing of bioinspired tracheal scaffold concept based on magnetic stimulated shape memory composites. **Composites Science and Technology**, v. 184, 107866, 2019.



10

Josilane Soares da Silva
Willas Matias da Silva
Jefferson Natanael Barbosa
Durval Baraúna Júnior
Francimario Beserra Nesio
Erlon Rabelo Cordeiro
Alan Christie da Silva
Luis Iván Negrin
Marcos Antonio da Silva Irmao
Nelson Cárdenas Olivier

**Avaliação das propriedades
mecânicas de fios de pesca
de poliamida para aplicação
como suturas em cirurgias
veterinárias**



Resumo: O uso da poliamida para fios de suturas é atribuído à suas propriedades de baixa reação tecidual, inércia química e não-capilaridade. O presente capítulo mostra a avaliação de três diferentes marcas de fios monofilamentares de poliamida de pesca, com três diâmetros distintos (0,8 mm, 0,9 mm e 1,0 mm). Foram realizados ensaios de tração para medir a resistência e deformação na ruptura do fio sem e com o nó. Os resultados de 10 amostras de cada diâmetro mostraram que 77,8% dos fios estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela norma NBR-13904 (2003). Foram testados fios das marcas Dourado, Ekilon Crystal e Grilon. Concluiu-se que os fios estão mecanicamente aptos a serem utilizados em cirurgias veterinárias.

Palavras-chave: náilon; poliamida; medição de diâmetro; cirurgias veterinárias; resistência à tração.

INTRODUÇÃO

O fio de náilon é um material sintético originado das poliamidas mais especificamente do ácido hexametilenodiamina e ácido adípico BELLENGER (1982) identificado pela elasticidade e resistência mecânica normalmente utilizada na síntese da pele realizando mínima ou nenhuma reação tecidual CUFFARI (1997).

GOFFI (2007) descreveu que os fios de poliamida têm sido frequentemente empregados desde a década de 30 como material de sutura de tecidos. A utilização do material sintético obteve grande significância após 1940, devido a trabalhos científicos que confirmaram a sua efetividade.

Apesar de ter sido a pioneira no ramo de fibras têxtil sintéticas a ser confeccionada, atualmente, a poliamida permanece como matéria-prima para confecção de variados materiais, como por exemplo, coletes à prova de bala, capacetes, luvas, macacões especiais, roupas e fios de pesca, isso graças a excelente resistência ao desgaste, tração e a flexibilidade WIEBECK e HARADA (2005). O grupo de poliamidas consiste em diferentes designações, onde os principais são PA 6, PA 66, PA 11 e PA 12 CANEVAROLO e SEBASUÃO (2006).

Existem classificações para os fios de sutura e, de acordo com a NBR-13904 (2003), o fio de poliamida pode ser monofilamentar ou multifilamentar; torcido ou trançado; com ou sem cobertura; e com ou sem tingimento.

Na cirurgia veterinária, o fio de náilon possui característica sintética proveniente das poliamidas com propriedades elásticas devido a sua resistência mecânica. É normalmente empregado na síntese da pele devido à característica do fio HENDLER (2000), como também em cirurgias ortopédicas LEDECKY *et al.* (2012).



Em diversos estudos apresentaram uma baixa reação tecidual e fácil manuseio na introdução do fio de poliamida, além disso, destaca-se também, o baixo custo e a diversidade do produto no mercado [DYCUS et al. \(2013\)](#).

É relevante evidenciar ainda que, para [NARY FILHO et al. \(2002\)](#), o fio de sutura ideal fundamenta-se em proporcionar compatibilidade biológica, como também, [SARDENBERG et al. \(2003\)](#) destaca as consecutivas características: segurança no nó, apropriada resistência à tração, fácil manipulação, mínima reação tecidual, sem ação carcinogênica, não estimula ou manter infecção, preserva as bordas da ferida aproximadas até no mínimo a fase de proliferação da cicatrização, ser resistente no ambiente no qual atua e ser acessível.

É importante salientar que dependendo da característica do fio e o local que é inserido ocorre reações inflamatória do tecido ao material [RAHAL et al. \(1997\)](#). O náilon monofilamentar perde parte de sua força tênsil, em torno 30% em dois anos, e no multifilamentar decorre a degradação química integralmente, em seis meses [QUITZAN et al. \(2013\)](#).

Tabela 1 – Tipos de fios utilizados em suturas cirúrgicas.

Tipo	Origem	Fios
	Animal	Catagute (torcido)
Absorvível	Sintético	Polímeros sintéticos (trançados, torcidos ou monofilamentar)
	Animal	Seda (trançado ou torcido)
	Vegetal	Algodão puro ou misto (torcido)
Não absorvível	Sintético	Poliéster (trançado ou monofilamentar) Polipropileno (monofilamentar) Poliamida (torcida, trançada ou monofilamentar)
	Mineral	Aço inoxidável (monofilamentar ou multifilamentar)

Fonte: NBR-13904 (2003).

O objetivo do presente estudo foi avaliar o diâmetro, resistência à tração e deformação de ruptura de três tipos de fios de poliamida com três diâmetros diferentes, com e sem o nó, fabricados, comercializados no Brasil e no exterior, com aplicações na área de cirurgias veterinárias, com base na norma NBR-13904 (2003).

METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido nos Laboratórios de Ensaio de Materiais (LEM) e no Laboratório de Metalografia (LABMET) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), campus Juazeiro – BA.

As linhas de pesca analisadas são das marcas Ekilon Crystal, Grilon e Dourado, com diâmetros nominais de 0,8, 0,9 e 1,0 mm, obtidas em lojas de pesca nas cidades de Juazeiro-BA e Petrolina-PE.

Na Tabela 1 são mostrados os diâmetros e a resistência nominal dos fios, obtidos no site dos fabricantes MAZZAFERRO (2020) E EQUIPESCA (2020).

Tabela 2 - Diâmetro e resistência nominal das linhas analisadas.

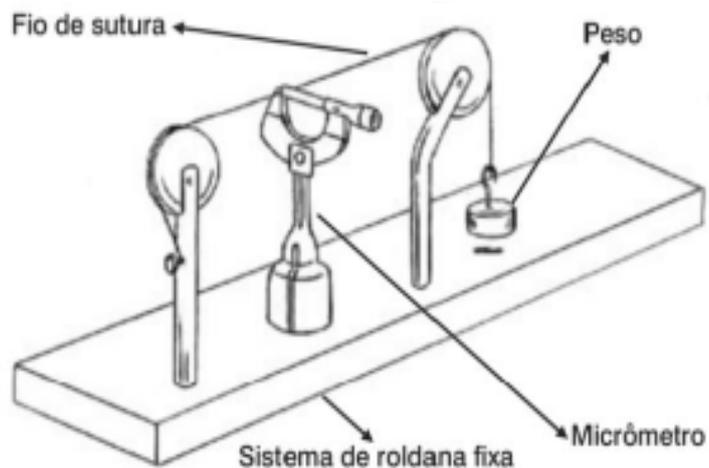
Marca	Diâmetro comercial (mm)	Resistência nominal (N)
Dourado	0,8	275,66
	0,9	333,54
	1,0	400,25
Ekilon Crystal	0,8	289,40
	0,9	333,54
	1,0	396,32

	0,8	284,49
Grilon	0,9	349,24
	1,0	412,02

Fonte: Mazzaferro (2020) e Equipescas (2020).

Os diâmetros foram medidos segundo a norma NBR-13904 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003), como mostra Figura 1, onde prendeu-se as extremidades através de suportes mecânicos, e com um micrômetro digital Série 795 (Starrett, EUA) de abertura de 0 a 25 mm e precisão de 0,001 mm, mediu-se os diâmetros em três pontos distintos, calculando então o valor médio.

Figura 1 - Equipamento utilizado para tensionar e medir o diâmetro dos fios.

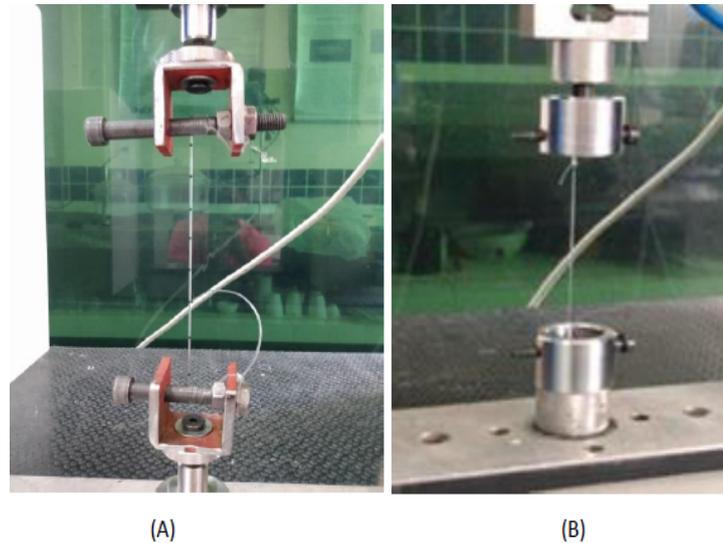


Fonte: SARDENBERG *et al.* (2003). Disponível sob licença CC BY-NC 4.0.

Como recomenda a norma NBR-13904 (2003), o número de amostras de cada diâmetro estudado foi de 10, com comprimento efetivo de 100 mm, sobre uma superfície plana, com uma régua metálica, por meio de uma escala rígida, sem tensioná-lo.

Os testes de resistência à tração foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos DL 10000 (EMIC, EUA), com velocidade de aplicação da carga de 30 mm/min e célula de carga com capacidade de 500 N. As extremidades foram fixadas em suportes com parafusos, realizando cinco voltas sobre ele e um nó para evitar o escorregamento. Todas as vezes que o fio rompeu a menos de 13 mm do parafuso, o resultado foi desconsiderado, como recomenda a norma NBR-13904 (2003). A Figura 2 mostra os arranjos experimentais utilizados no ensaio.

Figura 2 - Ensaio de tração dos fios A) sem nó e B) com nó.



Fonte: arquivo próprio, 2020.

Com os ensaios de tração foram determinadas as curvas força-deslocamento, e a partir delas, as curvas tensão-deformação, os valores do limite de resistência e a deformação de ruptura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A força máxima suportada pelo fio e a deformação máxima obtidos nos ensaios de tração são apresentadas nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 – Comprimento, diâmetro, força máxima à tração e deformação máxima dos fios de 0,8 mm de diâmetro.

Marca	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Força máxima (N)		Deformação máxima (mm)	
			sem nó	com nó	sem nó	com nó
Ekilon	100 ± 0,02	0,806±0,001	276,16 ±7,04	187,68±9,22	78,24±3,76	49,12±2,09
Grilon	100 ± 0,02	0,807±0,001	275,71±10,74	174,76±9,19	65,35±5,97	40,56±1,75
Dourado	100 ± 0,02	0,837±0,001	337,07±15,64	182,21±12,05	52,18±4,51	39,52±1,87
ABNT	*	0,800-0,899	*	71,2	*	*

Fonte: resultados originais da pesquisa, 2020.

Tabela 4 - Comprimento, diâmetro, força máxima à tração e deformação máxima dos fios de 0,9 mm de diâmetro.

Marca	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Força máxima (N)		Deformação máxima (mm)	
			sem nó	com nó	sem nó	com nó
Ekilon	100 ± 0,02	0,901±0,001	317,03±10,84	231,75±11,00	75,58±4,13	54,74±2,77
Grilon	100 ± 0,02	0,902±0,001	345,01±16,06	227,67±5,72	54,42±5,20	47,67±1,91
Dourado	100 ± 0,02	0,917±0,001	383,60±20,94	229,09±14,08	66,19±6,26	44,08±1,99
ABNT	*	0,900-0,999	*	88,68	*	*

Fonte: resultados originais da pesquisa, 2020.

Tabela 5 – Comprimento, diâmetro, força máxima à tração e deformação máxima dos fios de 1,0 mm de diâmetro.

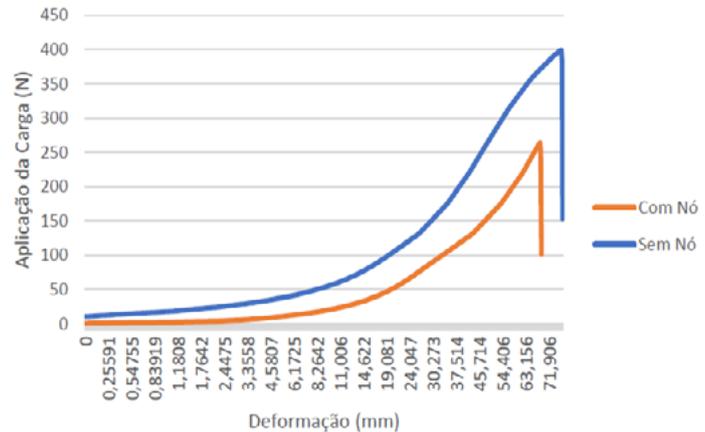
Marca	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Força máxima (N)		Deformação máxima (mm)	
			sem nó	com nó	sem nó	com nó
Ekilon	100 ± 0,02	0,995±0,001	398,43±10,84	248,80±10,56	85,04±5,08	57,36±2,53
Grilon	100 ± 0,02	1,006±0,001	475,47±5,55	335,90±16,22	71,36±4,94	53,37±2,33
Dourado	100 ± 0,02	1,027±0,001	454,98±31,03	301,84±9,20	66,21±5,53	46,92±2,22
ABNT	*	1,000-1,099	*	*	*	*

Fonte: resultados originais da pesquisa, 2020.

Os fios de sutura têm suas propriedades compostas por várias características, entre as quais estão as características físicas, de manuseio e também de reação tecidual. O estudo apresentado abordou apenas as físicas, ou seja, as dimensões, as forças e deformações à tração máximas suportadas. As características de dimensões comparadas, como o comprimento e o diâmetro, tiveram como referência os padrões da norma NBR-13904 (2003), que possui importância significativa quanto ao uso dos fios de sutura prático e é imprescindível para o controle de qualidade de fabricação e comercialização.

As características direcionadas às propriedades mecânicas, mais precisamente a força máxima à tração com e sem o nó são cruciais para aplicação em áreas como a cirurgia veterinária. Na Figura 3, observa-se o comportamento do fio Ekilon Crystal de diâmetro igual a 1,0 mm, através da curva de carga aplicada por deformação sofrida, destacando a maior resistência e deformação para o ensaio do fio sem nó.

Figura 3 – Comportamento Força x Deformação do fio Ekilon Crystal de 1,0 mm de diâmetro.



Fonte: resultados originais da pesquisa, 2020.

De acordo com SARDENBERG *et al.* (2003), o estudo da resistência à tração do fio com e sem nó é uma necessidade e está sustentada no fato de que quando um determinado cirurgião aperta o nó da sutura, é almejado que este ponto não venha a se soltar até a fase proliferativa da cicatrização tecidual. A observação dos resultados dos ensaios mecânicos salienta a importância, visto que, em todas as amostras, a resistência do fio com o nó foi relativamente menor do que sem o nó.

Em geral, os fios de pesca trazem informações do fabricante quanto ao seu diâmetro e a resistência sem o nó. Com base nesses dados, foi possível verificar que alguns fios, quando testados sem o nó, não alcançaram o valor indicado pelo fabricante. Os fios Ekilon Crystal e Grilon com diâmetro 0,9 mm tiveram a resistência sem o nó inferior à indicada pelo fabricante, enquanto a do fio Dourado foi maior. Quanto aos com diâmetro de 1,0 mm, os fios Grilon e Dourado apresentaram resistência sem o nó maior ao estabelecido pelo fabricante e o fio Ekilon Crystal menor.

Para os fios de diâmetro 0,9 mm, a linha de pesca da marca Dourado apresentou maior resistência à tração, tanto nos ensaios com o nó quanto sem o nó. Já os fios com 1,0 mm para os ensaios de resistência a tração sem o nó, o fio de pesca Grilon apresentou maior resistência e para os ensaios com o nó, o fio Ekilon Crystal obteve a maior resistência.

A norma NBR-13904 (2003) especificamente não recomenda a velocidade de aplicação de carga para os ensaios mecânicos de resistência à tração, assim no estudo apresentado foi utilizada a velocidade de 30 mm/min, a qual está dentro de faixa recomendada pela norma técnica ASTM D638 (2014). Segundo a NBR-13904 (2003), recomenda-se o nó cirúrgico para os ensaios com o nó, entretanto, devido às dificuldades encontradas no uso deste nó cirúrgico, tendo em vista que houve um índice elevado de escorregamento apresentado nos ensaios, optou-se então por um nó de escalada de montanha, que evitou o escorregamento do fio, permitindo a realização dos ensaios com êxito.

Diante dos parâmetros mecânicos e de dimensões mensurados e comparados aos padrões da norma NBR-13904 (2003), foi possível constatar que todos os fios estavam dentro dos padrões tomados como referência, com exceção dos fios Grilon e Dourado, pois estes apresentaram diâmetros superiores a 1,0 mm e a norma não dispõe de dados de resistência à tração para comparação. Além disso, verificou-se que os fios da marca Ekilon Crystal apresentaram diâmetro mais regular e próximo ao estabelecido na embalagem, seguido pela marca Grilon e, por último, a Dourado, com diâmetro mais irregular.

Outro ponto notável foi com respeito à maleabilidade dos fios, que também seguiram a mesma ordem apresentada nos diâmetros, com a linha Ekilon Crystal, seguida pela Grilon e a Dourado. Ainda foi possível notar que a medida que se aumentava os diâmetros nos ensaios, os fios se tornavam menos maleáveis, aumentando assim a dificuldade para se realizar os nós.

A respeito da deformação de ruptura, só foi possível comparar entre as próprias marcas estudadas, visto que a norma NBR-13904 (2003) não dispõe de dados de deformação. Neste caso, verificou-se que todas as amostras tiveram deformação maior para os ensaios de resistência à tração sem o nó, como já esperado, uma vez que o nó é um ponto de concentração de tensões. Verificou-se também que, tanto para os fios de diâmetro 0,8, 0,9 e 1,0 mm, o fio Ekilon Crystal apresentou uma maior deformação comparada aos fios Grilon e Dourado, tanto sem o nó quanto com o nó.

É notório que existe uma grande variabilidade de materiais de sutura disponíveis, necessitando assim que suas características relacionadas a parâmetros como dimensões e propriedades mecânicas, com ênfase à resistência à tração, sejam analisadas e comparadas com o intuito de ajudar os profissionais, como cirurgiões, no momento de escolher o fio ideal para determinada situação.

CONCLUSÃO

No estudo apresentado, comparações foram feitas tendo como referência os padrões da norma NBR-13904 (2003), dentro do objetivo do estudo, que foi avaliar os parâmetros mecânicos e dimensões que incluem a resistência à tração, a deformação de ruptura, diâmetro e comprimento dos fios de poliamida, comercializados no Brasil e no exterior, com aplicações na área de cirurgias veterinárias.

Conclui-se que as propriedades físicas dos fios estudados são adequadas em 77,8% das amostras analisadas e possuem características adequadas e semelhantes aos fios de sutura, portanto, possuem os requisitos mecânicos para serem utilizadas em cirurgias veterinárias. Dos nove diâmetros estudados, sete estavam incluídos nas mar-

gens estabelecidas pela norma NBR-13904 (2003), permitindo desta forma recursos para análise e comparação. Em apenas cinco dos nove diâmetros estudados a resistência mensurada foi maior do que a fornecida pelo fabricante, com destaque para o fio da marca Dourado que, em seus três diâmetros, a resistência observada foi superior ao designado pelo fabricante.

As deformações de todos os fios analisados apresentaram resultados regulares, visto que, a média do desvio padrão dos nove diâmetros analisados foi relativamente baixa, principalmente para os ensaios de resistência à tração do fio com o nó. O fio Ekilon Crystal diferenciou-se dos demais devido aos dados superiores nos ensaios de resistência à tração com e sem nó. O nó utilizado provocou um ponto de tensão resultando no rompimento mais rápido que se obtiveram valores menores tanto de resistência como de deformação. Em futuros trabalhos, recomenda-se estudar a influência das tensões residuais, esterilização, fluido humano corporal e carregamentos cíclicos, bem como desenvolver uma simulação com elementos finitos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Artigo- ASTM International. United States. 2014. 1 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-13904**: Fios para sutura cirúrgica. 2. ed. Rio de Janeiro, 2003.

BELLENGER, C. R. Sutures part I: The purpose of sutures and available suture materials. **Compendium on Continuing Education for the Practising Veterinarian**, v. 4, p. 587, 1982.

CANEVAROLO, J.R.; SEBASUÃO, V. **Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CUFFARI, L. S.; TESSEROLI, J. T. Sutures em cirurgia oral e implantodontia. **Revista Brasileira de Implantodontia**, v.3, n.4, p. 12-7, jul/ago, 1997.

DYCUS, D.L.; WARDLAW, J. L.; ROWE, D.; ELDER, S. In-vitro comparison of 3 knotting techniques for lateral fabellotibial suture stabilization. **The Canadian veterinary journal La Reveu vétérinaire canadienne**. United States, v. 54, n. 4. p. 353-358, 2013.

EQUIPESCA. Online. Disponível em: <http://equipesca.com.br/pesca>. Acesso em: 12 abr. 2020.

GOFFI, F.S. **Técnica Cirúrgica: bases anatômicas, fisiopatológicas e técnicas da cirurgia**. 4.ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2007.

HENDLER, K. Basic Principles of treatment: hard and soft tissue. **Oral and maxillofacial surgery**. Philadelphia: Saunders Company. v.3, p. 25-44. 2000.

LEDECKY, V.; KNAZOVICKY, D.; BADIDA, M.; DULEBOVA, L.; HLUCHUY, M.; HORNÁK, S. Mechanical testing of orthopedic suture material and a crimp clamp system for the extracapsular stabilization of canine cruciate-deficient stifles. **Veterinarni Medicina**. Slovak Republic, v. 57, n. 11, p. 597-602, 2012.

MAZZAFERRO. **Linhas tradicionais**. Online. Disponível em: <https://www.mazzaferropesca.com.br/linhastradicionais>. Acesso em: 12 abr. 2020.

NARY FILHO, H.; MATSUMOTO, M. A.; BATISTA, A. C.; LOPES, L. C.; SAMPAIO GÓES, F. C. G.; CONSOLARO, A. Comparative study of tissue response to Polyglactone 25, Polyglactin 910 e Polytetrafluorethylene suture materials in rats. **Brazilian Dental Journal**, v. 13, n. 2, p.86-91, 2002.

QUITZAN, J. G.; SARTO, C.G.; SANTOS, I. F. C.; NABESSIMA, C.; BONANDO, M.M.M.; TANQUE, M.H.; CONCEIÇÃO, R. T. **Apostila Técnica Cirúrgica Veterinária – FMVZ/UNESP- Campus Botucatu-SP**, 2013.

RAHAL, S. C.; ROCHA, N.S.; FIGUEIREDO, L.A.; IAMAGUTI, P. Estudo Comparativo das Reações Teciduais Produzidas pela “Linha de Pesca” (Poliamida) e Fio de Náilon Cirúrgico. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.28.1, p.89-93, 1997.

SARDENBERG, T.; MÜLLER, S.S.; SILVARES, P.R.A.; MENDONÇA, A.B.; MORAES, R. R. L. Avaliação das propriedades mecânicas e dimensões de fios de sutura utilizados em cirurgias ortopédicas. **ACTA ORTOP BRAS**, São Paulo, v. 11, n.2, p. 89-93, 2003.

WIEBECK, H., HARADA J. **Plásticos de Engenharia**. 1. ed. São Paulo, Editora Artiber, 2005.

11

Fernanda Cavalcante de Alencar
Ludimila Rodrigues dos Passos
Maria Karoline Torres dos Santos
Kaio Luan da Silva Fonseca
Longmon dos Anjos Barbosa
Leonardo M. de Lima Leandro
Francisco Samonek
Andréa de Vasconcelos Ferraz
Acácio Figueiredo Neto
Nelson Cárdenas Olivier

Caracterização mecânica e morfológica da borracha natural vulcanizada produzida pela tecnologia dos encauchados de vegetais da Amazônia: um resgate sociocultural

DOI: [10.31560/pimentacultural/2022.94258.11](https://doi.org/10.31560/pimentacultural/2022.94258.11)



Resumo: Neste capítulo, estão apresentados os primeiros estudos referentes à caracterização da borracha natural vulcanizada oriunda dos Encauchados de Vegetais da Amazônia, tecnologia social que busca assegurar o extrativismo da borracha de maneira sustentável e resgatar a identidade seringueira do Norte brasileiro. Foram determinadas as propriedades mecânicas e as características morfológicas dessa matéria-prima através de ensaios de tração, de compressão e de dureza Shore A, além de análises por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos são de fundamental importância para justificar o uso seguro da borracha natural vulcanizada na fabricação de diferentes artigos pela população seringueira, bem como para a inserção desta no contexto da engenharia.

Palavras-chave: Vulcanização; látex; características mecânicas.

INTRODUÇÃO

Os Encauchados de Vegetais da Amazônia constituem uma tecnologia social que combina o conhecimento indígena tradicional de manejo do látex nativo com as tecnologias industriais atuais. As práticas de fabricação são otimizadas para execução no ambiente florestal, de forma a recuperar, de maneira sustentável, a atividade extrativista da borracha amazônica, promovendo inclusão social e conservação da biodiversidade.

O surgimento dos Encauchados ocorreu diante da desvalorização do mercado da borracha na Amazônia e do avanço desordenado da exploração madeireira e agropecuária em áreas florestais, fatores que influenciaram negativamente o extrativismo natural do látex das seringueiras, principal atividade econômica das comunidades da região Norte do Brasil.

A produção e comércio dos Encauchados vem possibilitando, há mais de 24 anos, a permanência das populações locais (aldeias indígenas, comunidades extrativistas, ribeirinhos, agricultores familiares e quilombolas) em suas áreas nativas, elevando a qualidade de vida e respeitando seus costumes e tradições. Essa tecnologia social permitiu a geração de renda para as comunidades amazônicas através do comércio de produtos artesanais, que associam as práticas de manejo com inovação, design, sustentabilidade, empoderamento e cultura.

Os produtos gerados por essas comunidades não competem com a borracha convencional, fabricada para suprir grandes indústrias, pois são direcionados para atender especificamente o mercado artesanal. São produzidos manualmente artefatos como bolsas, calçados, embalagens e peças decorativas, que são comercializados pelo atual gestor da patente do composto químico, o Polo de Proteção da Biodiversidade e Uso Sustentável dos Recursos Naturais (POLOPROBIO).



De maneira geral, a produção preza pela eliminação de aditivos que derivam do petróleo, que são substituídos por produtos naturais como óleo vegetal, cera de carnaúba, estearina e outras cargas vegetais como o açáí, muru-muru, castanha, andiroba e pracaxi, o que gera um leque de diferentes materiais poliméricos e compósitos.

Do ponto de vista científico, pouco se tem conhecimento sobre as propriedades de alguns desses materiais, visto que não há registros de suas caracterizações mecânica, química ou microestrutural. Diante desta carência de dados, este trabalho teve como objetivo realizar as caracterizações mecânica e microestrutural de um importante material produzido através dessa tecnologia social: a borracha natural vulcanizada.

O processo de caracterização seguiu uma metodologia baseada em ensaios de tração, compressão e dureza Shore A para a determinação das propriedades mecânicas e de análises através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estudo da microestrutura dessa matéria-prima.

DISCUSSÃO TEÓRICA

A borracha é um material que pode ser obtido naturalmente de plantas de famílias, gêneros e espécies variados. Destacam-se aquelas pertencentes à família *Euphorbiaceae*, especialmente de árvores do gênero *Hevea*, e dentro deste gênero, a espécie *Hevea brasilienses*, que ocorre espontaneamente na floresta amazônica. É um material de importância significativa no desenvolvimento e progresso tecnológico e industrial de diversos países (SOUZA *et al.*, 2010) e, recentemente, passou a se colocar como alternativa de desenvolvimento sustentável para indígenas, quilombolas, ribeirinhos, extrativistas e agricultores familiares da Amazônia, local onde teve início a sua trajetória histórica como material de engenharia.

O Brasil, ao longo dos séculos XVIII e XIX, foi o principal e quase exclusivo fornecedor de borracha no mercado mundial (SANTOS, 1980). Na última quadra do século XIX, sementes de seringueira foram enviadas à Inglaterra e, após processo de aclimação, deram origem às plantações na Ásia (WRIGHT, 1908; BEKKEDAHL, 1943; SEMEGEN, 1973; BENCHIMOL, 2009), que se tornaram as principais concorrentes da borracha brasileira. A produção asiática superou a brasileira ainda no início do século XX.

A experiência de cultivo foi também realizada no início do século XX no Brasil. É emblemático o caso do industrial Henry Ford, que montou firma em solo brasileiro para levar adiante um processo de verticalização de sua indústria (COSTA, 2010). Mas experiências como essa, na Amazônia brasileira, não lograram êxito por grande espaço de tempo, pois as plantações foram acometidas pelo fungo *Microcyclus ulei*, endêmico da região e responsável por dizimar os seringais de cultivo. Como avaliou Benchimol (2009), a única alternativa encontrada pela agronomia brasileira para resolver tal problema foi a identificação de zonas livres das pragas que afetam os seringais¹. Assim, o Brasil e a Amazônia perderam os postos de maiores abastecedores mundiais² de um material de grande relevância para a engenharia.

Como resultado direto dessa perda de espaço na economia mundial, inúmeras famílias foram abandonadas à própria sorte, sem alternativas de renda e sem qualquer tipo de ação do Estado para garantir-lhes condições mínimas de inclusão produtiva. Mas ao longo da história, a borracha só foi apresentada ao mundo como material de engenharia em meados do século XVIII. Antes disso, Colombo havia comentado sua existência, ainda em finais do século XV, após sua chegada na América. Missionários carmelitas em missões na região amazônica desde o final do século XVII deram notícia de sua utilidade à

- 1 Mais recentemente, pesquisas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) obtiveram êxito no desenvolvimento de uma árvore tricomposta, resistente ao fungo, vulgarmente conhecido como o "mal-das-folhas" (MORAES *et al.*, 2013; CORDEIRO; MUNIZ, 2019).
- 2 Os maiores produtores mundiais de borracha natural estão localizados na Ásia. No Brasil, São Paulo, Bahia e Mato Grosso são os principais produtores (CORDEIRO; MUNIZ, 2019).

corde portuguesa e exportavam alguns dos itens manufaturados pelos indígenas (PENNA, 1864). Mas foram os franceses La Condamine e Fresnau, ao publicarem uma comunicação na Academia de Ciências de Paris, em meados do século XVIII, que primeiro chamaram a atenção para o uso e aplicação industrial da borracha natural (SEMEGEN, 1973; SANTOS, 1980). Daí, foi notável a difusão de seu uso e aplicações das mais variadas. Os povos originários na América faziam usos diversos, como botijas, vasilhas, baldes, bolas, sacos, calçados (BROWNE, 1912). Em meados do século XVIII, Portugal importava de sua colônia uma ampla variedade de bens manufaturados de borracha (BROWNE, 1912), e ao exército português, no ano de 1797, chegaram a ser enviadas 2.250 mochilas revestidas com a goma elástica (PENNA, 1864). O químico inglês Joseph Prestley inventou a borracha de apagar por volta de 1770 (BROWNE, 1912; SEMEGEN, 1973). Uma indústria de sapatos existia no interior da Amazônia, com um amplo mercado consumidor nos Estados Unidos, ainda na primeira metade do século XIX (BROWNE, 1912; COSLOVSKY, 2006).

No entanto, a forma de manipulação da borracha natural implicava em problemas que limitavam a ampliação de seu uso, pois com elevadas temperaturas, ela se tornava demasiadamente viscosa e, em temperaturas baixas, ela ficava quebradiça (BROWNE, 1912; SEMEGEN, 1973; SANTOS, 1980). Tal problema foi eliminado quando, na década de 1840, Charles Goodyear inventou o processo de vulcanização, fato que deu forte impulso ao desenvolvimento da indústria. Daí para frente, boa parte do progresso material e tecnológico na indústria teve na borracha um material de fundamental importância. Um novo impulso foi dado com a invenção do pneumático, ao final do século XIX, pelo inglês John Dunlop, que encontrou na indústria de bicicletas e, depois, na automobilística, a demanda necessária para absorver a crescente produção mundial (SEMEGEN, 1973; WEINSTEIN, 1993).

Contudo, apesar dos avanços no desenvolvimento e aplicação de bens manufaturados com borracha natural, bem como das técnicas



responsáveis por um melhoramento significativo no material, sua técnica de extração e produção da matéria prima básica não sofreram alterações significativas. Estas consistem, basicamente, em realizar uma incisão na casca da árvore, por onde sairá o látex, a ser aparado em vasilhame fixado ao final da incisão e defumado. Um processo extremamente agressivo à saúde do seringueiro, trabalhador extrativista, que é o primeiro elo dessa cadeia de valor, que conta com diversos outros agentes até que se produza o artefato ou manufatura final³.

Visando dar um novo fôlego à atividade extrativista e oferecer maior autonomia ao seringueiro, com geração de emprego e renda, essa trajetória da borracha retomou a produção com técnicas originárias, resultando em um material avançado, segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2010). Trata-se do encauchado. Esse material está inscrito na história mais recente do desenvolvimento tecnológico da borracha natural amazônica, sob a denominação da tecnologia social dos Encauchados de Vegetais da Amazônia. Do ponto de vista formal, trata-se de um composto polimérico aquoso de látex vegetal associado a fibras vegetais, patente BRPI0405902A (SAMONEK, 2006), ou um composto biodegradável de borracha natural com fibras vegetais residuais, patente WO2020248026A1 (DAMASCENO, 2020), utilizado para a fabricação de manufaturas diversas.

METODOLOGIA

Para determinar as propriedades mecânicas da borracha natural vulcanizada produzida pela técnica dos Encauchados de Vegetais da Amazônia, foram empregados ensaios de tração, de compressão e de dureza Shore A. A avaliação morfológica foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

³ Atualmente há mais de 40 mil produtos, incluindo 400 dispositivos médicos, que utilizam borracha como matéria prima (CORDEIRO; MUNIZ, 2019).

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram obtidas através de um procedimento específico de fabricação sem defumação, utilizando uma abordagem de pré-vulcanização, que foi patenteado por Francisco Samonek, idealizador da tecnologia social dos Encauchados de Vegetais da Amazônia, na patente “Process for obtaining pre-vulcanized vegetable latex and product obtained”, BR0304423A (SAMONEK, 2004).

Inicialmente, o látex foi extraído de seringueiras *Hevea brasiliensis*, nativas da Floresta Amazônica e, em campo, uma solução de amônia 25% foi incorporada para conservar o material no estado líquido. Após a extração, quaisquer partículas sólidas foram removidas através de um processo de filtragem e uma solução aquosa veiculadora do processo de pré-vulcanização (cujo conteúdo é composto por enxofre, resinas, óleos vegetais, um estabilizador, um ativador, um acelerador e um antioxidante) foi adicionada ao látex. Em seguida, a mistura foi homogeneizada, aquecida sob agitação manual até temperaturas próximas a 80 °C e resfriada, ainda sob agitação, à temperatura ambiente. O resultado foi um látex pré-vulcanizado, estável e não coacervado, que posteriormente foi seco ao sol em ambiente arejado até solidificar. Após a secagem, o produto foi depositado em um equipamento do tipo banbury para receber a adição de cargas (enxofre e óxido de zinco) e aditivos naturais (óleos e fibras vegetais) e foi misturado até completa homogeneização. A malha oriunda desse processo de homogeneização foi conformada através de calandras manuais e, posteriormente, vulcanizada em prensas a vapor, processo normalmente realizado por cerca de 15 minutos a temperaturas próximas de 180 °C.

ENSAIOS DE TRAÇÃO

Para os ensaios de tração, seis corpos de prova foram manualmente confeccionados, de acordo com a geometria padrão proposta pela norma ASTM D412-16e1 (ASTM, 2016). Cada amostra foi submetida a esforços longitudinais constantes, utilizando a máquina universal de ensaios EMIC DLL-10000, com uma pré-carga de 4 N e velocidade de deslocamento de 25 mm/min, até o rompimento.

ENSAIO DE COMPRESSÃO

Para o ensaio de compressão, um molde cilíndrico em aço, com diâmetro interno de 28 mm e altura de 31 mm, foi fabricado com o intuito de auxiliar no corte da borracha natural vulcanizada para a confecção de seis corpos de prova segundo as dimensões padrões previstas pela norma ASTM D395-18 (ASTM, 2018). Após cortadas, as amostras foram, individualmente, submetidas a esforços de compressão constantes, utilizando a máquina universal de ensaios EMIC DLL-10000, a uma velocidade de deslocamento de 25 mm/min, até que a deformação máxima atingisse 50% do comprimento inicial do corpo de prova.

ENSAIO DE DUREZA SHORE A

O ensaio de dureza Shore A foi realizado através da técnica de indentação instrumentada, utilizando o durômetro digital Instrutherm DP-100. A borracha cortada em seis corpos de prova retangulares, com espessuras superiores de 6 mm, preparados segundo a norma ASTM D2240 (ASTM, 2015), e as indentações foram realizadas a uma distância mínima de 12 mm das extremidades das amostras.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

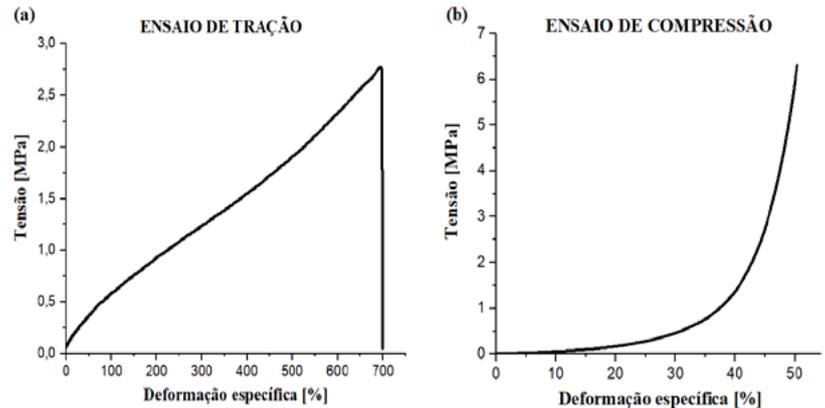
Para a análise da microestrutura, foram preparados dois tipos de amostra: uma contendo o material pré-vulcanizado após secagem, para fins comparativos e outra contendo a borracha natural vulcanizada, o produto final do processo de fabricação. Todas as amostras foram metalizadas e, em seguida, avaliadas em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da curva tensão-deformação obtida através do ensaio de tração da borracha natural vulcanizada (Fig. 1a), foi possível determinar o limite de resistência à tração, 2,75 MPa; a deformação de ruptura, 700%; e o módulo de elasticidade na deformação específica de 10%, 1,42 MPa.

Quanto ao ensaio de compressão, foi observado que o material apresentava deformações laterais visíveis, tendendo a se transformar em um disco, sem, de fato, romper. Dessa forma, limitou-se a execução do teste até que a deformação dos corpos de prova atingisse 50% do comprimento inicial. Nessa condição, foi possível determinar a curva tensão-deformação (Fig. 1b), que forneceu o limite de resistência à compressão, 6,3 MPa; e o módulo de elasticidade, 0,55 MPa.

Figura 1 – Curvas tensão-deformação do (a) ensaio de tração até a ruptura e (b) ensaio de compressão na deformação específica igual a 50% para a borracha natural vulcanizada.

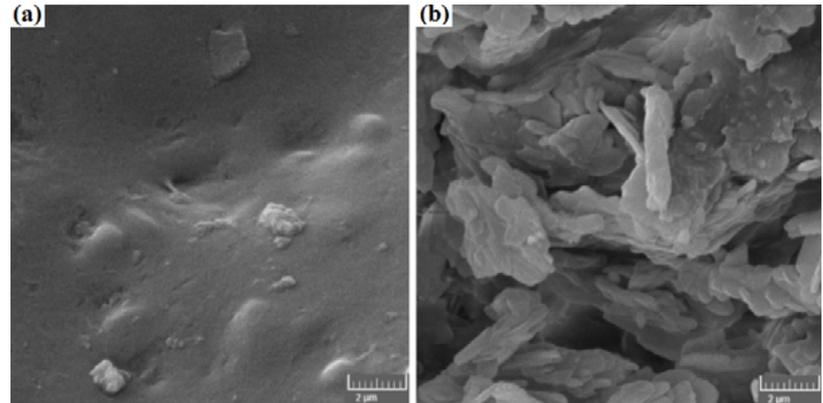


Fonte: Autores (2022).

O valor da dureza Shore A encontrado através da técnica de indentação instrumentada foi igual a $25 \pm 0,89$ unidades Shore A.

Em termos de morfologia, foram avaliadas duas amostras distintas: uma contendo o produto da secagem do látex pré-vulcanizado e outra composta pela borracha natural vulcanizada após passar por todo o processo de fabricação. Os resultados das análises por MEV estão apresentados na Figura 2. É possível observar que a morfologia do material pré-vulcanizado (Fig.2a) é uniforme e confirma que o método de pré-vulcanização utilizado origina um material que pode ser caracterizado como homogêneo. A micrografia da borracha vulcanizada (Fig. 2b), por sua vez, apresenta um material heterogêneo, composto essencialmente por agregados de partículas lamelares, oriundas da incorporação de cargas e fibras durante o processo de fabricação.

Figura 2 – Micrografias das superfícies do (a) produto da secagem do látex pré-vulcanizado e do (b) produto final, a borracha natural vulcanizada.



Fonte: Autores (2022).

COMPARAÇÃO ENTRE A BORRACHA NATURAL VULCANIZADA, O CERNAMBI VIRGEM, A FOLHA CLARA E A BORRACHA PROCESSADA

Além da borracha natural vulcanizada, outras três matérias-primas são produzidas através da tecnologia social dos Encauchados de Vegetais da Amazônia, que são: o cernambi virgem, a folha clara e a borracha processada.

O cernambi virgem corresponde à borracha crua, produzida comumente com a adição de ácido acético e bissulfito de sódio ao látex, que posteriormente passa por processos de lavagem e secagem. A folha clara corresponde à transformação do cernambi virgem em folhas através de processos de secagem e conformação. A borracha processada, por sua vez, é oriunda da adição de cargas e fibras vegetais

(a exemplo das fibras do açai) à borracha crua. Nenhuma dessas três matérias-primas são vulcanizadas durante seus processos de fabricação (SAMONEK, 2006a).

O cernambi virgem, a folha clara e a borracha processada foram estudados por Reis (2018), que determinou suas propriedades mecânicas através de uma metodologia análoga à utilizada neste trabalho. Para fins de comparação, as propriedades desses materiais e da borracha utilizada neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas das matérias-primas produzidas através da tecnologia social dos Encauchados de Vegetais da Amazônia.

PROPRIEDADE MECÂNICA	CERNAMBI VIRGEM	FOLHA CLARA	BORRACHA PROCESSADA	BORRACHA NATURAL VULCANIZADA
Limite de resistência à tração [MPa]	0,54	0,62	0,42	2,75
Deformação de ruptura [%]	767	192	274	700
Módulo de elasticidade na deformação específica de 10% [MPa]	0,45	0,58	0,63	1,42
Limite de resistência à compressão (compressão máxima igual a 50%) [MPa]	0,62	0,52	0,67	6,3
Módulo de elasticidade (compressão máxima igual a 50%) [MPa]	0,24	0,47	0,36	0,55
Dureza Shore A (unidades Shore A)	27,4 ± 1,48	26,1 ± 0,76	31,6 ± 1,8	25 ± 0,89

Fonte: Autores (2022).

Em relação aos demais materiais, quanto ao teste de tração, a borracha natural vulcanizada apresentou maiores valores para o limite de resistência à tração e para o módulo de elasticidade na deformação específica de 10%. Em termos de compressão, na condição de deformação específica igual a 50%, apresentou maiores valores de limite de resistência à compressão e módulo de elasticidade. Tais resultados eram esperados, tendo em vista que a vulcanização dá origem a ligações cruzadas (processo de reticulação), que são responsáveis por aumentar o módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência à degradação por oxidação (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; YANG *et al.*, 2018).

Além de alterar as propriedades citadas, o processo de reticulação também é responsável por reduzir o alongamento dos elastômeros. No entanto, apesar de passar pelo processo de vulcanização descrito, com a adição de cargas comuns ao processamento da borracha (como o enxofre e o óxido de zinco) e de fibras vegetais, a borracha natural vulcanizada apresentou um comportamento semelhante ao cernambi virgem em termos de deformação de ruptura, com um alongamento superior à folha clara e à borracha processada. Tal resultado pode ser explicado considerando que, para uma borracha ser capaz de grandes deformações, sem ruptura das ligações primárias em suas cadeias, é necessário haver relativamente poucas ligações cruzadas e essas devem estar espaçadas (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), o que pode ser uma característica desse material.

O ensaio de dureza Shore A constatou que a borracha vulcanizada apresenta uma dureza próxima à do cernambi virgem, à da folha clara e à da borracha processada e é mais macia que a borracha natural vulcanizada por métodos tradicionais, cuja faixa de dureza é de 40 a 60 unidades Shore A (DALL'ANTONIA *et al.*, 2009; MARIANO *et al.*, 2008).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre as matérias-primas produzidas através da tecnologia social dos Encauchados de Vegetais da Amazônia, para as propriedades mecânicas avaliadas, a borracha natural vulcanizada apresentou valores superiores aos demais materiais comparados, com exceção da dureza. Logo, o processo de pré-vulcanização do látex, seguido da vulcanização em prensas, proporcionou a obtenção de uma borracha macia e mais resistente que o cernambi virgem, a folha clara e a borracha processada.

O estudo acerca da morfologia da borracha natural vulcanizada apresentou resultados coerentes com o seu processo de fabricação e constatou variações na superfície em virtude da incorporação das cargas de vulcanização e das fibras vegetais.

A partir deste trabalho, foi possível fornecer o embasamento técnico para o uso deste material pelas comunidades envolvidas no processo artesanal de extração, processamento e manufatura do látex na região amazônica, orientando aplicações adequadas, conforme se sujeita a esforços externos, e inserindo, no âmbito dos materiais poliméricos, dados que fundamentam a inserção dessa matéria-prima no contexto das borrachas comerciais e de usos diversos.

REFERÊNCIAS

- ASTM. ASTM D412-16e1: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers–Tension. **ASTM International**, 2016.
- ASTM. ASTM D395-18: Standard Test Methods for Rubber Property–Compression Set. **ASTM International**, 2018.
- ASTM. ASTM D2240-15e1: Standard Test Method for Rubber Property–Durometer Hardness. **ASTM International**, 2015.

BEKKEDAHL, N. **Borracha natural e borracha sintética**. Belém: Instituto Agrônômico do Norte, 1943.

BENCHIMOL, S. **Amazônia: formação social e cultural**. Manaus: Valer, 2009

BROWNE, E. A. **Peeps at industries rubber**. Londres: Adam and Charles Black, 1912.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 8 ed. LTC, 2012.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS–CGEE. **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

COSLOVSKY, S. V. The rise and decline of the amazonian rubber shoe industry: a tale of technology, international trade and industrialization in the early 19th century. **Program in Science, Technology and Society**, MIT, Working paper, 39, 2006.

CORDEIRO, E. R., MUNIZ, A. W. Novas tecnologias na produção da borracha natural no Amazonas, *In*: SILVA, L. J. S., PINHEIRO, J. O. C., MUNIZ, A. W. (eds), **Pesquisa e agricultura familiar: intercâmbio de ações e conhecimentos para transferência tecnológica na Amazônia**. Manaus, Embrapa Amazônia Ocidental, 2019.

COSTA, F. A. **Grande capital e agricultura na Amazônia: a experiência Ford no Tapajós**. Belém: NAEA, 2012.

DALL'ANTONIA, A. C. *et al.* Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, v. 19, n. 1, 2009. p. 63-71. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100015>.

DAMASCENO, M. Z. M. **Composto polimérico aquoso de látex vegetal associado a fibras vegetais e processo de obtenção**, Depositante: Maria Zélia Machado Damasceno, WO2020248026A1, Depósito: 12 Jun. 2019, Concessão: 17 Dez. 2020.

MARIANO, R. M. *et al.* Avaliação de bis (4-metilfenilditiocarbimato) zincato (II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros**, v. 18, n. 4, 2008. p. 297-301. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000400007>.

MORAES, L. A. C. *et al.* Clones de copa de seringueira resistentes ao mal-das-folhas para o cultivo na Amazônia tropical úmida. **Bragantia**, Campinas, v. 72, n. 3, 2013. p. 271-278.

PENNA, D. S. F. **O Tocantins e o Anapú**: relatório do secretário da província. Pará: Typ. de Frederico Rhossard, 1864.

REIS, B. G. A. O. A. **Caracterização mecânica dos Encauchados de Vegetais da Amazônia**, Trabalho de B.Sc, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, BA, Brasil, 2018.

SANTOS, R. **História econômica da Amazônia (1800-1920)**. São Paulo, T. A. Queiroz, 1980.

SEMEGEN, S. T. Natural rubber, *In*: MORTON, M. (ed), **Rubber technology**, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1973.

SAMONEK, F. **Composto polimérico aquoso de látex vegetal associado a fibras vegetais e processo de obtenção**, Depositante: Francisco Samonek, BRPI0405902A, Depósito: 16 Dez. 2004, Concessão: 22 Ago. 2006.

SAMONEK, F. **A borracha vegetal extrativa na Amazônia: um estudo de caso dos novos encauchados de vegetais no Estado do Acre**, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Acre, Rio Branco, AC, Brasil, 2006a.

SAMONEK, F. **Process for obtaining pre-vulcanized vegetable latex and product obtained**, Depositante: Francisco Samonek, BR0304423A, Depósito: 17 Nov. 2003, Concessão: 27 Abr. 2004.

SOUZA, A. D. *et al.* Seringueira *Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.) Müll. Arg., *In*: SHANLEY, P., SERRA, M., MEDINA, G. (eds), **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**, 2 ed. Centro Internacional para Pesquisa Florestal-CIFOR, 2010. p. 137-144

WEINSTEIN, B. **A borracha na Amazônia**: expansão e decadência (1850-1920). São Paulo: HUCITEC, 1993.

WRIGHT, H. **Hevea brasiliensis or Para rubber**: its botany, cultivation, chemistry and diseases. Colombo: A. M & J. Ferguson Printers and Publishers, 1908.

YANG, J. K. *et al.* Roles of sulfur and accelerators in the vulcanization of SBR compounds deduced through simulation. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 91, n. 3, 2018. p. 595-608. <https://doi.org/10.5254/rct.18.82615>.

12

Beatriz Marques Carvalho
Vitor Hugo Uzeloto Fernandes Mingroni
Bruno Henrique de Santana Gois
Pedro Leonardo Silva
André Antunes da Silva
Jéssica Mantelato Bomfim Corrêa
Lucas Kaique Martins Roncaselli
Lucas Michelão Martins
Luiz Carlos da Silva Filho
Roger Clive Hiorns
Clarissa de Almeida Olivati
Deuber Lincon da Silva Agostini

Interferência do acúmulo de cargas nos ensaios eletromecânicos em materiais poliméricos piezoelétricos



Resumo: O acúmulo de cargas eletrostáticas em materiais isolantes é um problema para a Engenharia de Materiais, principalmente na indústria eletrônica, desde a fase de concepção até a produção em larga escala e manutenção de dispositivos eletrônicos. Neste capítulo, mostraremos através de ensaios eletromecânicos a importância do aterramento prévio dos dispositivos para a caracterização elétrica, evitando ruídos e respostas elétricas indesejadas. Foram produzidas amostras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com óxido de grafeno reduzido (rGO), que possuem resposta piezoelétrica, ou seja, através de um estímulo mecânico, geram uma corrente elétrica, com potencial aplicação em sensores, células solares híbridas e baterias. As vantagens destes dispositivos à base de polímeros são a flexibilidade, leveza, tamanho reduzido e maior estabilidade.

Palavras-chave: Piezoelectricidade; eletrostática; polímeros; poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF); óxido de grafeno reduzido (rGO).

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais e tecnologias depende de vários fatores, que vão desde a sua idealização, passando pelos processos de simulação, síntese, processamento, caracterização até a sua inserção na sociedade como um produto final. Neste longo processo, muitas variáveis podem surgir, além das previstas no projeto inicial. Por este motivo, o desenvolvimento de novos materiais passa pelas mãos de muitos profissionais, tais como: físicos, químicos, matemáticos, engenheiros e, dependendo da aplicação, deve contar com profissionais de áreas específicas, como médicos, dentistas, farmacêuticos, entre outros.

No campo do desenvolvimento de materiais para aplicação em dispositivos eletrônicos, a etapa de simulação e síntese química das moléculas é de fundamental importância, pois permitem a previsão de propriedades desejáveis e a criação de moléculas com características superiores às já encontradas no mercado.

A etapa de processamento dessas novas moléculas, para se tornarem dispositivos úteis, também é uma fase importante, pois nela surgem desafios não previstos durante as etapas de simulação e síntese, como solubilidade, estabilidade, compatibilidade com outros componentes e acúmulo de cargas elétricas que possam danificar o dispositivo final, sendo este último, um problema antigo que estamos sempre tentando evitar, afinal quem nunca levou uma descarga elétrica ao tocar em um corrimão metálico, principalmente em um dia seco.

O acúmulo de cargas eletrostáticas em dispositivos eletrônicos pode influenciar seu desempenho. Neste capítulo, mostraremos as etapas de processamento do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com a adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) para aplicação em dispositivos piezoelétricos e testes de medidas elétricas, mostrando a importância do aterramento prévio das amostras a serem testadas.



OBJETIVOS

Mostrar a produção de um dispositivo piezoelétrico a partir do polímero poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) com óxido de grafeno reduzido (rGO), verificando a influência do acúmulo de cargas eletrostáticas na resposta elétrica em medidas eletromecânicas.

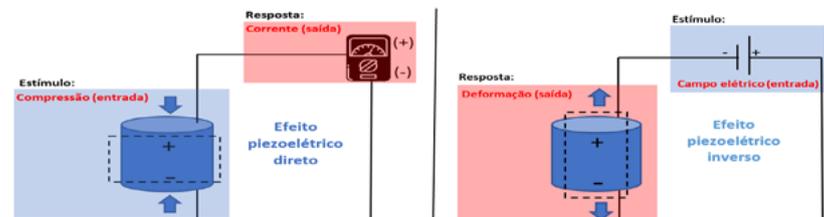
PRINCÍPIOS TEÓRICOS

Piezoelasticidade

O termo “piezoelétrico” vem da palavra grega *piezo* que significa pressão, ou seja, eletricidade da pressão. Credita-se a sua descoberta aos irmãos Curie em 1880, que notaram que alguns cristais de quartzo, turmalina e topázio sob pressão geram cargas elétricas em suas superfícies (DEY *et al.*, 2012).

Este efeito piezoelétrico pode ser direto ou inverso: No efeito direto, uma compressão mecânica ou estiramento no material libera cargas elétricas por sua superfície, enquanto no efeito inverso há a aplicação de um campo elétrico sobre o material, ocorrendo sua deformação física (Fig. 1) (MISHRA, 2019).

Figura 1 - Efeito piezoelétrico direto (direita) e inverso (esquerda).

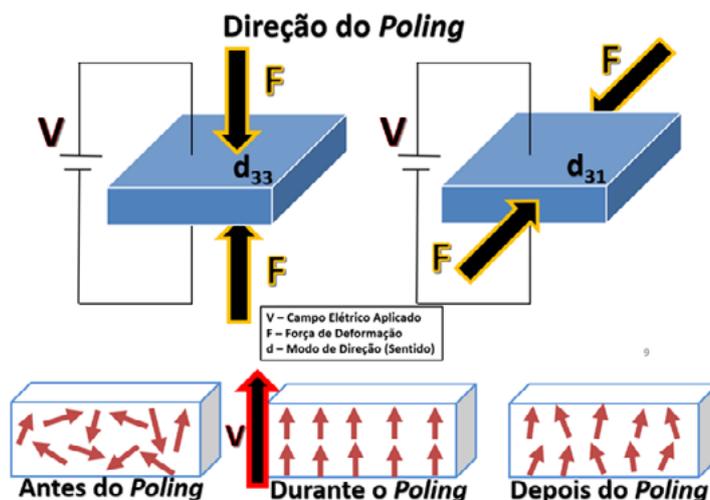


Fonte: elaborada pelos autores.

Podemos visualizar, na Figura 1, o efeito direto, de modo que o sentido da polarização elétrica que o material exibe depende se ele está sendo comprimido ou tensionado. No efeito inverso, a mesma analogia ocorre mediante ao sentido da polarização, fazendo com que ele se deforme proporcionalmente ao sentido do campo elétrico (BARHAM *et al.*, 2020).

Também é possível induzir esta polarização em diversos materiais. Essa técnica é conhecida como *poling*, que faz o uso direto da aplicação de um intenso campo elétrico externo capaz de orientar e direcionar os momentos de dipolo, tornando compostos inertes em fracos piezoelétricos ou otimizando a piezoelectricidade de diferentes classes de materiais já considerados piezoelétricos (Fig. 2) (SHARMA *et al.*, 2021).

Figura 2 - Poling aplicado e retirado na direção d_{33} e d_{31} .



Fonte: elaborada pelos autores.

Devido a essa variabilidade de fatores internos e externos, foi necessário o desenvolvimento de equações e parametrizações capazes de modelar tais efeitos. A Equação 1 apresenta o Deslocamento Elétrico no efeito piezoelétrico direto e a Equação 2 a Tensão Mecânica no efeito inverso.

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (1)$$

$$e_{ij} = d_{kij} E_k + c_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2)$$

onde, ε é a permissividade, E é o campo elétrico, d é a constante piezoelétrica do material, σ é a tensão mecânica e C é a conformidade mecânica (ZHANG *et al.*, 2017).

ACÚMULO DE CARGAS EM MATERIAIS ISOLANTES

Stephen Gray separou os materiais em categorias: condutores e isolantes. Hoje dizemos que, em um condutor, as cargas podem se movimentar pelo material, enquanto que para o isolante elas quase não têm mobilidade, gerando cargas elétricas estáticas. De acordo com o livro “Os fundamentos experimentais e históricos da eletricidade”, podemos citar alguns dos princípios primitivos sobre a eletricidade e seu comportamento nos corpos isolantes (ASSIS, 2018):

(1) Um corpo que se comporta como um isolante quando suas extremidades estão sob a ação de uma pequena diferença de potencial elétrico (até tipicamente algumas dezenas de volts), pode passar a se comportar como um condutor quando esta diferença de potencial ultrapassa um certo limite. Nas experiências usuais de eletrostática lidamos com altas diferenças de potencial, tipicamente entre 1.000 e 10.000 volts, quando então a grande maioria dos corpos líquidos e sólidos se comporta como condutor.

(2) Os isolantes ficam eletrizados apenas no local onde foram atritados. Já a carga adquirida pelos condutores no atrito vai se espalhar por toda sua superfície externa se estiverem cercados por isolantes. Por outro lado, caso o condutor atritado esteja em contato com a Terra (seja diretamente ou através de um outro corpo condutor), então a carga que adquiriu por atrito será imediatamente neutralizada pelo solo.

(3) As moléculas de um isolante se polarizam na presença de um corpo carregado próximo ao isolante. A parte de qualquer molécula mais próxima do corpo fica com uma carga de sinal oposto à do corpo, enquanto que a parte mais afastada da molécula fica com uma carga de mesmo sinal que a carga do corpo. Estas cargas ficam restritas às moléculas e não se deslocam ao longo do isolante. Estas cargas polarizadas também não fluem para um condutor que entre em contato com o isolante (ASSIS, 2018).

Materiais que podem ganhar ou perder elétrons por atrito são chamados de triboelétricos. Estes podem ser classificados em uma tabela seguindo uma ordem de propensão a ganhar ou perder elétrons. Essa tabela é chamada de série triboelétrica (COMMONER, 1998).

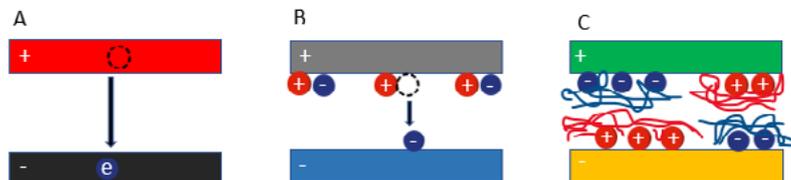
O efeito triboelétrico ou triboeletricidade, tem origem grega e o prefixo *tribo* tem como significado atrito, ação de esfregar. A princípio, o que ocorre com os corpos atritados é a transferência de cargas, ou seja, se um corpo “ganha” elétrons, sua carga líquida fica negativa ou, se “perde” elétrons, sua carga líquida fica positiva. Em ambos os corpos envolvidos existirá uma carga total líquida sendo positiva ou negativa, que por sua vez se comportam como corpos carregados (ALLEN, 2000; PAN; ZHANG, 2019).

A triboeletricidade é um fenômeno conhecido há 2500 anos, porém somente em 1962 foi descoberto por Henniker (1962) que, além dos metais, este efeito também era comum em polímeros. Esta descoberta gerou uma grande surpresa no meio acadêmico, pois tradicionalmente há troca de elétrons entre metais durante o atrito, enquanto que os polímeros apresentam comportamento de isolante. Isso estimulou uma busca pelo modelo que melhor compreenderia o efeito triboelétrico nos polímeros. A primeira hipótese, logo descartada, foi o modelo de estado eletrônico de transferência de carga, que descreve os metais, mas ele não elucidou o fenômeno (LACKS; SHINBROT, 2019).



No campo dos estudos de polímeros, a triboeletrificação é vista como um fenômeno complexo devido à sua dificuldade comportamental (SUTKA *et al.*, 2019). Diversos mecanismos têm sido propostos para estudar sua eletrificação de contato, sendo que, nos últimos anos, três mecanismos foram mais examinados: a transferência de elétron (CHEN; WANG, 2017), a transferência de íons (JEONG *et al.*, 2014) e transferência de massa (BALESTRIN, 2014) (Fig. 3). Logo, o meio de carregamento poderá ser caracterizado como elétrons ou íons (PAN; ZHANG, 2019). No caso dos polímeros, descobriu-se que aqueles que possuem grupos funcionais mais polares, haverá mais cargas positivas do que os polímeros com grupo funcional mais apolares (HENNIKER, 1962).

Figura 3 - Mecanismos de eletrização: (A) transferência de elétrons; (B) transferência de íons e (C) transferência de material e reações mecanoquímicas.



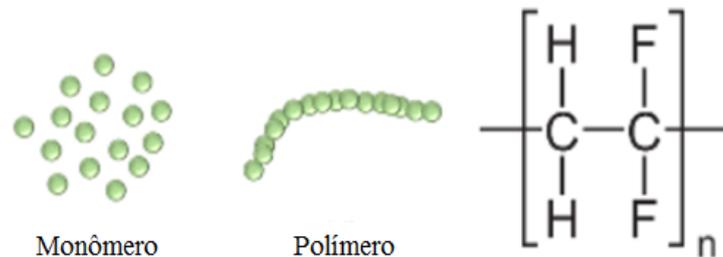
Fonte: Adaptado de Galembeck *et al.*, 2014.

POLÍMEROS

A grande maioria dos polímeros não são bons condutores. No século XX, alguns materiais que eram tratados como colóides, eram na verdade macromoléculas constituídas pelo encadeamento de vários átomos de carbono. Dentre eles, haviam os constituídos pela repetição de pequenas unidades estruturais, os polímeros, palavra grega que significa “muitas partes”. Essa expressão foi criada pelo químico sueco Berzelius em 1832. Na Figura 4, temos uma representação de

monômeros, com apenas um mero, e um polímero, com muitos meros. Por serem facilmente encontrados na natureza (na madeira, lã, borracha e até mesmo no DNA) (MANO, 1991) e por serem sintetizáveis, os polímeros são muito notados pela indústria, permitindo a substituição de materiais em diversas áreas, graças a seu custo reduzido, elasticidade, baixa densidade, boa resistência química e facilidade de fabricação (LOURENÇO JR., 2020).

Figura 4 - Esquema representativo da estrutura de monômeros, de um polímero e de um modelo molecular.

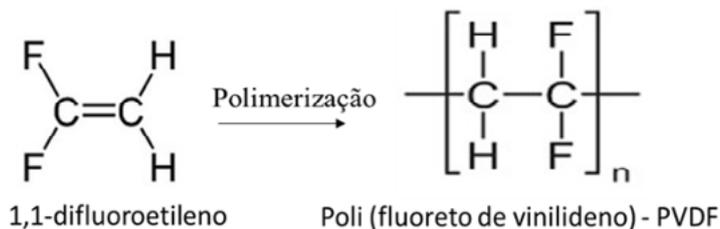


Fonte: elaborada pelos autores.

POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) recebe grande atenção graças às suas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, resistência química, alta hidrofobicidade e por ser um material piezoelétrico (LIU *et al.*, 2011). É um polímero semicristalino e sua estrutura molecular é mostrada na Figura 5. Pode apresentar diferentes formas: filmes, membranas, nanofibras. Sua propriedade piezoelétrica, relacionada ao seu conteúdo de fase β , o torna interessante para coletores de energia e aplicações vestíveis (HE *et al.*, 2021).

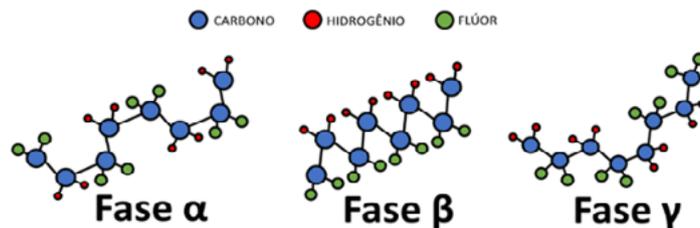
Figura 5 - Estrutura do monômero de 1,1-difluoroetileno e do PVDF.



Fonte: elaborada pelos autores.

Quando polimerizado, pode ser gerado em três fases cristalinas principais, sendo elas α , β e γ (Fig. 6).

Figura 6 - Representação da estrutura molecular do PVDF nas fases α , β e γ .



Fonte: elaborada pelos autores.

Comparando as três diferentes fases de polarização, a fase β apresenta a melhor resposta em suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas. Isso pode ser justificado pela organização de sua cadeia polimérica. Nesse sentido, é necessário aumentar ao máximo a polarização do tipo β , que pode ocorrer através do estiramento mecânico, da fundição com solvente e a adição de cargas (YIN *et al.*, 2019).

ADITIVOS EM POLÍMEROS

Uma forma de otimizar a eficiência piezoelétrica do PVDF é a aditivação com substâncias, tais como: ZnO (SINGH; KHARE, 2018), titanato de bário (BT) (YE; SHAO; ZHEN, 2013; BODKHE *et al.*, 2017), prata (CHEN *et al.*, 2016), grafeno (SONG *et al.*, 2021) e rGO (YANG *et al.*, 2021). A adição de cargas é uma boa maneira de melhorar a transformação da fase β através da interação entre a matriz e o aditivo.

Yang *et al.* (2021) adicionaram óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) ao PVDF para a obtenção de membranas de nanofibras eletrofiadas, onde obtiveram um aumento da fase β . A resposta piezoelétrica é melhorada com o aumento do teor dessas cargas e a condutividade do rGO foi quatro vezes maior que a do GO. O rGO oferece uma polarização heterogênea que, combinando suas interações com a cadeia do PVDF, proporciona o aprimoramento das propriedades piezoelétricas.

METODOLOGIA

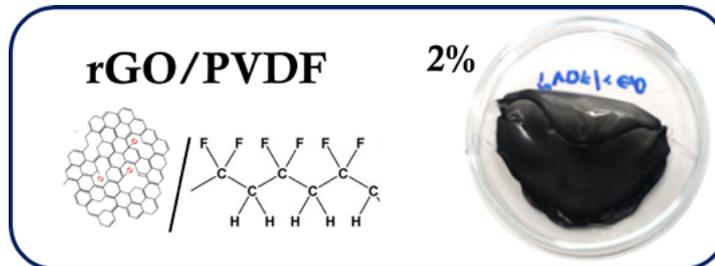
Materiais

Foram preparadas pelo método de *casting* amostras de PVDF (Sigma-Aldrich, EUA) com massa molar média de 534.000 g/mol. O óxido de grafeno reduzido (rGO) foi sintetizado e cedido pela equipe do Prof. Dr. Luiz Carlos Silva Filho, do departamento de Química da Faculdade de Ciências (FC) da UNESP de Bauru. N,N-Dimetilformamida (DMF) (Synth, Brasil) foi utilizado para a dissolução do PVDF e dispersão do rGO.

PREPARO DA AMOSTRA DE PVDF/RGO

Foram preparadas, em triplicata, soluções de PVDF em DMF sob agitação magnética em banho-maria a 70 °C, por 2 horas, na concentração de 15% em massa. A dispersão de rGO foi realizada em banho ultrassônico por 30 minutos, na concentração de 2% em relação à massa de PVDF, desconsiderando a massa do solvente. Em seguida, transferiu-se a solução de rGO/PVDF/DMF com o auxílio de uma micropipeta para placas de Petri com diâmetro de 5 cm, levando-as para o banho ultrassônico por 5 minutos, com o objetivo de obter uma melhor homogeneização e dispersão do rGO nas amostras. Realizou-se então o processo de secagem em estufa por 24 horas a 40 °C.

Figura 7 - Amostra produzida por casting, na concentração de 2% em massa de rGO em PVDF.



Fonte: elaborada pelos autores.

ENSAIO ELETROMECAÂNICO

O ensaio eletromecânico consiste em monitorar a corrente (I) e tensão elétrica (V) enquanto estímulos mecânicos são induzidos nos dispositivos, gerando gráficos da corrente em função do tempo ($I \times t$) e tensão elétrica pelo tempo ($V \times t$), simultaneamente, utilizando uma fonte Keysight, modelo B2901A, conforme mostrado na Figura 8.

A amostra de rGO/PVDF foi submetida à compressão mecânica em intervalos de 10 segundos, em um tempo total de 1 minuto, por meio de um dispositivo composto por duas fitas de cobre interpostas por ímãs, onde situou-se as amostras entre elas (Fig. 8).

Figura 8 - Equipamento utilizado para as medições simultâneas de $I \times t$ e $V \times t$ das amostras (esquerda). Modelo representativo da estrutura utilizada durante os ensaios eletromecânicos com as amostras de rGO/PVDF (direita).



Fonte: elaborada pelos autores.

Os dados obtidos foram plotados, analisados e, a partir destes resultados, foram calculados os valores de potência ($P \times t$), de acordo com a Equação 3:

$$P = I \times V$$

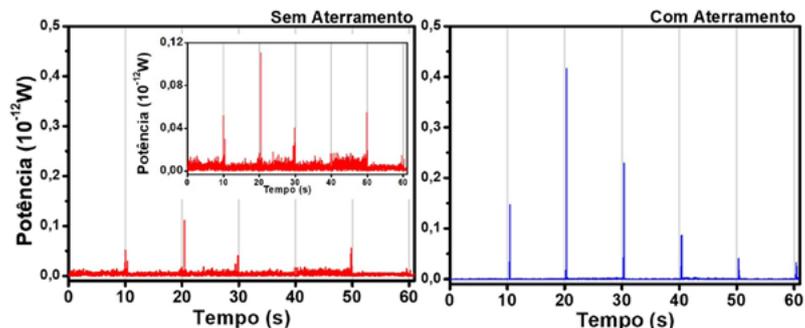
Comparou-se os resultados para as amostras de rGO/PVDF antes e depois do aterramento, evidenciando as implicações de suas diferenças.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio eletromecânico são apresentados na Figura 9. Nos dois casos, com e sem aterramento prévio da amostra, houve uma resposta piezoelétrica a cada intervalo de 10 segundos, de acordo com o estímulo mecânico produzido. Nota-se para a amostra

no qual houve o aterramento, gráfico à direita (linha azul), uma resposta mais efetiva em termos de potência gerada, porém ficando em uma mesma ordem de grandeza, 10^{-12} W.

Figura 9 - Ensaio eletromecânico para a amostra de rGO/PVDF 2%, com e sem aterramento prévio. *In set* temos a ampliação em Y, evidenciando o ruído causado pelas cargas estáticas na amostra.



Fonte: resultados originais da pesquisa.

No gráfico à esquerda (linha vermelha), a resposta da potência é diminuída em relação ao gráfico da direita (linha azul). Isto evidencia uma melhora do sinal produzido quando ocorre o aterramento. O gráfico *in set* à esquerda mostra a magnitude do ruído produzido e como ele pode influenciar nos ensaios.

O pico máximo de potência atingido com aterramento foi de $0,41 \times 10^{-12}$ W e para a amostra sem aterramento, $0,11 \times 10^{-12}$ W. Portanto, há uma melhora de aproximadamente 372% na potência máxima gerada, valor que é relevante e deve ser considerado em termos de eficiência energética.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de cargas elétricas estáticas em materiais isolantes, como no caso dos polímeros, reduz a potência gerada por dispositivos piezoelétricos. Nos ensaios eletromecânicos, ficou evidente esta diferença, mostrando a importância do aterramento prévio das amostras antes da realização dos ensaios.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT-UNesp), LabMEV-FCT/UNESP, CAPES, CNPq, INEO (Proc.14/50869-6) e FAPESP (Proc. 2016/06288-4).

REFERÊNCIAS

ALLEN, Ryne C. Triboelectric generation: getting charged. **EE-Evaluation Engineering**, v. 39, n. 11, p. S4, 2000.

ASSIS, AKT. **Os fundamentos experimentais e históricos da eletricidade**, vol. 2. Montreal: Apeiron, 2018.

BARHAM, Wasim; BANI-HANI, Khaldoon; MOHAMMAD, Mutaz. **Derivation of the Governing Differential Equation of Vibrating Host Plate with Two Piezoelectric Patches**. 2020.

BODKHE, Sampada *et al.* One-step solvent evaporation-assisted 3D printing of piezoelectric PVDF nanocomposite structures. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20833-20842, 2017.

CHEN, Hui-Juan *et al.* Investigation of PVDF-TrFE composite with nanofillers for sensitivity improvement. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 245, p. 135-139, 2016.

CHEN, Jun; WANG, Zhong Lin. Reviving vibration energy harvesting and self-powered sensing by a triboelectric nanogenerator. **Joule**, v. 1, n. 3, p. 480-521, 2017.

COMMONER, Lucy. Static electricity in conservation. **ICOM Ethnographic Conservation Newsletter**, v. 18, 1998.

DA SILVEIRA BALESTRIN, Lia Beraldo *et al.* Triboelectricity in insulating polymers: evidence for a mechanochemical mechanism. **Faraday Discussions**, v. 170, p. 369-383, 2014.

DEY, Sumon *et al.* Investigation of PVDF-TrFE nanofibers for energy harvesting. *In: 2012 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC2012)*. IEEE, 2012. p. 21-24.

HE, Zhongchen *et al.* Electrospun PVDF nanofibers for piezoelectric applications: A review of the influence of electrospinning parameters on the β phase and crystallinity enhancement. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 174, 2021.

HENNIKER, J. Triboelectricity in polymers. **Nature**, v. 196, n. 4853, p. 474-474, 1962.

JEONG, Chang Kyu *et al.* Topographically-designed triboelectric nanogenerator via block copolymer self-assembly. **Nano letters**, v. 14, n. 12, p. 7031-7038, 2014.

LACKS, Daniel J.; SHINBROT, Troy. Long-standing and unresolved issues in triboelectric charging. **Nature Reviews Chemistry**, v. 3, n. 8, p. 465-476, 2019.

LIU, Fu *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of membrane science*, v. 375, n. 1-2, p. 1-27, 2011.

LOURENÇO JUNIOR, O. D. *et al.* Células Solares Orgânicas, a Energia que Vem dos Polímeros. *Rev. Virtual Quim*, v. 12, n. 3, p. 583-597, 2020.

MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Blucher, 1991.

MISHRA, Suvrajyoti *et al.* Advances in piezoelectric polymer composites for energy harvesting applications: a systematic review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 1, p. 1800463, 2019.

PAN, Shuaihang; ZHANG, Zhinan. Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review. **Friction**, v. 7, n. 1, p. 2-17, 2019.

SHARMA, Saurav *et al.* Design of spatially varying electrical poling for enhanced piezoelectricity in Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.35 PbTiO₃. **International Journal of Mechanics and Materials in Design**, v. 17, n. 1, p. 99-118, 2021.

SINGH, Huidrom Hemojit; KHARE, Neeraj. Flexible ZnO-PVDF/PTFE based piezo-tribo hybrid nanogenerator. **Nano Energy**, v. 51, p. 216-222, 2018.

SONG, Shiping *et al.* Boosting piezoelectric performance with a new selective laser sintering 3D printable PVDF/graphene nanocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 147, p. 106452, 2021.

ŠUTKA, Andris *et al.* The role of intermolecular forces in contact electrification on polymer surfaces and triboelectric nanogenerators. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 8, p. 2417-2421, 2019.

YANG, Jie *et al.* Piezoelectric nanogenerators based on graphene oxide/PVDF electrospun nanofiber with enhanced performances by in-situ reduction. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101629, 2021.

YE, Hui-Jian; SHAO, Wen-Zhu; ZHEN, Liang. Crystallization kinetics and phase transformation of poly (vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized BaTiO₃ nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 2940-2949, 2013.

YIN, Zerun *et al.* Characterization and application of PVDF and its copolymer films prepared by spin-coating and Langmuir-Blodgett method. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 2033, 2019.

ZHANG, Chunli *et al.* An analysis of the extension of a ZnO piezoelectric semiconductor nanofiber under an axial force. **Smart Materials and Structures**, v. 26, n. 2, p. 025030, 2017.

ZHENG, Ting *et al.* Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. **Progress in materials science**, v. 98, p. 552-624, 2018.

13

Rafael Garcia Candido
João Paulo Silva Spechotto
Eduardo Rezende Triboni

**Géis e sólidos moleculares
multi-componentes:**
princípios e perspectivas
tecnológicas



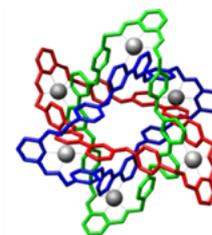
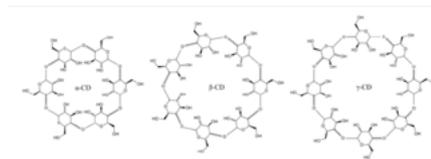
Resumo: Este capítulo tem como objetivo elucidar o campo de estudo da química supramolecular, uma ciência moderna que tem auxiliado nas inovações e implementação de novos materiais moleculares. O enfoque do capítulo é a química supramolecular envolvida na produção de sólidos e géis supramoleculares que têm se mostrado bastante promissores como novos materiais.

Palavras-chave: Química supramolecular; sólidos moleculares; géis supramoleculares; sistemas multi-componentes.

INTRODUÇÃO

A química supramolecular (QS) é um fascinante campo de pesquisa que tem contribuído enormemente para a criação e implementação de novos materiais moleculares, assim como para a área de nanotecnologia. Seu escopo analítico e conceitual auxilia em muito na compreensão de dinâmicas e fenômenos encontrados em sistemas biológicos e materiais sintéticos (LIU *et al.*, 2010). Sua importância científica foi consolidada pelo Nobel de Química aos pesquisadores Jean-Marie Lehn, Donald Cram, e Charles Pedersen em 1987 (LEHN *et al.*, 1988), e culmina em outra premiação do Nobel, em 2016, com o trabalho sobre máquinas moleculares dos pesquisadores J. Fraser Stoddart, Jean-Pierre Sauvage e Bernard Feringa (BRUNS; STODDART, 2016). A Figura 1 ilustra dois notórios materiais da química supramolecular: ciclodextrina (ano 1891) e um composto Borrromeano. A QS, como disciplina, inaugura-se através dos estudos, principalmente, do que se conhece como macrociclos e/ou complexos de inclusão hópede-hospedeiro. No entanto, a análise histórica da pesquisa de materiais relacionados, que compõem atualmente essa disciplina, datam do século XIX.

Figura 1 – Superestruturas de ciclodextrinas, típicos hospedeiros da química de inclusão e, à direita, o ilustrativo de um composto Borrromeano ou *Molecular Nots*.



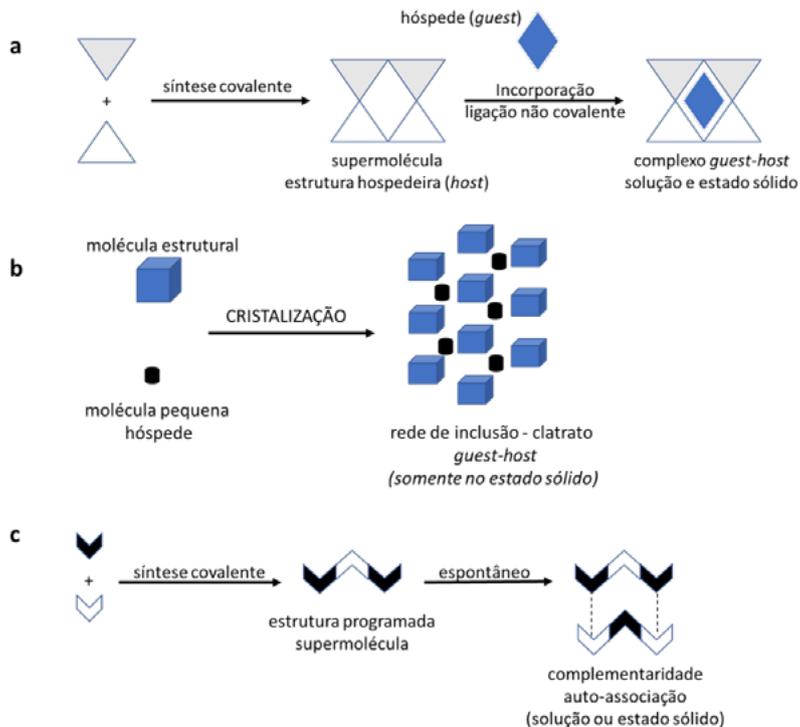
Fonte: Wikand, 2022a; Infoescola. 2010. Disponível sob licença CC BY-SA 4.0.

O estudo das interações intermoleculares como força motriz para a obtenção de propriedades e arquiteturas (conjunto e composição, preferencialmente, organizados) é um dos principais objetos que caracteriza a QS. Como posto por Lehn, a QS é a “química além da molécula”.

Compostos supramoleculares podem ser classificados em duas grandes categorias: clatrando e cavitando. A química de cavitandos envolve combinações ou associações entre componentes que formam uma nova estrutura sob razão inteira num processo propriamente dirigido e definido em condição de equilíbrio dinâmico (Fig. 2a e 2c), podendo se dar em solução ou estado sólido. Clatrandos, no entanto, não são combinações feitas em solução e os processos de inclusão podem ser não-estequiométricos, dando-se sobre regimes cinéticos e/ou termodinâmicos (cristalização é um exemplo) (Fig. 2b). Essas definições são em alguns casos oblíquas, mas se aplicam para a identificação da extensa maioria de propostas supramoleculares (Fig. 3). Acrescenta-se a essas definições os sistemas fora-do-equilíbrio que se organizam em condições de fluxo e/ou dissipação de energia (*fuel-driven self-assembly process*), sistemas primeiramente propostos por Alan Turing (BOEKHOVEN *et al.*, 2015).



Figura 2 – Diferença entre um *Cavitando* (cavitato) e um *Clatrando* (clatrato).



Legenda: (a) síntese e conversão de um cavitando em cavitato através da inclusão de um hóspede na cavidade da supermolécula hospedeira; (b) inclusão de moléculas-hóspedes em cavidades/interstícios formados entre as moléculas hospedeiras na rede resultante na conversão de um clatrando em clatrato; (c) síntese e automontagem de um agregado supramolecular que não corresponde à descrição clássica do hóspede-hospedeiro – sistemas de refinado desenho molecular. Fonte: elaborada pelos autores. Fonte: elaborada pelos autores, 2022.

Portanto, a QS é uma ferramenta chave para o desenvolvimento de sistemas pertencentes às áreas do conhecimento em Tecnologia Química: *Nanoquímica, Engenharia de Cristais e Materiais Moleculares*. O diferencial dessa área científica é a direta correlação entre

estrutura-propriedade com os diferentes modos de interação não covalente que se estabelecem entre as unidades estruturais dentro do material.

Dois livros, particularmente, são dignos de nota e representam bem seu desenvolvimento: Lehn (1995) e Steed, Willian e Atwood (2022). Quanto aos paradigmas de investigação, a QS se encaminha cada vez mais para abordagens que buscam o entendimento, em nível molecular e atômico, dos fatores estereoeletrônicos, topológicos e dos gatilhos físico-químicos que definirão as interações não-covalentes durante a formação do material molecular. Pesquisas que se tornam possíveis pela concomitante evolução de técnicas analíticas instrumentais.

Algumas linhas de pesquisa facilmente encontradas e com massiva produção de estudos, são: sistemas liotróficos, “autoprocessos” como auto-organização seletiva e auto associação (*self-sorting* e *self-assembly*), sistemas hospede-hospedeiro (*Guest-Host*), macrociclos (catenanos, rotaxanas, ciclodextrinas, cucurbiturilas etc), gelificação e engenharia de cristais, cristais líquidos, fotoquímica, polímeros de coordenação orgânico-inorgânicos (*MOFs*), moldes estruturais sólidos (topoquímica), mecanoquímica e topologia e sistemas fora-do-equilíbrio (STEED; ATWOOD, 2022).

MATERIAIS MOLECULARES

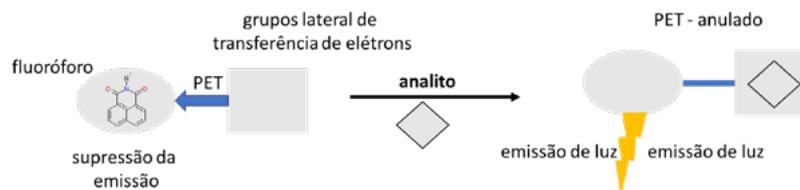
Notadamente, os primeiros estudos e investigações do que atualmente se ordena o escopo disciplinar da QS remete ao final do século XIX: ciclodextrina, um composto de amplo uso em produtos industriais, já era utilizada em processos de inclusão (STEED; ATWOOD, 2022). No decorrer histórico, estudos com misturas sólidas de hidratos e sólidos moleculares, como o encontrado para cristais de hidroquinona, já evidenciavam o nascimento de um novo modo de interpretar os objetos moleculares em termos de arranjos não-covalentes.

Considerando-se a química molecular em seu sentido mais simples, um evento de ligação ou complexação, deve-se *a priori* definir a função de cada componente, assim como prever interações que podem ocorrer um com o outro. Neste contexto, interações intermoleculares advindas das funcionalidades químicas, polaridades e íons presentes na estrutura são a principal análise a ser considerada na construção ou desenho desses materiais visando-se alcançar a propriedade supramolecular. Como interações intermoleculares: ligação hidrogênio (talvez a principal), van-der-Waals, dipolo-dipolo, cátion-dipolo, ânion-pi, e força hidrofóbica são comumente descritas e levadas em conta para a obtenção das propriedades. Portanto, tomando um sistema hóspede-hospedeiro, o hóspede, que seja uma enzima, pode conter unidades com características de ácido-base de Lewis, próton doadores/receptores, compostos aromáticos para interação-pi, etc. O hóspede, por sua vez, é uma estrutura complementar, de encaixe, e pode ser um cátion monoatômico, um ânion inorgânico simples, um par de íons ou uma molécula mais sofisticada, como um hormônio, feromônio ou neurotransmissor (CRAM, 1986). Um cenário que traz à tona uma tríade importante para a química supramolecular: complementaridade, reconhecimento e coordenação. Ideias, de fato, postuladas muito anteriormente por Emil Fisher, Paul Erhlich, e Alfred Werner.

Uma boa representação do desenho estratégico para se obter um material molecular é o que se faz para obter sistemas de fotoquímica supramolecular (Fig. 3). Ilustra-se uma supermolécula baseada em imida aromática, uma classe que é considerada um *Synthon* supramolecular, e os demais componentes que atuarão para se obter certa propriedade. Conhecendo-se propriedades fundamentais de cada uma das partes, espera-se que a combinação atinja a função desejada, no caso, sensores ópticos.



Figura 3 – Imidas 1,8-naftálicas como unidades supramoleculares para gerar supermoléculas. Modelo de funcionamento de um evento com base em fotoquímica supramolecular de sensoriamento.



Fonte: elaborada pelos autores, 2022.

Outra abordagem fundamental é o modo de empacotamento no estado sólido de moléculas, que tem sido analisado segundo a ideia de otimização geométrica, diminuindo ao máximo o espaço intermolecular (abordagem de A. I. Kitaigorodskii – sem direcionalidade) e, contrariamente, sobre uma perspectiva da química supramolecular que parte da hipótese de um direcionamento estabelecido através dos grupos funcionais que atuam como unidades de ligação (*Synthons* supramoleculares) (GIRI *et al.*, 2015). Em se tratando do estado líquido, pensa-se em interações de curto e médio alcance que podem definir propriedades bem-diferenciadas dentro e ao longo do volume ou rede molecular.

O entendimento do papel das interações intermoleculares para a formação do sólido, amorfo ou cristalino, tem sido foco de ampla investigação para a área de engenharia de cristais, em que um sólido molecular é visto como uma legítima entidade supramolecular. Pelas diferentes formas e possibilidades de interação (intra e inter), durante o evento de nucleação e crescimento, formam-se polimorfos cristalinos, como também amorfos. No caso dos líquidos, a engenharia molecular permite a confecção de materiais fascinantes, como são os líquidos porosos, algo que chega ser fora de um certo senso-comum. Sistemas dessa natureza emergem como fortes candidatos para aprisionamento de gases (CO_2 , CH_4 e outros) e soluções estáveis para o armazenamento de fármacos e crescimento controlado de cristais (DESIJARU; VITTAL; RAMANAN, 2011).

GÉIS SUPRAMOLECULARES

Géis supramoleculares são sistemas metaestáveis e geralmente de natureza viscoelástica, em que uma pequena quantidade de uma rede sólida tridimensional é capaz de imobilizar o fluxo mássico de uma quantidade maior de fase líquida. Atualmente, muitos géis comerciais empregam uma rede polimérica sólida, porém há um grande aumento no interesse de se empregar blocos de construção de baixo peso molecular, conhecidos como *low weight molecular gelators* (LWMG). Nesse tipo de sistema, a fase sólida constitui-se geralmente em uma estrutura fibrilar (ou fibrila), que forma uma rede estendida por todo o volume do líquido. Essas fibras são formadas pela automontagem dos blocos de construção moleculares por interações não covalentes complementares, como ligações de hidrogênio, interações π , compostos de coordenação metal-ligante, forças de van der Waals, efeitos hidrofóbicos, entre outros, de uma maneira quase unidimensional, ao mesmo tempo em que se formam junções ou nós que permitem a distribuição volumétrica e que são responsáveis pelo grau de rigidez do material. Tal natureza permite a reversibilidade para a fase sol e a automontagem em estruturas de ordem/hierarquia superior, que podem ser moldadas de forma racional. Ao controlar a organização dessas estruturas moleculares, é possível obter propriedades físico-químicas desejadas a serem expressas em nível macroscópico.

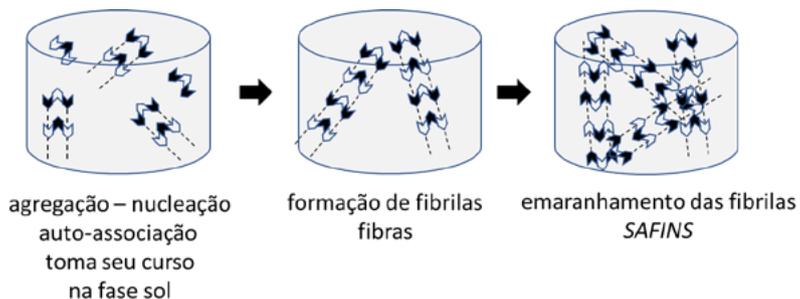
Os géis podem ser classificados como organogéis (solvente orgânico) ou hidrogéis (meio aquoso) (HIRST *et al.*, 2008). De maneira geral, formam-se pela dissolução de um sólido em um solvente (0,05 – supergelificante - a 2%, massa/volume) que efetivamente favorece interações de estabilização mútuas entre os blocos de construção e o solvente (HIRST *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2021; BACANI *et al.*, 2019).

Géis supramoleculares possuem certas características de líquidos e sólidos, tais como reversibilidade térmica, resposta a estímulos,

difusão, e ampla ajustabilidade (CAO *et al.*, 2021). Quando as interações intermoleculares do agente gelificante e das moléculas do solvente estão balanceadas, o gel é obtido. Caso contrário, o processo resultará em precipitação, dissolução ou até mesmo cristalização. As interações reversíveis não-covalentes fazem com que os sistemas de gel possam responder a estímulos externos, como luz, calor, som, força mecânica e espécies químicas ou biológicas (CAO *et al.*, 2021; BACANI *et al.*, 2019).

Géis preparados de LWMGs seguem rigorosamente os conceitos da QS: uma estrutura carregada de grupos funcionais e com aspectos topológicos que permitem um processo de automontagem hierárquica de fibrilas guiadas pelas forças intermoleculares e pelas interações mútuas com o solvente, levando à uma estrutura sólida dentro do líquido (BACANI *et al.*, 2019). As fibrilas unidimensionais se emaranharam para as redes fibrilares automontadas 3D, conhecidas como SAFINs – *Self-Assembled Fibrillar Networks*. Essas redes fibrilares podem ser divididas em três estruturas similares ao que é classificado para as proteínas: estrutura primária, secundária e terciária (Fig. 6) (BACANI *et al.*, 2019; ABREU, 2012; SANGEETHA *et al.*, 2005).

Figura 4 - Processo de automontagem de géis supramoleculares semelhante à classificação de formação de proteínas (LWMGs).



Fonte: elaborada pelos autores, 2022.

A aplicação de géis supramoleculares é bastante vasta, com inúmeros exemplos que vão desde a recuperação do petróleo em

derramamentos, andaimes de nanofibras peptídicas de automontagem desenvolvidas para reparo cerebral e regeneração do trato óptico, criação de materiais inorgânicos nanoestruturados, dispositivos moleculares, hidrogéis funcionais com pequenas moléculas nas quais a automontagem e a gelificação possam ser controladas enzimaticamente, veículo de liberação controlada de fármacos, célula solar sensibilizada por corante, entre outras. A tamanha versatilidade desses compostos se dá pela sua termorreversibilidade em algumas de suas propriedades, além de habilidade de enrijecimento de diferentes meios, fazendo com que sejam aptos a formarem géis em determinados solventes, aprisionando os outros componentes presentes no meio em suas redes fibrilares, formadas no processo de gelificação (ABREU *et al.*, 2008; HIRST *et al.*, 2008).

A seguir é feita uma menção importante sobre a diferença entre hidrogéis e organogéis:

Hidrogéis: em sua grande maioria, têm como componente sólido polímeros de diferentes categorias. A formação do gel em água pode ocorrer através de reticulação química e/ou física das cadeias poliméricas. Se a força motriz para o processo de gelificação envolve somente interações não-covalentes (físicas), os hidrogéis são termorreversíveis: polímeros baseados em poliacrílicos ou polimetacrílicos representam bem essa propriedade. Géis químicos, baseados em ligações covalentes, são de modo geral irreversíveis, como no caso da borracha (intercruzada por vulcanização). Ainda há a categoria de géis químicos poliméricos reversíveis, conhecidos como géis de ligação transiente (WEISS *et al.*, 2006; ABREU, 2012).

Organogéis: obtidos em diversos solventes orgânicos em que forças intermoleculares de ligação hidrogênio e eletrostáticas são muito importantes. LWMGs (ou LMOGs - *low-mass organic gelators*), massa molecular menor do que 2000 Da, são muito eficientes para a gelificação de solventes orgânicos. Esses géis são geralmente preparados a partir do aquecimento de um gelificante para sua dissolução em um líquido



orgânico, obtendo-se uma solução supersaturada (um sol fora-do-equilíbrio) e resfria-se abaixo de uma temperatura de transição de gelificação característica, T_g , que depende da concentração do gelificante, propriedades do líquido e, em alguns casos, até do protocolo para o resfriamento da solução (sonicação, taxa de resfriamento, agitação etc). Pela natureza das interações não-covalentes, os organogéis, em sua grande maioria, são termorreversíveis (WEISS *et al.*, 2006; ABREU, 2012).

SÓLIDOS SUPRAMOLECULARES

Materiais moleculares sólidos têm grande importância para a QS. Os primeiros sólidos considerados moleculares foram os clatratos. Clatrato, do grego *khlaton*, que significa barreira, é um composto de inclusão, no qual um dos componentes possui uma estrutura cristalina contendo cavidades ou canais nos quais átomos ou moléculas de tamanho apropriado do outro componente estão presos, originando um agregado molecular (CHATTI *et al.*, 2005).

Embora muitas vezes envolva interações fracas e, portanto, baixas constantes de associação, a inclusão de hóspedes moleculares em estado sólido tem muitas aplicações importantes, como a separação de misturas de compostos e enantiômeros intimamente relacionados, armazenamento de gases e substâncias tóxicas, estabilização de compostos reativos, liberação lenta de drogas sob condições fisiológicas e controle de vias de reação por inclusão dentro de vasos ou canais de reação topoquímica (STEED; ATWOOD, 2009).

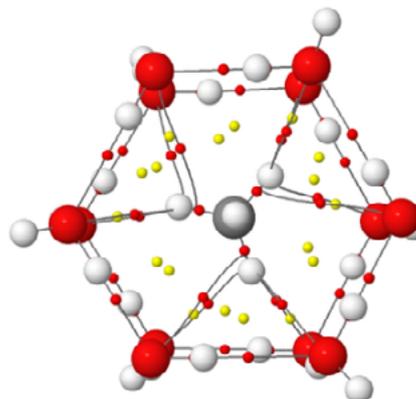
A formação dos clatratos ocorre tanto em solução quanto no estado sólido. Em ambos os casos, o retículo cristalino é mantido através de interações não-covalentes como ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, de van der Waals e iônicas. A molécula hospedada

costuma ser um composto apolar, que assim não deforma a cavidade e mantém a estabilidade do sistema (MONDAL; GIRI; CHATARRAJ, 2013).

Quando a molécula hospedeira é água, no estado sólido, os clatratos são denominados hidratos de clatrato. A molécula hóspede fica presa dentro da água congelada por meio de ligações de hidrogênio e orientações de dipolo. Os hidratos de clatrato são co-cristais e, portanto, são distintos do gelo, que é feito de água pura e, portanto, apresentam, na maioria das vezes, propriedades físicas diferentes do gelo, como o ponto de fusão (STEED; ATWOOD, 2009).

Os hidratos de clatratos possuem uma relevância ambiental por suas propriedades únicas de armazenamento espontâneo de moléculas livres contidas no meio, tipicamente hidrocarbonetos de baixo peso molecular, dióxido de carbono, gases nobres e compostos fluorados, formando compostos sólidos estáveis a determinadas condições termodinâmicas (FOLLMANN, 2015) (Fig.5).

Figura 5 - Representação de um hidrato de metano.



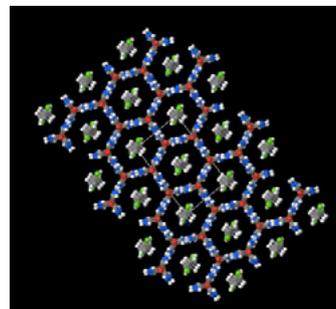
Fonte: Wikand, 2022b. Disponível sob licença CC BY-SA 4.0.

Entre as aplicações dos hidratos de clatrato, podemos citar os processos de separação, como o fracionamento gás-líquido, separação

de gases, armazenamento e transporte de gás natural e armazenamento a frio em sistemas de refrigeração. Uma das aplicações mais promissoras é no armazenamento de hidrogênio (GUPTA *et al.*, 2021).

Outro tipo de clatrato de grande importância são os formados por ureia e tioureia. Ambos formam, em estado sólido, clatratos com hidrocarbonetos de cadeia longa, como n-alcenos e seus derivados. A ureia é capaz de atuar como molécula hospedeira em virtude de fortes interações intermoleculares de ligação de hidrogênio entre os prótons ácidos dos grupos NH_2 e os átomos de oxigênio ou enxofre de moléculas adjacentes. Os clatratos do canal de ureia e tioureia são materiais verdadeiramente porosos, no sentido de que os hóspedes podem ser trocados por outras espécies no estado sólido sem o colapso da estrutura de ureia. Essa porosidade pode ser demonstrada em tempo real observando o deslocamento de um hóspede por outro (Fig.6) (BARBOUR, 2006). Outros exemplos de moléculas hospedeiras para formação de clatratos de relevante importância são a hidroquinona, fenóis, dianina e o ácido trimésico.

Figura 6 – Estrutura do clatrato de ureia com 1,6-diclorohexano.



Legenda: As moléculas de ureia estão ligadas por ligações de hidrogênio que deixam canais hexagonais que “prendem” as moléculas de 1,6-diclorohexano.

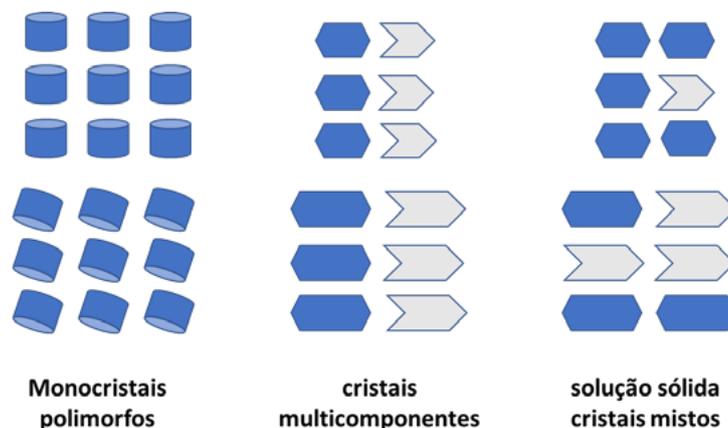
Fonte: Wikand, 2022b. Disponível sob licença CC BY-AS 3.0

Sistemas baseados em clatratos são, por excelência, não-estequiométricos, tendo variações composicionais que variam conforme os fatores externos e são sensíveis à intempéries e condições físico-químicas. De certa forma, podem ser classificados como co-cristais não estequiométricos. Em contrapartida, existem os co-cristais estequiométricos, em que componentes complementares são misturados para a formação da fase sólida, tanto para sistemas cristalinos, amorfos e géis. Tais combinações, também denominadas como sistemas multicomponentes estequiométricos, encontram enorme importância para a área farmacêutica em que co-cristais podem levar a melhorias de estabilidade e propriedades de fármacos. Além disso, favorecem a criação de sistemas fora do equilíbrio, de característica dinâmica ou transiente, em que taxas de concentração permitem combinações específicas dentro de variações temporais que se baseiam em constantes de associação (AMABILINO; SMITH; STEED, 2017).

Sistemas multicomponentes são excelentes para se investigar a influência de elementos estereoelétricos para os processos de empacotamento. Estudos dessa natureza procuram responder se a mistura sólida irá se mesclar, formar estrutura epitaxial ou segregar seus componentes. Informações que são cruciais em termos de blends, para a formação de filmes estruturados e materiais moleculares compósitos em que a performance depende das interações entre o conjunto de componentes. Não por acaso, géis são um bom meio para a evolução desse tipo de investigação (AMABILINO; SMITH; STEED, 2017). A Fig. 7 ilustra os diferentes sólidos moleculares que usualmente podem ser obtidos.



Figura 7 – Exemplo de relação estrutural e variabilidade possível para cristais de componente único (polimorfismo), cristal multicomponente (variações discretas) e soluções sólidas cristalinas/cristais mistos (variação contínua).



Fonte: elaborada pelos autores, 2022.

Atualmente, talvez uma das mais chamativas soluções sólidas são as de polímeros de coordenação. A coordenação uni, bi ou tridimensional tem sido um objeto recompensador de estudo para a engenharia de cristais. Em muitos casos, a robustez da coordenação permite a obtenção de arquiteturas porosas, que são denominadas como polímeros de coordenação (PC) e estruturas orgânicas metálicas (MOFs). Basicamente, centros de íons metálicos servem com centros de ligação para os ligantes orgânicos, que se coordenam a outros metais, crescendo a rede inorgânica. A série dos metais de transição (Ni, Zn, Co, Cd, etc) são os mais cotados para a confecção desses materiais e ligantes com grupos piridina e carboxila são os mais requisitados para uma boa conectividade. Pré-requisitos, como a geometria de coordenação do íon metálico, temperatura e valência (que podem alterar a coordenação), tamanho do ligante e polarizabilidade do ligante são fundamentos para a confecção desses materiais. Esses sólidos têm apresentado alta estabilidade térmica, às vezes flexibilidade, e são

muito visados em aplicações de armazenamento e separação de gases. Ainda, são materiais que podem formar sólidos condutores (LUSI, 2018) e de propriedade reativa, desde que a alta densidade de poros e, portanto, a área superficial, favoreça eventos de transformação catalítica. Sistemas não-estequiométricos são possíveis pela combinação entre íons metálicos como, por exemplo, Cd, Ni e Zn e o ligante 4,´4-bi-piridina, formando-se soluções sólidas com diferentes propriedades. MOFs ainda são um desafio do ponto de vista sintético, dependendo do tipo de estrutura que se quer construir. Portanto, é um campo instigante da QS e de materiais moleculares para novas tecnologias.

CONCLUSÃO

No geral, sólidos multicomponentes e géis supramoleculares são promissores para a evolução de materiais baseados em moléculas e que certamente permitirão obter novas tecnologias e ampliar os entendimentos sobre os modos de interação intermoleculares e as propriedades alcançadas, principalmente, quando entendidos sob os preceitos da química supramolecular.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos os integrantes do NEP e aos colaboradores de nossa atual investigação. À FAPESP pelo financiamento do projeto “Géis nanoestruturados e sistemas supramoleculares multicomponentes”, nº 2021/01509-0. Às Pró-Reitorias de Pesquisa e de Graduação da Universidade de São Paulo pela bolsa PUB de Iniciação Científica do aluno João Paulo Silva Spechotto, e bolsa de Pós-Doutorado, PI-PAE, do Doutor Rafael Garcia Candido.

REFERÊNCIAS

ABREU, Marlon de Freitas. **Géis supramoleculares: aspectos químicos e físicos de redes nanofibrilares constituídas por agentes gelificantes baseados em glicosídeos**. 2012. 257 f. Tese (Doutorado)–Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

ABREU, Marlon F *et al.* Géis supramoleculares baseados na automontagem de moléculas orgânicas de baixo peso molecular com o esqueleto 4,6-O-benzilideno-a -glicopiranosídico. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

AMABILINO, David B., SMITH, David K., STEED, Jonathan W. Supramolecular materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 9, p. 2404-2420, abr. 2017. RSC. <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>

BACANI, Rebeca *et al.* Supramolecular Gels. *In*: BACANI, Rebeca; TRINDADE, Fabiane; POLITI, Mario Jose; TRIBONI, Eduardo Rezende. **Nano Design for Smart Gels**. Amsterdã: Elsevier, 2019. Cap. 3. p. 35-70.

BARBOUR, Leonard. J. Crystal porosity and the burden of proof. **Chemical Communications**, v. 11, p. 1163–1168, Fev. 2006. RSC. <https://doi.org/10.1039/B515612M>

BOEKHOVEN, Job *et al.* Transient assembly of active materials fueled by a chemical reaction. **Science**, v. 349, n. 6252, p. 1075-1079, set. 2015. Science <https://doi.org/10.1126/science.aac6103>

BRUNS, Carson J., STODDART, J Fraser. **The nature of the mechanical bond: from molecules to machines**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2016.

CAO, Xinhua; GAO, Aiping; HOU, Ji-Ting; YI, Tao. Fluorescent supramolecular self-assembly gels and their application as sensors: a review. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 434, p. 1-34, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213792>

CHATTI, Imen *et al.* Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest. **Energy, Conversion & Management**, v. 46, p. 1333-1343, jun. 2005. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.06.032>

CRAM, Donald J., Preorganisation – from solvents to spherands. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 25, n. 12, p. 1039–1134, dez. 1986. Wiley. <https://doi.org/10.1002/anie.198610393>

DESIRAJU, Gautam R., Vittal, Jagadese J., Ramanan, Arunachalam. **Crystal engineering: a textbook**. 1. ed. Cingapura: World Scientific, 2011.

FOLLMANN, Patrícia. **Estudo teórico da interação “host-guest” em modelos de clatratos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/169343>

GIRI, N *et al.* Liquids with permanent porosity. **Nature**, v. 527, n. 7577, p. 216-220, nov. 2015. Nature. <https://doi.org/10.1038/nature16072>

GUPTA, Anshul *et al.* Hydrogen Clathrates: Next generation hydrogen storage materials. **Energy Storage Materials**, v. 41, p. 69-107, out. 2021. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.044>

HIRST, Andrew R *et al.* High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: from regenerative medicine to electronic devices. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 47, n. 42, p. 8002-8018, 6 out. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200800022>

INFOESCOLA, 2010. Disponível em: <https://www.infoescola.com/bioquimica/ciclodextrinas/>. Acesso em 19 abr. 2022.

LEHN, Jean-Marie. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture).

Angewandte Chemie International Edition in English, v. 27, n. 1, p. 89-112, jan. 1988. Wiley. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>

LI, Liangchun *et al.* Anions-responsive supramolecular gels: a review. **Materials & Design**, [S.L.], v. 205, p. 1-20, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109759>.

LIU, Huibiao *et al.* Aggregate nanostructures of organic molecular materials. **Accounts of chemical research**, v. 43, n. 12, p. 1496-1508, out. 2010. ACS Publications <https://doi.org/10.1021/ar100084y>

LUSI, Matteo. Engineering crystal properties through solid solutions. **Crystal Growth & Design**, v. 18, n. 6, p. 3704-3712, abr. 2018. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01643>

MONDAL, Sukanta, GIRI, Ssantanab, CHATTARAJ, Pratim K. Possibility of having HF-dopped hydrogen hydrates. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 22, p. 11625-11634, mai. 2013. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/jp401342r>

SANGEETHA, Neralagatta M.; MAITRA, Uday. Supramolecular gels: functions and uses. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 34, n. 10, p. 821-836, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b417081b>

STEED, Jonathan W. Supramolecular gel chemistry: developments over the last decade. **Chemical Communications**, v. 47, n. 5, p. 1379-1383, 2011. RSC. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc03293j>.

STEED, Jonathan W., ATWOOD, Jerry L. **Supramolecular Chemistry**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.

WEISS, Richard G.; TERECH, Pierre (ed.). **Molecular Gels**: materials with self-assembled fibrillar networks. Dordrecht: Springer, 2006. 978 p.

WIKAND, 2022a. Disponível em: https://www.wikiwand.com/pt/An%C3%A9is_moleculares_borromeanos. Acesso em 19 abr. 2022.

WIKAND, 2022b. Disponível em: <https://www.wikiwand.com/es/Clatrato>. Acesso em 20 mar. 2022.

14

João Vitor Paulin
Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Conhecendo a melanina:
um pigmento natural
do passado para o futuro



Resumo: Melanina é uma classe de pigmentos encontrados por toda a natureza, desde simples organismos (como vírus e bactérias), plantas e até em humanos. É um dos poucos materiais que tem fascinado cientistas de diversas áreas devido a sua relação com doenças neurológicas e de pele. Além disto, nas últimas décadas, dispositivos biocompatíveis e biodegradáveis para eletrônica orgânica e bioeletrônica também têm recebido grande destaque. Neste capítulo, descreveremos as principais propriedades físico-químicas destes materiais, bem como algumas de suas aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Melanina; propriedades físico-químicas; aplicações tecnológicas.

O QUE É MELANINA?

Melanina é uma classe de biopigmentos encontrados por toda fauna e flora (Fig. 1). Além disso, este pigmento não é recente em nossa escala evolutiva. Vários estudos mostram que as organelas responsáveis pela produção da melanina, os melanossomos, estão presentes em fósseis desde o final da Era Jurássica, i.e., 145-161 milhões de anos atrás (LI *et al.*, 2010; LINDGREN *et al.*, 2019; MANNING *et al.*, 2019). O melanossomo também foi observado em um fóssil datado de 110 milhões de anos de um pterodátilo *Tupandactylus imperator* na região do Ceará (PINHEIRO *et al.*, 2019).

Figura 1 – Exemplos de onde as melaninas estão presentes.



Fungos
(*Coprinus comatus*)

Onça

Arara

Cérebro humano

Olhos

Fonte: Imagens reproduzidas por Pixabay, 2017-2019.

O termo “melanina” (do grego antigo $\mu\epsilon\lambda\alpha\zeta$ cuja tradução é “preto” (BLOIS, 1978)) foi utilizado pela primeira vez em 1840 por Berzelius, um químico sueco, para se referir aos pigmentos presentes em animais de coloração escura (PROTA, 1992; D’ISCHIA *et al.*, 2013), e desde então é comumente utilizado para descrever todo tipo de pigmento natural variando entre preto a marrom e vermelho escuro a amarelo, sem ter necessariamente uma relação clara com as suas características químicas ou biológicas (D’ISCHIA *et al.*, 2013).

No corpo humano, a melanina está presente por todas as partes e apresenta importantes funções como supressão de radicais livres, fotoproteção, pigmentação, termorregulação e transmissão de sinais neurais (DUBEY; ROULIN, 2014; PAULIN, 2021; PAULIN; GRAEFF, 2021).

Estamos tão familiarizados com sua coloração que a sua ausência é facilmente identificável como albinismo. Além disso, a melanina parece estar relacionada ao melanoma, um tipo de câncer de pele com grandes chances de progredir para metástase, bem como com alguns tipos de distúrbios neurológicos como Parkinson e Alzheimer. Neste último caso, a interação da melanina com íons metálicos presentes no sistema nervoso central e nas glândulas suprarrenais parece diminuir o estresse oxidativo do meio, limitando, como consequência, a degeneração dos neurônios (ZECCA *et al.*, 1996).

QUAIS AS FORMAS DE OBTENÇÃO E DESIGN DAS MELANINAS?

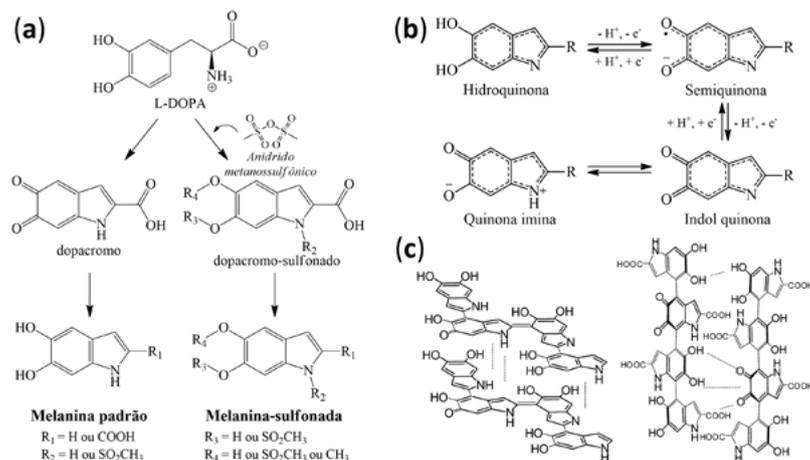
O processo sintético da melanina em meio biológico ocorre de maneira generalizada em todos os organismos a partir de precursores de tirosina (PAULIN; GRAEFF, 2021). Nos seres humanos, acredita-se que este processo segue a oxidação da tirosina pela enzima tirosinase na presença de oxigênio gerando 3,4-dihidroxi-L-fenilalanina (L-DOPA) que por sua vez também se oxida. Na ausência da cisteína, a L-DOPA sofre ciclização e um rearranjo eletrônico que dá origem ao dopacromo (Fig. 2a). Este lentamente se decompõe formando 5,6-dihidroindol (DHI; $R_1 = H$ na Fig. 2) e ácido 5,6-dihidroindol-2-carboxílico (DHICA; $R_1 = COOH$ na Fig. 2) em diferentes estados de oxidação (Fig. 2b). Por fim, todos estes diferentes monômeros se polimerizam para formação da melanina. Além disso, devido a presença da enzima tirosinase no meio reacional *in vivo*, alta concentração de estruturas carboxiladas (DHICA e seus derivados) são obtidas (PAULIN; GRAEFF, 2021).

Em decorrência da insolubilidade das melaninas naturais e da dificuldade de sua extração (PAULIN; GRAEFF, 2021), várias estratégias foram propostas visando a produção da melanina *in vitro*.

Tradicionalmente, é obtida a partir da auto-oxidação da L-DOPA em solução aquosa alcalina com o borbulhamento de oxigênio molecular (D'ISCHIA *et al.*, 2013) e segue um mecanismo semelhante ao processo *in vivo* (Fig. 2a). Neste caso, as melaninas apresentam diferentes proporções DHICA/DHI e também são insolúveis, porém com maior grau de pureza. Aumentando a pressão com gás de oxigênio na qual a síntese é realizada, sem variar as demais condições sintéticas, resulta em um material com maior proporção de monômeros DHICA e solubilidade em água (BRONZE-UHLE *et al.*, 2016). Isto mostra que as condições na qual a síntese ocorre são de extrema importância, uma vez que pequenas modificações na reação podem afetar a estrutura química da melanina e conseqüentemente as propriedades do material.

Outra forma de obtenção de melanina é a utilização de solventes orgânicos como dimetilsulfóxido (DMSO) ao invés de um meio aquoso (DA SILVA *et al.*, 2004; DEZIDÉRIO *et al.*, 2004; PIACENTI-SILVA *et al.*, 2014a; PAULIN *et al.*, 2018; BREGADIOLLI *et al.*, 2021). Neste caso, o meio sintético é responsável tanto pela oxidação da L-DOPA (para formação dos monômeros DHI e DHICA) quanto do DMSO. A oxidação do DMSO resulta na formação do anidrido metanossulfônico que funcionaliza as estruturas básicas da melanina com grupos sulfonados $-SO_2CH_3$ (Fig. 2a) (BRONZE-UHLE *et al.*, 2013). Este material apresenta solubilidade em DMSO, *N,N*-dimetilformamida e *N*-metil-2-pirrolidona e diferentes concentrações DHICA/DHI. Além disto, testes *in vitro* de biocompatibilidade mostraram que a presença do grupo sulfonado melanina não impede a adesão e proliferação de células de fibroblastos gengivais humanos e também mostrou uma maior viabilidade celular quando comparada à melanina padrão, isto é, não-sulfonada (PIACENTI-SILVA *et al.*, 2016).

Figura 2 – Processo sintético e características estruturais.



Legenda: (a) Proposta simplificada para a síntese de melanina padrão e melanina sulfonada; (b) Monômeros básicos formadores da melanina padrão; (c) Representação das estruturas de melaninas baseadas em monômeros de DHI (esquerda) e DHICA (direita).
 Fonte: Reproduzido com permissão de (D'ISCHIA *et al.*, 2014).

POR QUE AS MELANINAS SÃO INTERESSANTES?

Além das diversas características biológicas apresentadas acima, as melaninas apresentam algumas características que são bastante intrigantes do ponto de vista da química, física e engenharia.

A primeira delas está relacionada a sua estrutura. Diferentemente dos mais variados pigmentos naturais que apresentam uma estrutura única e definida, a melanina é descrita atualmente seguindo o modelo de Desordem Estrutural (PAULIN; GRAEFF, 2021). Neste modelo, ela é uma heteroestrutura composta por diversas unidades monoméricas em diferentes estados de oxidação (Fig. 2b) e ligados entre si em uma

forma de *folha* (Fig. 2c) de maneira similar ao grafeno. Além disto, estas folhas estariam empilhadas através de interações π - π e seriam de comprimentos diferentes.

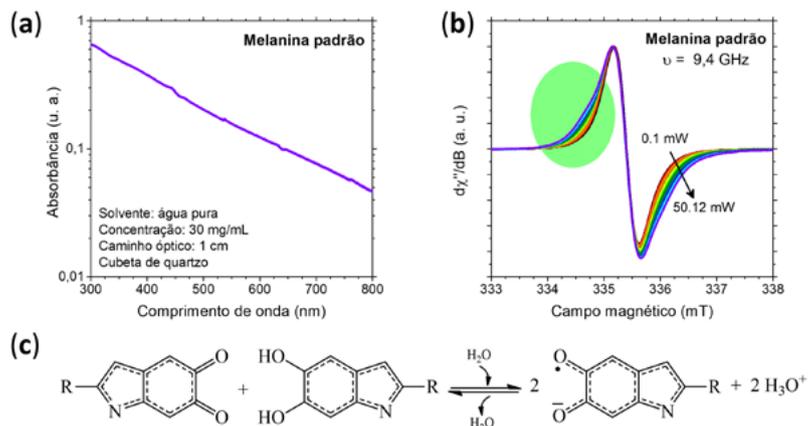
Esta desordem estrutural é capaz de explicar a larga banda de absorção das melaninas que aumenta de forma exponencial em direção a região do ultravioleta (Fig. 3a). De fato, esta propriedade considera que absorção óptica é a soma individual da absorção das suas diferentes unidades monoméricas (TRAN; POWELL; MEREDITH, 2006) e o comportamento exponencial em direção ao ultravioleta decorrente dos diferentes tamanhos das tais folhas (CHEN *et al.*, 2014). Outra característica óptica da melanina é sua capacidade de conseguir dissipar de maneira não radiativa (na forma de calor ou vibração) mais de 99,9 % da energia dos fótons absorvidos. Estas duas propriedades estão fortemente relacionadas a sua função de fotoproteção. Os grupos funcionais como amina/nitrogênio indólico, carboxílico, hidroxílico e semiquinona parecem ter forte influência nas propriedades ópticas das melaninas (CORANI *et al.*, 2014). Estes mesmos grupos também são responsáveis por propriedade de quelação de metais da melanina que, conforme mencionado anteriormente, está correlacionada a doenças neurológicas.

Outra característica bastante interessante é a presença de espécies paramagnéticas facilmente detectadas por experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Este é um tópico ainda em debate na literatura, porém acredita-se que o sinal paramagnético seja decorrente da combinação de radicais intrínsecos e extrínsecos (Fig. 3b). Os radicais intrínsecos, recentemente denominados radicais centrados em carbono (CCR, do inglês *carbon-centered radicals*) são formados durante o crescimento dos oligômeros e agregados da melanina; enquanto os radicais extrínsecos, denominados radicais livres de semiquinona (SFR, do inglês *semiquinone-free radicals*), são associados aos diferentes estados redox dos monômeros (PAULIN, 2021; PAULIN; GRAEFF, 2021). A concentração da espécie SFR está



relacionada ao equilíbrio de comproporcionamento (Fig. 3c), na qual a interação de monômeros oxidados e reduzidos na presença de água origina monômeros de semiquinona e prótons (na forma de H_3O^+). Trabalhos teóricos e experimentais indicam que os radicais intrínsecos podem ter sua origem em monômeros do tipo hidroquinona e de defeitos no nitrogênio neutros, enquanto que radicais extrínsecos a semiquinona e ao indol quinona carregado negativamente (CHIO; HYDE; SEALY, 1982; SARNA; SEALY, 1984; MOSTERT *et al.*, 2013, 2018; BATAGIN-NETO; BRONZE-UHLE; GRAEFF, 2015; PAULIN; BATAGIN-NETO; GRAEFF, 2019; PAULIN *et al.*, 2020, 2021).

Figura 3 – Exemplos de algumas características físico-químicas da melanina.



Legenda: (a) Espectro de absorção da melanina padrão em água em um gráfico log-linear; (b) Espectro de EPR em banda-X da melanina padrão em diferentes potências de micro-ondas; (c) Reação de equilíbrio de comproporcionamento. Fonte: Adaptado de BRONZE-UHLE *et al.*, 2016; PAULIN, BATAGIN-NETO, GRAEFF, 2019.

Uma das propriedades mais intrigantes da melanina que vem desafiando físicos e cientistas de materiais desde a década de 60 do século passado e ainda é questão de intenso debate está relacionada ao seu transporte de carga. No começo dos anos 1960 mostrou-se

que a deslocalização eletrônica de sua estrutura indólica poderia favorecer o transporte de elétrons em modo de semicondutor (LONGUET-HIGGINS, 1960; PULLMAN; PULLMAN, 1961). No entanto, foi só com dois trabalhos pioneiros de McGinness que o potencial eletrônico das melaninas começou a despertar grande interesse (MCGINNESS, 1972; MCGINNESS; CORRY; PROCTOR, 1974). McGinness e colaboradores, mostraram que uma amostra de melanina úmida entre dois eletrodos de ouro apresenta um comportamento de *switch* reversível, compatível com o de um semicondutor orgânico amorfo.

Entre os diversos trabalhos que se sucederam, um dos resultados mais importantes foi a caracterização do efeito da hidratação nas propriedades elétricas da melanina, uma vez que a condutividade elétrica varia de $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ quando a umidade muda de completamente seca para completamente hidratada (JASTRZEBSKA *et al.*, 1995). Além disso, um estudo de coulometria com controle de hidratação mostrou que, quando em estado úmido, seus portadores de carga eram 65% prótons e 35% elétrons (POWELL; ROSENBERG, 1970; GLASSER, 1975).

Outro trabalho bastante relevante foi publicado em 2006 e a natureza puramente eletrônica do transporte de carga da melanina começou a ser posta à prova. Os autores propuseram que o tipo de carga dominante na melanina era de prótons, que modulariam a densidade de elétrons presentes no sistema, semelhante ao efeito do pH na condutividade de polianilina (GONÇALVES; FILHO; GRAEFF, 2006). Este modelo foi, alguns anos mais tarde, aprimorado por Mostert *et al.* que propuseram que as propriedades eletrônicas da melanina não eram de origem semicondutora, mas sim que a adsorção de água daria origem a íons (prótons, H^+) e elétrons (semiquinonas), seguindo o modelo de comproporcionamento (Fig. 3c), de maneira similar ao efeito do pH nas propriedades paramagnéticas da melanina (MOSTERT *et al.*, 2012a, 2012b). Baseado neste modelo, a melanina foi considerada um sistema de condutividade mista iônica-eletrônica, seguindo o fenômeno de

autodopagem química induzida por água. Diversos experimentos posteriores fortaleceram este ponto de vista para as propriedades elétricas da melanina (PAULIN; GRAEFF, 2021). No entanto, este não é o fim da linha.

Recentemente, o mesmo grupo de pesquisa questionou o modelo de condutividade mista. Através de medidas de ressonância paramagnética eletrônica induzida por luz e espectroscopia de impedância e dielétrica, sugeriu-se que a melanina possa ser um condutor exclusivamente iônico/protônico, isto é, sem componente eletrônica (MOSTERT *et al.*, 2018; SHELIAKINA; MOSTERT; MEREDITH, 2018a). Porém, outro grupo de pesquisa, liderado pela Professora Santato, revisitou o modelo clássico de semicondutividade e forneceu uma nova perspectiva para transporte protônico em biomateriais. Neste caso, o tipo de portador de carga não é determinado pelas propriedades semicondutoras, mas sim por seus sistemas estendidos de bandas de energia (REALI *et al.*, 2020; REALI; SAINI; SANTATO, 2021). Neste novo modelo de semicondutividade, a melanina teria ambos os tipos de portadores de carga (iônico e eletrônico), mas que mudariam de uma condução predominantemente eletrônica para uma iônica/protônica, dependendo do grau de hidratação. Este novo modelo de condutividade poderia explicar tanto o comportamento de *switch* observado em amostras secas, quanto o comportamento iônico em amostras úmidas.

ONDE PODE SER UTILIZADA A MELANINA?

Tendo em vista as diversas propriedades descritas acima, a melanina como uma classe de materiais foi considerada para uma vasta gama de aplicações tecnológicas.

Em relação a aplicações biomédicas, a liberação controlada de partículas de melanina em ferimentos na pele mostrou-se capaz de



reduzir a inflamação do ferimento (DA SILVA *et al.*, 2017). Além disso, nanopartículas de melanina funcionalizada com poli(dopamina) ou ainda o recobrimento de matrizes cerâmicas com melanina relevou o potencial do material para entrega controlada de fármacos (ARAÚJO *et al.*, 2017; DE TRIZIO *et al.*, 2017). Em camundongos, também apresentou efeitos de proteção do fígado contra o estresse induzido pelo álcool (SONG *et al.*, 2016) ou ainda, em dietas ricas em gordura, prevenção e controle de hiperlipidemia (SHI *et al.*, 2018). Melanina tem sido apontada como um biomarcador para melanomas (JIMBOW *et al.*, 1984), e também como um agente terapêutico fototérmico capaz de matar células tumorais por hipertermia quando irradiado com radiação na região do infravermelho próximo (KIM *et al.*, 2017, 2018; JIANG *et al.*, 2019).

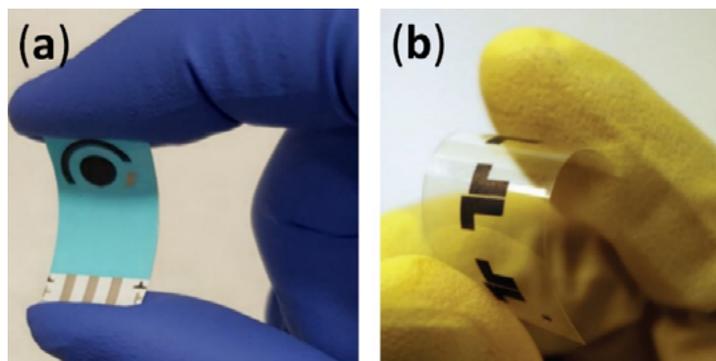
Os diferentes estados de oxidação da melanina permitem que ela seja capaz de se ligar a fármacos e metais. Esta característica possibilitou a sua utilização em terapia guiada por imagem (FAN *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015), agentes de contraste fotoacústico e de ressonância magnética (WANG *et al.*, 2018) e propriedades antibacterianas (BALL *et al.*, 2011). Esta mesma propriedade também pode ser utilizada para purificação de águas poluídas com corantes (PANZARASA *et al.*, 2018), metais pesados como urânio (TRIPATHI; MELO, 2016) ou fármacos como cloroquina (LINDROOS *et al.*, 2019). Devido às suas propriedades ópticas, também foi utilizada como agentes foto-estabilizadores de lã (LIANG *et al.*, 2019) e plásticos (WANG *et al.*, 2016). Além disso, também foi mostrado que ela é capaz de aumentar a proteção contra radiação ultravioleta e estabilidade térmica de polímeros (DI MAURO *et al.*, 2019).

Do mesmo modo, a melanina é amplamente utilizada na eletrônica orgânica. Nesta área, uma importante característica para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e bioeletrônicos dependem da deposição de finas camadas do material, geralmente na ordem de nanômetros. Devido à sua natureza insolúvel, houve grande esforço para obtenção de filmes com qualidade para desenvolvimento



de dispositivos nas últimas duas décadas (DA SILVA *et al.*, 2004; BORTHMA *et al.*, 2008; WÜNSCHE *et al.*, 2013; PEZZELLA *et al.*, 2015). O desenvolvimento de derivados solúveis de melanina possibilitou a produção de tais camadas utilizando técnicas simples como *spin-coating* e *drop-casting*, que podem ser utilizadas sem a necessidade de processamento com soluções alcalinas que alterariam ou degradariam a sua estrutura. Todo o desenvolvimento do processamento possibilitou a sua utilização em sensores de pH (Fig. 4a) (PIACENTI-SILVA *et al.*, 2014b; TEHRANI *et al.*, 2020; WHELAN *et al.*, 2022). A melanina também foi utilizada como eletrólito sólido em transistor eletroquímico orgânico capaz de transduzir corrente iônica em eletrônica (SHELIAKINA; MOSTERT; MEREDITH, 2018b), em baterias (KIM *et al.*, 2013, 2014), células solares sensibilizadas por corantes (LEE *et al.*, 2013; PAULIN, 2016; SILVA *et al.*, 2019), capacitores (ALBANO *et al.*, 2019) e supercapacitores (Fig. 4b) (KUMAR *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2019; PAULIN; FERNANDES; GRAEFF, 2021).

Figura 4 – Exemplo de dispositivos flexíveis desenvolvidos com melaninas sintéticas.



Legenda: (a) sensor de pH e (b) micro-supercapacitor à base de melanina. Fonte: (a) Reproduzido de (TEHRANI *et al.*, 2020) com permissão da IOP Publishing; (b) Reproduzido de (KUMAR *et al.*, 2016) com permissão da *The Royal Society of Chemistry*.

O QUE ESPERAR PARA O FUTURO?

O estudo da classe das melaninas vem despertando um interesse crescente quanto ao seu papel biológico assim como em aplicações na eletrônica e bioeletrônica. Apesar disso, há vários aspectos de sua estrutura e funcionalidade que ainda não são entendidos. Do ponto de vista das aplicações, um dos grandes desafios, que era a produção de filmes finos, parece estar resolvido. Apresentamos alguns exemplos envolvendo a combinação de solvente com a funcionalização deste material. No entanto, muitas questões ainda permanecem. Qual é a natureza do transporte de cargas: o transporte é iônico, eletrônico ou uma mistura dos dois? Seria possível dopar a melanina e aumentar sua condutividade? Qual a relação do sinal de ressonância paramagnética com o transporte de cargas? De todo modo, a melanina está encantando cada vez mais cientistas de todo o globo. Não há dúvida de que ela poderá ser o grande destaque da próxima geração de materiais para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos ambientalmente sustentáveis e também na medicina moderna.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos: 2013/07296-2, 2015/23000-1, 2020/15869-6), Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores também agradecem ao Prof. José H. D. da Silva (UNESP) por ter inspirado a elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ALBANO, L. G. S. *et al.* Ultraviolet-protective thin film based on PVA–melanin/rod-coated silver nanowires and its application as a transparent capacitor. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, p. 47805, 2019.

ARAÚJO, M. *et al.* Bioactivity, mechanical properties and drug delivery ability of bioactive glass-ceramic scaffolds coated with a natural-derived polymer. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 342–351, 2017.

BALL, V. *et al.* The reduction of Ag⁺ in metallic silver on pseudomelanin films allows for antibacterial activity but does not imply unpaired electrons. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 364, p. 359–365, 2011.

BATAGIN-NETO, A.; BRONZE-UHLE, E. S.; GRAEFF, C. F. de O. Electronic structure calculations of ESR parameters of melanin units. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 7264–7274, 2015.

BLOIS, M. S. The Melanins: Their Synthesis and Structure. *In*: SMITH, K. C. (Ed.). **Photochemical and Photobiological Reviews**. Boston, MA: Springer, 1978. p. 115–134.

BOTHMA, J. P. *et al.* Device-Quality Electrically Conducting Melanin Thin Films. **Advanced Materials**, v. 20, p. 3539–3542, 2008.

BREGADIOLLI, B. A. *et al.* A strategy towards melanin-based functional material: rGO and sulfonated melanin composites. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, p. 16991–17002, 2021.

BRONZE-UHLE, E. S. *et al.* Synthesis and characterization of melanin in DMSO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1047, p. 102–108, 2013.

BRONZE-UHLE, E. S. *et al.* Melanin synthesis under oxygen pressure. **Polymer International**, v. 65, p. 1339–1346, 2016.

CHEN, C.-T. *et al.* Excitonic effects from geometric order and disorder explain broadband optical absorption in eumelanin. **Nature Communications**, v. 5, p. 3859, 2014.

CHIO, S.; HYDE, J. S.; SEALY, R. C. Paramagnetism in Melanins: pH Dependence. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 215, n. 1, p. 100–106, 1982.

CORANI, A. *et al.* Superior Photoprotective Motifs and Mechanisms in Eumelanins Uncovered. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 11626–11635, 2014.

D'ISCHIA, M. *et al.* Melanins and melanogenesis: methods, standards, protocols. **Pigment Cell & Melanoma Research**, v. 26, p. 616–633, 2013.

D'ISCHIA, M. *et al.* Polydopamine and Eumelanin: From Structure – Property Relationships to a Unified Tailoring Strategy. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 3541–3550, 2014.

DA SILVA, L. P. *et al.* Eumelanin-releasing spongy-like hydrogels for skin re-epithelialization purposes. **Biomedical Materials (Bristol)**, v. 12, p. 025010, 2017.

DA SILVA, M. I. N. *et al.* Synthetic melanin thin films: Structural and electrical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 5803–5807, 2004.

DE TRIZIO, A. *et al.* Natural based eumelanin nanoparticles functionalization and preliminary evaluation as carrier for gentamicin. **Reactive and Functional Polymers**, v. 114, p. 38–48, 2017.

DEZIDÉRIO, S. N. *et al.* Thin films of synthetic melanin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338–340, p. 634–638, 2004.

DI MAURO, E. *et al.* Eumelanin for nature-inspired UV-absorption enhancement of plastics. **Polymer International**, v. 68, p. 984–991, 2019.

DUBEY, S.; ROULIN, A. Evolutionary and biomedical consequences of internal melanins. **Pigment Cell and Melanoma Research**, v. 27, p. 327–338, 2014.

FAN, Q. *et al.* Transferring biomarker into molecular probe: Melanin nanoparticle as a naturally active platform for multimodality imaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 15185–15194, 2014.

GLASSER, L. Proton conduction and injection in solids. **Chemical Reviews**, v. 75, p. 21–65, 1975.

GONÇALVES, P. J.; FILHO, O. B.; GRAEFF, C. F. O. Effects of hydrogen on the electronic properties of synthetic melanin. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 104701, 2006.

JASTRZEBSKA, M. M. *et al.* Electrical conductivity of synthetic DOPA-melanin polymer for different hydration states and temperatures. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 7, p. 577–586, 1995.

JIANG, Q. *et al.* Erythrocyte-cancer hybrid membrane-camouflaged melanin nanoparticles for enhancing photothermal therapy efficacy in tumors. **Biomaterials**, v. 192, p. 292–308, 2019.

JIMBOW, K. *et al.* Characterization of Melanogenesis and Morphogenesis of Melanosomes by Physicochemical Properties of Melanin and Melanosomes in Malignant Melanoma. **Cancer Research**, v. 44, p. 1128–1134, 1984.

KIM, M. *et al.* Thermohydrogel Containing Melanin for Photothermal Cancer Therapy. **Macromolecular Bioscience**, v. 17, p. 1600371, 2017.

KIM, M. A. *et al.* Natural melanin-loaded nanovesicles for near-infrared mediated tumor ablation by photothermal conversion. **Nanotechnology**, v. 29, p. 415101, 2018.

KIM, Y. J. *et al.* Biologically derived melanin electrodes in aqueous sodium-ion energy storage devices. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, p. 20912–20917, 2013.

KIM, Y. J. o. *et al.* Catechol-mediated reversible binding of multivalent cations in eumelanin half-cells. **Advanced Materials**, v. 26, p. 6572–6579, 2014.

KUMAR, P. *et al.* Melanin-based flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 9516–9525, 2016.

LEE, J. W. *et al.* Dye-sensitized solar cells using purified squid ink nanoparticles coated on TiO₂ nanotubes/nanoparticles. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 121, p. 123–127, 2013.

LI, Q. *et al.* Plumage color patterns of an extinct dinosaur. **Science**, v. 327, p. 1369–1372, 2010.

LIANG, Y. *et al.* Photoprotective properties of alpaca fiber melanin reinforced by rutile TiO₂ nanoparticles: A study on wool fabric. **Polymer Degradation and Stability**, v. 160, p. 80–88, 2019.

LINDGREN, J. *et al.* Fossil insect eyes shed light on trilobite optics and the arthropod pigment screen. **Nature**, v. 573, p. 122–125, 2019.

LINDROOS, M. *et al.* Continuous removal of the model pharmaceutical chloroquine from water using melanin-covered Escherichia coli in a membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 74–80, 2019.

LONGUET-HIGGINS, H. C. On the origin of the free radical property of melanins. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 86, p. 231–232, 1960.

MANNING, P. L. *et al.* Pheomelanin pigment remnants mapped in fossils of an extinct mammal. **Nature Communications**, v. 10, p. 2250, 2019.

MCGINNESS, J.; CORRY, P.; PROCTOR, P. Amorphous semiconductor switching in melanins. **Science**, v. 183, p. 853–5, 1974.



MCGINNESS, J. E. Mobility Gaps: A Mechanism for Band Gaps in Melanins. **Science**, v. 177, p. 896–897, 1972.

MOSTERT, A. B. *et al.* On the origin of electrical conductivity in the bio-electronic material melanin. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 093701, 2012a.

MOSTERT, A. B. *et al.* Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, p. 8943–8947, 2012b.

MOSTERT, A. B. *et al.* Hydration-Controlled X-Band EPR Spectroscopy: A Tool for Unravelling the Complexities of the Solid-State Free Radical in Eumelanin. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 117, p. 4965–4972, 2013.

MOSTERT, A. B. *et al.* The photoreactive free radical in eumelanin. **Science Advances**, v. 4, p. eaaq1293, 2018.

PANZARASA, G. *et al.* Preparation of a sepia melanin and poly(ethylene-alt-maleic anhydride) hybrid material as an adsorbent for water purification. **Nanomaterials**, v. 8, n. 2, 2018.

PAULIN, J. V. **Abordagem alternativa para síntese de melanina**. 2016. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/137931>>.

PAULIN, J. V. *et al.* Structural and optical properties of soluble melanin analogues with enhanced photoluminescence quantum efficiency. **Polymer International**, v. 67, p. 550–556, 2018.

PAULIN, J. V. *et al.* Shedding Light on the Free Radical Nature of Sulfonated Melanins. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, p. 10365–10373, 2020.

PAULIN, J. V. **Structure-property correlations of synthetic eumelanin towards bioelectronic applications**. 2021. São Paulo State University (UNESP), 2021. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/204105>>.

PAULIN, J. V. *et al.* High-field/high-frequency EPR spectroscopy on synthetic melanin: on the origin of carbon-centered radicals. **Materials Advances**, v. 2, p. 6297–6305, 2021.

PAULIN, J. V.; BATAGIN-NETO, A.; GRAEFF, C. F. O. Identification of common resonant lines in the EPR spectra of melanins. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 123, p. 1248–1255, 2019.

PAULIN, J. V.; FERNANDES, S. L.; GRAEFF, C. F. O. Solid-state electrochemical energy storage based on soluble melanin. **Electrochem**, v. 2, p. 264–273, 2021.

PAULIN, J. V.; GRAEFF, C. F. O. From nature to organic (bio)electronics: a review on a melanin-inspired material. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, p. 14514–14531, 2021.

PEZZELLA, A. *et al.* Stem cell-compatible eumelanin biointerface fabricated by chemically controlled solid state polymerization. **Materials Horizons**, v. 2, p. 212–220, 2015.

PIACENTI-SILVA, M. *et al.* Temperature-enhanced synthesis of DMSO-Melanin. **Journal of Molecular Structure**, v. 1056–1057, p. 135–140, 2014a.

PIACENTI-SILVA, M. *et al.* Melanin as an active layer in biosensors. **AIP Advances**, v. 4, p. 037120, 2014b.

PINHEIRO, F. L. *et al.* Chemical characterization of pterosaur melanin challenges color inferences in extinct animals. **Scientific Reports**, v. 9, p. 15947, 2019.

POWELL, M. R.; ROSENBERG, B. The nature of the charge carriers in solvated biomacromolecules. **Bioenergetics**, v. 1, p. 493–509, 1970.

PROTA, G. **Melanins and Melanogenesis**. ed. 1. San Diego, California: Academic Press, 1992.

PULLMAN, A.; PULLMAN, B. The band structure of melanins. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 54, p. 384–385, 1961.

REALI, M. *et al.* Electronic Transport in the Biopigment Sepia Melanin. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, p. 5244–5252, 2020.

REALI, M.; SAINI, P.; SANTATO, C. Electronic and protonic transport in bio-sourced materials: a new perspective on semiconductivity. **Materials Advances**, v. 2, p. 15–31, 2021.

SARNA, T.; SEALY, R. C. Free radicals from eumelanins: Quantum yields and wavelength dependence. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 232, p. 574–578, 1984.

SHELIAKINA, M.; MOSTERT, A. B.; MEREDITH, P. Decoupling Ionic and Electronic Currents in Melanin. **Advanced Functional Materials**, v. 28, p. 1805514, 2018a.

SHELIAKINA, M.; MOSTERT, A. B.; MEREDITH, P. An all-solid-state biocompatible ion-to-electron transducer for bioelectronics. **Materials Horizons**, v. 5, p. 256–263, 2018b.

SHI, F. *et al.* Hypolipidemic effect and protection ability of liver-kidney functions of melanin from: Lachnum YM226 in high-fat diet fed mice. **Food and Function**, v. 9, p. 880–889, 2018.

SILVA, C. *et al.* Evaluation of dye sensitized solar cells based on a pigment obtained from Antarctic *Streptomyces fildesensis*. **Solar Energy**, v. 181, p. 379–385, 2019.

SONG, S. *et al.* Structural characterization, molecular modification and hepatoprotective effect of melanin from: *Lachnum YM226* on acute alcohol-induced liver injury in mice. **Food and Function**, v. 7, p. 3617–3627, 2016.

TEHRANI, Z. *et al.* Printable and Flexible Graphene pH sensors utilising Thin Film Melanin for Physiological Applications. **2D Materials**, v. 7, p. 024008, 2020.

TRAN, M. L.; POWELL, B. J.; MEREDITH, P. Chemical and structural disorder in eumelanins: a possible explanation for broadband absorbance. **Biophysical Journal**, v. 90, p. 743–52, 2006.

TRIPATHI, A.; MELO, J. S. Synthesis of a low-density biopolymeric chitosan-agarose cryomatrix and its surface functionalization with bio-transformed melanin for the enhanced recovery of uranium(VI) from aqueous subsurfaces. **RSC Advances**, v. 6, p. 37067–37078, 2016.

WANG, J. *et al.* Eumelanin-Fe₃O₄ hybrid nanoparticles for enhanced MR/PA imaging-assisted local photothermolysis. **Biomaterials Science**, v. 6, p. 586–595, 2018.

WANG, Y. *et al.* Simultaneous Enhancements of UV-Shielding Properties and Photostability of Poly(vinyl alcohol) via Incorporation of Sepia Eumelanin. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, p. 2252–2258, 2016.

WHELAN, S. P. *et al.* Investigation into the Suitability of Screen Printed Graphene-Melanin pH Sensors for use in Bacterial Culturing Applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 904, p. 115868, 2022.

WÜNSCHE, J. *et al.* Eumelanin thin films: solution-processing, growth, and charge transport properties. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, p. 3836–3842, 2013.

XU, R. *et al.* Melanin: A Greener Route To Enhance Energy Storage under Solar Light. **ACS Omega**, v. 4, p. 12244–12251, 2019.

ZECCA, L. *et al.* Interaction of neuromelanin and iron in substantia nigra and other areas of human brain. **Neuroscience**, v. 73, p. 407–415, 1996.

ZHANG, R. *et al.* Engineering Melanin Nanoparticles as an Efficient Drug-Delivery System for Imaging-Guided Chemotherapy. **Advanced Materials**, v. 27, p. 5063–5069, 2015.

15

Marcos Júnio Alves dos Santos
Karla Aparecida Guimarães Gusmão Gomes
Bárbara Gonçalves Rocha

**Fontes vegetais para obtenção
de biodiesel e suas principais
propriedades físico-químicas**



Resumo: O biodiesel é parte importante da matriz energética brasileira, sendo regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e incentivado pelo governo por diversos programas, dentre eles o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), fomentando a diversificação de matéria-prima e inserção da agricultura familiar na produção de suas oleaginosas. Estudou-se, neste trabalho de revisão, a influência de diferentes fontes vegetais para produção de biodiesel e suas propriedades físico-químicas, bem como o impacto dessas para o biodiesel obtido, apresentando uma discussão sobre a aplicação da soja, palma, algodão, canola, milho, girassol, moringa, amendoim, macaúba e expõe dados referentes aos respectivos índices de acidez, viscosidade e teor de umidade. Já para os combustíveis obtidos, são apresentados os valores para índice de acidez, teor de umidade e densidade. Três metodologias reacionais são exibidas, sendo: a transesterificação, a transesterificação supercrítica e a hidroesterificação. Dentre elas, se destaca a transesterificação, uma reação química entre um óleo vegetal e um álcool. Acerca de toda multidisciplinaridade envolvida na produção do biodiesel, esse estudo analisou e selecionou trabalhos de variados autores para se ter uma discussão embasada sobre as diversas áreas de conhecimento envolvidos na produção, seus aspectos físico-químicos, e como as mais variadas condições podem afetar esse resultado.

Palavras-chave: Óleo vegetal; biodiesel; produção; físico-química.

INTRODUÇÃO

A produção nacional de biodiesel apresenta crescimento gradativo, passando de 1,6 milhões de litros em 2009 para aproximadamente 5,3 milhões em 2018. Esse resultado se deve, em grande parte, pelo aumento da mistura de biodiesel ao diesel comum vendido aos consumidores finais. Desde 2008 essa mistura é obrigatória, sendo até julho do mesmo ano 2% da mistura ao diesel puro, chegando em 2019 como 11% da mistura (BRASIL, 2020a), onde as principais matérias-primas produtoras em 2019 foram 70,39% soja, 14,05% gordura animal, 1,92% óleo de algodão e 13,64% outros materiais graxos. Após março de 2020, a mistura passou a ser de 12%, em volume, conforme a Lei 13.263/2016 (BRASIL, 2020b).

Apesar do biodiesel poder ser obtido a partir de gordura animal ou vegetal, por meio de processo químico de transesterificação, nem toda matéria-prima pode se destinar à sua produção. Algumas propriedades podem limitar a utilização, como a viscosidade, teor de óleo, produtividade por unidade de área, ciclo da planta e sua adaptação territorial (RAMOS *et al.*, 2003). Além disso, inúmeras propriedades devem atestar a qualidade da matéria-prima e do biodiesel produzido, incluindo índice de acidez, teor de água e viscosidade (PEREIRA *et al.*, 2016).

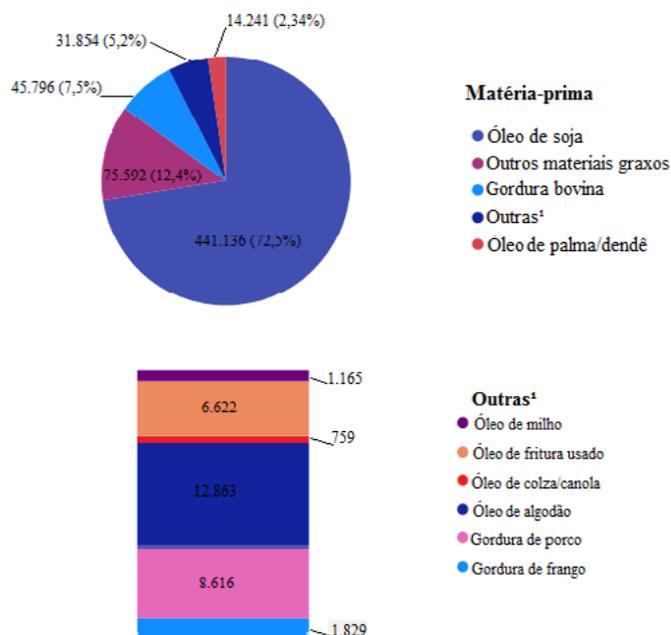
Atualmente, diversos estudos tendem a explorar e utilizar óleos não comestíveis e resíduos como fontes para biodiesel, mas, a utilização desses recursos pode levar a complexidades durante a reação de transesterificação resultando em alto custo (MUNIR *et al.*, 2020), aumentando os desafios para torná-lo competitivo com os combustíveis fósseis, como a relação custo-benefício e o impasse em relação a utilização das oleaginosas em alimentos.

Neste trabalho, será apresentado uma revisão sobre as principais matérias-primas utilizadas para sua produção e os principais aspectos químicos determinados para o óleo inicial e o combustível produzido, visando, evidenciar a pluralidade de conhecimentos que devem ser considerados na sua produção.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tendo em vista a crescente demanda pelo biodiesel, explorar todos os meios possíveis e eficientes de produzi-lo é de fundamental importância. Contudo, a escolha da matéria-prima para sua produção envolve diversas variáveis: química, econômicas, sociais, entre outras. O Brasil, apesar de apresentar grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas que podem ser utilizadas, tem a demanda de produção alinhada a outras atividades como a alimentícia, têxtil, entre outras (FARIA *et al.*, 2010). Na Figura 1, é possível observar a prevalência da soja e a variedade de matérias primas vegetais utilizados na matriz de produção de biodiesel em outubro/2020.

Figura 1 - Volume (em m³) de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em outubro/2020.

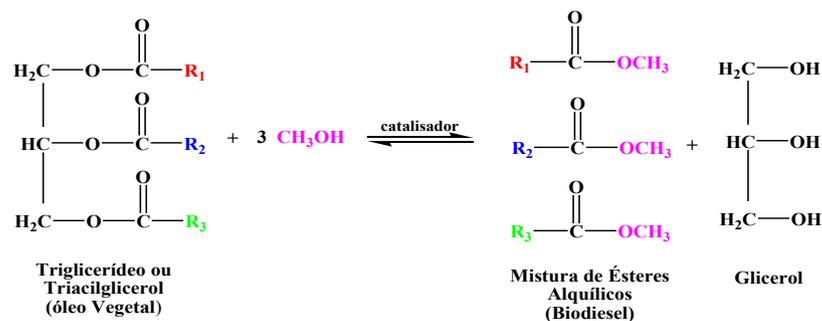


Fonte: elaborada pelos autores, com base em ANP, 2020.

A competição entre o fornecimento alimentício e a produção de óleo para biocombustíveis, como acontece com a soja no Brasil (ANP, 2020), pode levar, nos períodos de baixa safra, à elevação dos preços, prejudicando os dois mercados. Outro fator é a produção da matéria-prima em larga escala: fontes como a Colza (Canola), que se torna interessante pelo seu teor de óleo, podem deixar a desejar por se tratar de uma cultura de inverno, o que estabelece uma janela de tempo específica para colheita, não sendo rentável ao clima e solo brasileiro (OLIVEIRA, 2016). Ademais, características como o teor de umidade, que pode acarretar numa maior acidez final, insaturação do óleo bruto, entre outros, são fatores importantes na escolha da matéria-prima para sua produção (OLIVEIRA, 2016).

A transesterificação consiste em uma reação química dos óleos vegetais com um álcool para a formação de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (RINALDI *et al.*, 2007), como é mostrado a Figura 2. Pode ocorrer sem a utilização de catalisadores, mas, devido aos baixos rendimentos obtidos, seu uso se tornou essencial (CUNHA *et al.*, 2014), podendo a catálise ocorrer de forma homogênea (catalisador na mesma fase dos reagentes) ou heterogênea (catalisador e reagentes em fases diferentes) (VLNIESKA, 2013).

Figura 2 - Transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Rinaldi *et al.*, 2007. Disponível sob licença [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/)

O mecanismo reacional da transesterificação apresenta três etapas consecutivas de reações reversíveis. A primeira é a conversão de trigliceróis em digliceróis, seguida pela conversão de digliceróis a monogliceróis, e, finalmente, a conversão de monogliceróis, resultando em uma molécula de glicerol e três moléculas de ésteres (metílico ou etílico, dependendo do álcool utilizado) para cada triacilglicerol (SUAREZ *et al.*, 2007). Diferentes tipos de álcoois podem ser usados no processo de transesterificação, incluindo o etanol, o metanol e o butanol (RIBEIRO *et al.*, 2020; SABA *et al.*, 2016; REIS *et al.*, 2015). A transesterificação com metanol é a mais utilizada na indústria, em razão do baixo custo e propriedades físico-químicas que demonstram um menor tempo de reação comparadas à com etanol (KRAUSE, 2008).

Apesar de apresentarem rendimentos satisfatórios para a produção, devido à elevada atividade catalítica (CASTRO *et al.*, 2018), os catalisadores homogêneos apresentam dificuldades na sua recuperação, necessitando de mais processos na produção, o que pode elevar os custos da produção (RIBEIRO *et al.*, 2020). Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos de metais alcalinos, como o KOH e NaOH (ANDRADE *et al.*, 2016; OLIVEIRA 2016; BELLÉ, 2016; CRUVINEL *et al.*, 2019; SABA *et al.*, 2016; OLIVEIRA, 2017; LUZ *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2016). Vários trabalhos foram desenvolvidos à fim de elaborar o melhor catalisador para esta reação, sendo que os heterogêneos se destacam por propiciar a reutilização e simplificar o processo de purificação (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

PROPRIEDADES DOS ÓLEOS USADOS COMO MATÉRIA-PRIMA

A produção de biodiesel se inicia na escolha da matéria-prima, onde suas características definem a razão molar entre álcool e óleo, temperatura da reação e a taxa de conversão. À princípio, qualquer óleo na categoria de triglicerídeos pode vir a produzir biodiesel (UDOP, 2010). Os elementos citados a seguir buscam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Acidez

A determinação da acidez livre do óleo é definida como a quantidade de ácidos graxos livres, dada como porcentagem de ácido oleico. É medida pelo índice de acidez, que é definido como a quantidade em miligrama de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 grama de óleo ou gordura, estando esse índice relacionado com a matéria-prima e seu tratamento, processamento e conservação (ALMEIDA *et al.*, 2011).

Almeida *et al.* (2011) denotam o método como uma titulação, usando uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador, até obter a cor rósea, persistindo por 30 segundos. O cálculo do índice é feito utilizando a equação:

$$\text{Índice acidez} = \frac{V \times f \times 0,1 \times 56,11}{p} \quad (1)$$

onde V é o volume (mL) de titulante, f é um fator de correção, p a é massa da amostra, 0,1 é a concentração do titulante e 56,11 é o equivalente grama de KOH utilizado.

Como pode ser observado na Tabela 1, essa propriedade é bastante variável quando se analisa os diferentes óleos utilizados. O índice de acidez representa uma medida inversamente proporcional à massa molar da amostra, demonstrando que quanto menor a massa molar média da mistura de ácidos graxos, maior será o índice de acidez por grama (REIS *et al.*, 2015). A produção de biodiesel em transesterificações alcalinas homogêneas pede um óleo de baixa acidez, com o intuito de reduzir a produção de sabões (RIBEIRO *et al.*, 2020).

Tabela 1 - Índice de acidez das matérias-primas para produção de biodiesel.

Óleo	Índice de acidez (mg KOH/g)	Referência
Algodão	2,26	Pinto, 2016
Amendoim	0,28	Bellé, 2016
Soja	0,09	Cintra <i>et al.</i> , 2017
	200,00	Reis <i>et al.</i> , 2015
Palma	183,10	Reis <i>et al.</i> , 2015
	0,27	Ribeiro <i>et al.</i> , 2020
Moringa	20,54	Pereira <i>et al.</i> , 2016
Girassol	0,30	Vahid <i>et al.</i> , 2017
Canola	0,55	Oliveira, 2016
Macaúba	88,9	Michelin <i>et al.</i> , 2015

Fonte: elaborada pelos autores, 2020.

Um fato curioso mostrado na Tabela 1 são os diferentes valores para o índice de acidez dos óleos de palma e soja. Estas diferenças para uma mesma matéria-prima podem ser influenciadas por diferentes fatores, como os climáticos e regionais, mas o principal é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as

condições de conservação dos óleos vegetais, além de ser um bom indicador de condições inadequadas de processamento e armazenamento (ALMEIDA *et al.*, 2011).

Umidade

O teor de umidade indica a presença de água no óleo. Seu valor é obtido pelo método da dessecação direta em estufa, com temperatura a 105°C, onde o material é pesado e levado à estufa. O método padrão pede que o material fique em dessecador por 3 horas, então é retirado e pesado. O processo é repetido até que se encontre um peso constante (IAL, 2008). Para cálculo do teor, segue-se a equação:

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{umidade ou substancias voláteis} \quad (2)$$

onde N = massa de umidade (em g) e P a massa da amostra.

Em relação aos diferentes óleos apresentados nos estudos selecionados, é possível observar que alguns não apresentam essa propriedade, sendo que apenas cinco trazem informações sólidas sobre essa avaliação físico-química. Na Tabela 2 é apresentado um compilado dos valores de teores de umidade referente às matérias-primas analisadas. À partir destes, percebe-se que todos os valores tendem à zero, como orientado pela União dos Produtores de Biodiesel (UDOP) para propiciar a máxima taxa de conversão em biodiesel (UDOP, 2010). As variações no teor de umidade podem ser provocadas por mudanças climáticas, natureza e propriedades da matéria-prima empregada, influenciando na temperatura e tempo de reação. O nível de umidade deve ser observado, à fim de evitar uma reação de saponificação. A estocagem também pode aumentar a umidade, acarretando na formação de ácidos graxos livres, elevando assim o índice de acidez (LUZ *et al.*, 2015).

Tabela 2 - Teor de umidade das matérias-primas para produção de biodiesel.

Óleo	Teor de umidade (%)	Referência
Algodão	0,85	Pinto, 2016
Amendoim	0,02	Bellé, 2016
Macaúba	0,64	Michelin <i>et al.</i> , 2015
Soja	0,103	Cintra <i>et al.</i> , 2017
Canola	0,198	Oliveira, 2016

Fonte: elaborada pelos autores, 2020.

Viscosidade

Apesar de ser possível, sabe-se que a utilização de óleos vegetais na forma pura como combustível em motores de combustão interna causa danos devido à sua viscosidade. No óleo, a viscosidade é parâmetro de referência que ajuda na determinação do tempo da reação de transesterificação, sendo que, quanto mais elevada, maior o tempo da síntese. Esse parâmetro representa a resistência oferecida por um fluido ao escoamento e está relacionado às forças de interação das moléculas.

Para a determinação da viscosidade, preenche-se um viscosímetro limpo e nivelado até o nível mais alto, retirando-se o excesso com uma placa. Ao retirar o óleo, simultaneamente inicia-se a contagem em cronômetro. O procedimento é realizado em triplicata e anotando o tempo em segundos da primeira interrupção do fluxo de escoamento, limpando os componentes entre cada amostra. É importante antes aferir o viscosímetro com, no mínimo, três óleos minerais de viscosidade conhecida para padronização. Com os valores da aferição, os desvios de valor obtidos são comparados com os da bibliografia. Caso menor que 3 %, utiliza-se normalmente o aparelho (ALMEIDA, 2011). A viscosidade dos diferentes óleos analisados é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Índice de viscosidade das matérias-primas para produção de biodiesel.

Óleo	Índice de viscosidade (mm ² /s a 40°C)	Referência
Canola	33,24	Oliveira, 2016
Moringa	39,1	Pereira <i>et al.</i> , 2016
Palma	47,96	Ribeiro <i>et al.</i> , 2020
Girassol	53,87	Saba <i>et al.</i> , 2016
Algodão	33,37	Pinto, 2016

Fonte: elaborado pelos autores, 2020.

A remoção de componentes solúveis pelo solvente ou extração de resíduos pode acarretar num menor valor do índice de viscosidade (PEREIRA *et al.*, 2016). Oliveira (2016) recomenda o uso de óleo de canola, por ser uma matéria-prima com composição majoritária de ácido oleico, que por sua vez possui apenas uma insaturação, conferindo ao produto não só melhor resistência à oxidação, como maior fluidez.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas pesquisas por publicações científicas nas seguintes plataformas digitais: Google Acadêmico, Scielo e Periódico Capes. Para realização das buscas, utilizou-se as seguintes palavras-chave: Biodiesel, produção, matéria-prima (pré-selecionadas), aplicação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades do biodiesel das diferentes matérias-primas

Para que a qualidade do biodiesel seja atendida, é necessário estabelecer padrões de qualidade. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP) estabeleceu a Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014, que se baseia nas normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN). O objetivo é fixar limites para os contaminantes que possam vir a prejudicar a qualidade do biodiesel nos seus variados aspectos, como: emissões da queima, desempenho, integridade do motor, segurança no transporte e manuseio e possíveis degradações durante o processo de estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Acidez

Segundo a RESOLUÇÃO ANP N° 45, DE 25.8.2014, o índice máximo de acidez é de 0,50 mg KOH/g (ANP, 2014). Porém, nos trabalhos analisados, observou-se que alguns não atenderam a essa demanda, não sendo, assim, considerados de boa qualidade. Uma acidez elevada no biodiesel confere um forte efeito de solvente nas borrachas e tubos, provocando sua ruptura, além de levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro de combustível ou a diminuição da sua pressão (CUNHA *et al.*, 2014). O monitoramento durante a estocagem é importante e alterações podem representar teores de água (ALMEIDA, 2011).

Na Tabela 5, podemos observar valores de alguns trabalhos sobre a determinação de acidez. A maioria apresenta valores abaixo do exigido pela ANP, com exceção de Ribeiro *et al.* (2020) e Cunha

e colaboradores (2014), que encontraram valores próximos ao ideal, porém ainda acima do limite estipulado, também extrapolado em Oliveira (2017). Outro fato para Ribeiro e colaboradores (2020) é que sua matéria-prima, que se encontra em 0,2664 mg KOH/g óleo de índice de acidez, tem um aumento, entregando seu produto reacional final não satisfatório. Aumento que também ocorre em Bellé (2016), porém neste não ultrapassa o limite estabelecido pela ANP.

Tabela 5 - Comparativo dos índices de acidez no biodiesel produzido.

Óleo	Índice de acidez (mg KOH/g biodiesel)	Referência
Algodão	0,5061	Cunha <i>et al.</i> , 2014
Moringa	0,059	Andrade <i>et al.</i> , 2016
	0,43	Pereira <i>et al.</i> , 2016
Palma (catalisado por KOH)	0,64	Ribeiro <i>et al.</i> , 2020
Palma (catalisado por casca de ovo calcinada)	0,55	
Canola	0,24	Oliveira, 2016
Amendoim	0,3	Bellé, 2016
Amendoim (catalisado por NaOH)	1,523	Oliveira, 2017
Amendoim (catalisado por KOH)	0,19	

Fonte: elaborado pelos autores, 2020.

Mais um fato a se observar é a influência que tem a escolha do catalisador no valor de acidez. Em Bellé (2016) e Oliveira (2017), temos a mesma matéria-prima produzindo combustíveis com diferentes índices de acidez, sobretudo neste último, onde o NaOH como catalisador traz um produto com acidez de 1,523 mg KOH/g, acima do limite ANP e com

grande diferença do mesmo processo catalisado com KOH, que resulta num biodiesel com 0,19 mg KOH/g de acidez. Bellé (2016) também observou para o óleo do amendoim um valor dentro dos limites estabelecidos, 0,3 mg KOH/g, para o biodiesel obtido por catálise com KOH.

Densidade

A densidade de líquidos é determinada pela medida da massa de líquido que ocupa um volume conhecido e por um aparelho chamado picnômetro. Como característica própria de cada substância, a densidade tem papel importante na caracterização de óleos, podendo identificar adulteração por adição de água ou impurezas (ALMEIDA, 2011). Para tal, pesa-se o picnômetro seco e sem amostra. Em seguida, adiciona-se a amostra e se faz uma nova pesagem. Almeida (2011) promoveu aquecimento do aparelho até 80 °C, onde nos intervalos de 40 °C, 60 °C e 80 °C, retirou o aparelho, limpando as impurezas de sua parte externa com acetona, e uma nova pesagem é realizada para fazer a escala da densidade nestas temperaturas e na temperatura ambiente.

A Resolução ANP N° 45 determina como limite, a 20 °C, o valor de 850 a 900 kg/m³ (ANP, 2014). A Tabela 6 mostra densidades encontrados pelos autores para diferentes matérias-primas. A maioria conseguiu alcançar esse valor médio para seus trabalhos, com exceção de Cruvinel *et al.* (2019). Neste, o óleo de milho usado como matéria-prima passou pela transesterificação, diferindo em duas rotas: uma usou a agitação mecânica magnética e outra a agitação em banheira de ultrassom. O primeiro resultou em um biodiesel com valor dentro do exigido pela ANP, enquanto o segundo ficou abaixo, com densidade de 819,6 kg/m³ a 20° C.

Tabela 6 - Densidade dos biodieseis obtidos de cada óleo.

Óleo	Densidade (kg/m ³) a 20°C	Referência
Moringa	870	Andrade <i>et al.</i> , 2016
	869	Pereira <i>et al.</i> , 2016
Milho (Banho Ultrassônico)	864	Cruvinel <i>et al.</i> , 2019
Milho (Agitação Mecânica)	819,6	
Amendoim	878,07	Bellé, 2016

Fonte: elaborada pelos autores, 2020.

A densidade está diretamente ligada à estrutura molecular, aumentando conforme o aumento da cadeia carbônica e diminuindo conforme o aumento de insaturações. A presença de impurezas também pode influenciar no resultado (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Caso os valores de densidades se apresentarem acima do limite, tendem a levar à uma mistura do ar/combustível, aumentando emissões de hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e material particulado. Se apresentarem valores muito baixos, também podem resultar em problemas, pois podem provocar o fornecimento de uma mistura pobre de ar/combustível, causando perda de potência no motor e maior consumo (ZUNIGA *et al.*, 2011).

Viscosidade

A viscosidade, como já mencionada, é uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoou sobre outra. É uma importante característica da produção de biodiesel, pois afeta a heterogeneidade da combustão, devido à eficiência diminuída da atomização na câmara de combustão, podendo resultar em depósitos de resíduos nas partes internas do motor (ALMEIDA, 2011).

Como mostra a Tabela 7, todos os produtos tiveram redução considerável da viscosidade pelas suas reações de transformação, estando dentro dos padrões ANP, com exceção do trabalho de Andrade *et al.*, (2016), que ficou um pouco acima do limite estipulado, que é de 3,0 a 6,0 mm²/s a 40 °C. Observa-se também o quanto esses valores são decrescidos dos valores originais da matéria-prima. Em Oliveira (2016), o óleo de canola que apresentou viscosidade de 33,24 mm²/s, produziu um biodiesel de 3,497 mm²/s de viscosidade, fato que pode ser observado também nos outros trabalhos.

Tabela 7 - Viscosidade dos biodieseis para cada matéria-prima.

Óleo	Viscosidade (mm ² /s) a 40°C	Referência
Moringa	5,5	Pereira <i>et al.</i> , 2016
Moringa	6,43	Andrade <i>et al.</i> , 2016
Amendoim	3,8	Bellé, 2016
Girassol	4,7	Saba <i>et al.</i> , 2016
Palma	5,63	Ribeiro <i>et al.</i> , 2020
Canola	3,497	Oliveira, 2016

Fonte: elaborada pelos autores, 2020.

O biodiesel da moringa apresenta dois valores, para diferentes autores: Pereira *et al.* (2016) obteve o valor de 5,5 mm²/s e Andrade *et al.* (2016) teve como resultado o valor de 6,43 mm²/s. Essa diferença pode ser explicada pelo uso de álcoois e catalisadores diferentes, mesmo ambos usando a rota de transesterificação: Pereira *et al.* (2016) utilizaram metanol e KOH, enquanto Andrade e colaboradores (2016), etanol e NaOH. Outro fator pode estar relacionado à qualidade da matéria-prima, porém apenas Pereira fez as análises físico-químicas da mesma para comparação.

Uma característica que influencia positivamente a viscosidade é o número de saturações dos ésteres, uma vez que diminuem o ponto de liquefação e elevam a fluidez do produto. Como ponto negativo, temos que as insaturações tendem a diminuir a estabilidade oxidativa e o poder calorífico (OLIVEIRA, 2016). Como a viscosidade indica a resistência de um fluido ao escoamento, seu controle é importante para garantir o funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível (ZUNIGA *et al.*, 2011).

Umidade

A umidade é uma propriedade relevante, pois a presença de água pode resultar em ácidos graxos livres pela promoção de hidrólise do biodiesel, também se associando à proliferação de microrganismos e corrosão em tanques de estocagem, com deposição de sedimentos. Por apresentar certo grau de higroscopicidade, o teor de água deve ser monitorado durante seu armazenamento (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Mesmo sendo uma informação importante, apenas três trabalhos dos selecionados mostram a avaliação desse teor, como mostra a Tabela 8:

Tabela 8 – Umidade nos biodieseis para cada matéria-prima.

Óleo	Valor (m/m)	Referência
Algodão	0,00%	Cunha <i>et al.</i> , 2014
Amendoim	0,03%	Bellé, 2016
	0,00%	Oliveira, 2017

Fonte: elaborada pelos autores, 2020.

A presença de água pode promover a oxidação, acelerando processos de deterioração dos tanques e prejudicando a combustão (VARGAS *et al.*, 2017). Para essa propriedade, a ANP define como 0,5% m/m o valor limite, logo, nenhum dos trabalhos analisados o ultrapassou.

CONCLUSÃO

Foi possível realizar uma revisão bibliográfica das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, apontando as principais características físico-químicas descritas nos estudos. A pesquisa bibliográfica demonstrou a complexidade do tema, que deve envolver desde a análise da aplicabilidade e funcionalidade da matéria-prima, a metodologia de obtenção e elaboração e, por fim, a determinação das propriedades que afirmam sobre a qualidade do produto final.

Dentre as principais oleaginosas utilizadas no Brasil e no mundo para a produção de biodiesel, foram apresentadas as seguintes possibilidades: soja, palma, algodão, canola, milho, girassol, moringa, amendoim e macaúba. A importância de pesquisar e avaliar as fontes alternativas se dá principalmente pela necessidade de evitar ou diminuir a utilização de óleos e fontes com aplicações em diferentes setores industriais, como ocorre com a soja, algodão e outros.

Os dados apresentados mostram que inúmeras características são necessárias para caracterizar óleos vegetais e o biodiesel obtido. Ainda assim, nem todos os trabalhos selecionados apresentam uma relação completa desses dados. Quanto à caracterização do óleo vegetal, por exemplo, as informações mais recorrentes foram: o índice de acidez, o teor de umidade e o índice de viscosidade. Já para o biodiesel, as propriedades mais apresentadas foram: o índice de acidez, a densidade e a viscosidade. Foi possível observar que esses dados podem sofrer variações por diversos motivos, como período de colheita, metodologia de produção e até mesmo armazenamento.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, campus Janaúba-MG, aos seu corpo docente e técnico-administrativo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J.K.P; NUNES, G.P; TEIXEIRA, C.C.M.; RODRIGUES, D.P; MELLO, J.R.–Caracterizações **Físico-Químicas De Óleos Vegetais Utilizados Para Produção De Biodiesel Com Metodologias Alternativas**- 2011. ENEGEP (Encontro Nacional de Engenharia de Produção).

ANDRADE, L. C. T.; F. R. M. FRANÇA; A. L. D. RAMOS; G. F. SILVA–Avaliação da estabilidade do biodiesel produzido a partir da Moringa oleifera lam. **Scientia Plena**, v. 12. 2016.

ANP–Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis–**RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014**.

ANP–Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis–**Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. 2020.

BRASIL. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatísticos. Produção de Biocombustíveis**. 2020a.

BRASIL. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Informações de mercado. 2020b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em junho de 2020.

BELLÉ, L. N.–**Obtenção de biodiesel a partir de óleo de amendoim refinado, por transesterificação metílica em meio básico**. 2016. 50 f. Trabalho de conclusão de curso–Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco, 2016.

CASTRO. L. S.; BARAÑANO. A. G. Aplicação de CaO oriundo da casca de ovo de galinha para a produção de biodiesel: uma revisão. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, p 182-201. v.10, 2018.

CINTRA, J. S. A. *et al.* Influência do tempo de reação na produção de biodiesel via catálise heterogênea. **HOLOS**, v. 1, p. 195-204, 2017.

CRUVINEL A. S., G. K. DINIZ, M. F. CAETANO, V. P. SANTOS.–**Síntese e caracterização de biodiesel produzido através de banho ultrassônico utilizando óleo de milho.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, MG. 2019

CUNHA, R.P.; SOUSA, L.S.; ROCHA, C.P.–**Caracterização e produção do biodiesel a partir do óleo de algodão como fonte de matéria-prima para geração de energia sustentável.** III Simposio Internacional de Gestão de Projetos. 2014

FARIA, I. D., PEIXOTO, M., MORAIS, P. D., & SOUZA, R. D.–**A utilização de óleo vegetal refinado como combustível-aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários. Textos para Discussão, 73.** 2010.

IAL–INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas Analíticas. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4a edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KRAUSE, L. C. – **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2008.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.–Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUZ, C. S. C.; MAINIER, F. B.; MONTEIRO, L. P. C.–Comparação de oleaginosas para a produção de biodiesel. **ENGEVISTA**, v. 17, n. 2, p. 232-239, 2015.

MICHELIN, S., PENHA, F. M., SYCHOSKI, M. M., SCHERER, R. P., TREICHEL, H., VALÉRIO, A.; OLIVEIRA, J. V.–**Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil.** Renewable Energy, v. 76, p. 388–393, 2015.

MUNIR, M.; AHMAD, M.; REHAN, M.; SAEED, M.; LAM, S.S.; NIZAMI, A.S.; WASEEM, A.; SULTANA, S.; ZAFAR, M. Production of high quality biodiesel from novel non-edible *Raphanus raphanistrum* L. seed oil using copper modified montmorillonite clay catalyst. **Environmental Research**, p. 110398, 2020.

OLIVEIRA, M. P. **Purificação de biodiesel de óleo de canola por adsorção em carvão ativado.** 2016. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá.

OLIVEIRA, L. M. B. **Produção de biodiesel a partir dos óleos vegetais de algodão e amendoim: caracterização e otimização do processo.** Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química). Centro Universitario de Formiga- UNIFOR, Formiga, 2017.

PEREIRA, F. S. G.; NETO, E. X. B.; WEI, S.; GALVÃO, C.C.; LIMA, V.F.; SILVA, V.L.; FILHO, N. M. L.–Produção de biodiesel metílico com óleo purificado de Moringa oleifera lamarck. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 873-888, 2016.

PINTO, R. R.–**Desenvolvimento de catalisador heterogêneo para produção de biodiesel a partir do óleo de algodão.** Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em produção Sucoalcooleira). Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2016

POTRICH, E.; CHAMAS, B.E.S.; CRUZ, A.J.G.; GIORDANO, R.C.–**Modelagem e Simulação da Transesterificação do Biodiesel por Rota Supercrítica Etanólica.** 2018. 1337-1340. 10.5151/cobeq2018-PT.0355.

RAMOS, L. P, KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A.K.; WIHELM, H.M. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 29, 2003.

REIS, M. C., FREITAS, F. A., LACHTER, E. R., GIL, R. A. S. S., NASCIMENTO, R. S. V., POUBEL, R. L., & BORRÉ, L. B.–Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307-1312, 2015.

RIBEIRO, C. T.; BRAGA, V. N.; COELHO, F. L. L.; PAIXÃO, D. C. LHAMAS, D. E. L.–Estudo da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma refinado por via etanólica utilizando catálise homogênea e heterogênea. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28818-28824, 2020.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, Oct. 2007.

SABA, T.; ESTEPHANE, J.; KHOURY, B. E.; KHOURY, M.; KHAZMA, M.; ZAKHEM, H.; AOUAD, S. Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH/ZSM5 catalysts. **Renewable Energy**, v. 90, p. 301-306, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. – Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

UDOP–UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA. **Matéria-prima**. 2010. Disponível em: <https://www.udop.com.br/producao-brasileira-arquivos/15/10jan12_oleo_vegetal.pdf>. Acesso em: 24 Nov. 2020.

VALLE, P. W. P. A.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. A systematic multivariate analysis of the supercritical synthesis of soy biodiesel using 92.8% w/w hydrated ethanol. **Biomass and Bioenergy**, n. 91, p. 17–25, 2016.

VARGAS, B. S.; LISSNER, L. A.; METH, S. Características físico-químicas do biodiesel conforme especificações da agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. 2017. **Revista da Mostra de Trabalhos de Conclusão de Curso**. ISSN 2595-3605. Urcamp Bagé–RS, vol. 1, n.1.

Vahid, B.R.; HAGHIGJI, M. Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 290-300, 2017.

VLNIESKA, V. – **Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2013.

ZUNIGA, A.D.G.; PAULA, M.M.; COIMBRA, J.S.R.; MARTINS, E.C.A.; SILVA, D.X.; TELIS-ROMERO, J.–**Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel**. 2011. Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez.



Sobre o organizador

Nícolas Lara

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Unesp (2014) e cinco especializações nas áreas de Educação e Administração. Atualmente é mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP, realizando pesquisas na área de Biomateriais junto ao Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), principalmente nos seguintes temas: metalurgia e modificação superficial do Titânio e suas ligas; vidros e vitrocerâmicas bioativas; biocompatibilidade de metais e cerâmicas; simulação computacional de materiais; reforço e funcionalização de materiais com nanoestruturas.

E-mail: nicolaslara@usp.br

Sobre os autores e as autoras

Acácio Figueiredo Neto

Graduado em Engenharia Agrônoma pela Universidade Federal da Paraíba, mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Campina Grande e doutor em Engenharia Agrícola pelo convênio entre UFV/UFMG. Atualmente é professor associado da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Tem experiência na área de Agronomia e Engenharia Agrícola, com ênfase em Boas Práticas Agropecuárias (BPA) e Logística para Armazenamento de Produtos Agrícolas.

E-mail: acacio.figueiredo@univasf.edu.br

Adolfo José da Mota

Possui Pós-doutorado pelo INCT-CEAB (biopolímeros de interesse biotecnológico). Doutor em Biologia (Genética) pelo Instituto de Biociências da USP (2012). Professor Adjunto na UFAM. Desenvolve atividades como Vice-coordenador do Núcleo de Biotecnologia e como Coordenador do Laboratório de Biotecnologia. Atua nas áreas de Biotecnologia, Genética com ênfase em Genética de Micro-organismos e Genética Molecular Humana.

E-mail: adolfo.mot@gmail.com

Agda Eunice de Souza

É graduada em Licenciatura em Matemática e Física pela Universidade Estadual Paulista (UNESP) e em Licenciatura em Química pela Universidade Paulista (UNIP). Possui Mestrado e Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais, pela Universidade Estadual Paulista. É Professora Assistente Doutora do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT/UNESP, Presidente Prudente, SP. É líder do Grupo de Pesquisa em Materiais Sustentáveis e Funcionais alocado no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos da FCT/UNESP. Atua na linha de pesquisa Materiais Cerâmicos e Resíduos. Desenvolve pesquisas nos temas: resíduo, cerâmica vermelha e cerâmica avançada (titanatos, zirconatos e filmes finos de óxidos condutores transparentes).
E-mail: agda.souza@unesp.br

Aimée G. J. Brito

Aluna de graduação em Bacharelado Engenharia de Materiais- UFRPE/UACSA.
E-mail: aimeejeronimo@gmail.com

Alan Christie Da Silva

Atualmente compõe o corpo docente do colegiado de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) na subárea Projetos Mecânicos e membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais desta Instituição. Doutor em Engenharia de Materiais pela Friedrich-Alexander Universitaet Erlangen-Nuremberg (Alemanha, 2009) estudando as propriedades mecânicas de implantes médicos a base de fosfato de cálcio. Realizou seu estágio pós doutoral no BAM (Bundesantalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin-Alemanha) estudando a impressão tridimensional de corpos de gesso que foram posteriormente convertidos em Hidroxiapatita. Tem experiência na área de preparação de cerâmicas oxidas além da determinação das propriedades mecânicas e estruturais dos materiais.
E-mail: alan.dantas@univasf.edu.br

Amanda Carregari Martinez

É graduanda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, realizou trabalhos de revisão bibliográfica sobre estruturas tubulares para substituição de órgãos do corpo humano durante Iniciação Científica pelo programa da Pibic. Tem grande interesse em estudo de polímeros como materiais para aplicação na área de engenharia de tecidos.
E-mail: a193680@dac.unicamp.br

Ana Paula Mayumi Nozaki

É graduada em Engenharia de Materiais e Manufatura pela USP de São Carlos, mestre em Engenharia Química pela Unicamp, onde é doutoranda. Com grande interesse por biopolímeros e materiais para a área médica, trabalhou ainda durante a graduação com a extração e caracterização de quitina (IQSC-USP), produção de compósito acrílico contendo microfibras de biovidro (SEM-EESC-USP), preparo de blendas poliméricas para aplicação biomédica (University of Liverpool), cultivo de células animais para caracterização biológica (University of Liverpool) e preparo de materiais a base de celulose e amido (LNNano-C-NPEM; SMM-EESC-USP). Durante o mestrado, produziu e caracterizou compósito poliméricos contendo nanocelulose. E, atualmente no doutorado, tem desenvolvido formulações de curativos para a pele.

E-mail: a163874@dac.unicamp.br

André Antunes da Silva

Possui Licenciatura em Matemática (2012) e Física (2018) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/UNESP Campus de Presidente Prudente. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais - (POSMAT), pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2020). Atualmente é Doutorando da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho no programa Ciência e Tecnologia de Materiais - (POSMAT).

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-0149-2310>.

E-mail: antunes.silva@unesp.br

Andréa de Vasconcelos Ferraz

Mestre em Química e Biotecnologia pela Universidade Federal de Alagoas e doutora em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente é professora adjunta da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Tem experiência na área de Ciências de Materiais, com ênfase em materiais cerâmicos, compósitos e novos materiais, bem como na área de Química, com ênfase em polímeros e coloides.

E-mail: andrea.ferraz@univasf.edu.br

Ângela Maria Moraes

É professora titular da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Seu grupo de pesquisa estuda há mais de 25 anos a produção de curativos para lesões de pele e de veículos para liberação controlada de agentes bioativos. Recentemente, tem também atuado no desenvolvimento de produtos e processos para aplicação em engenharia de tecidos

vasculares, ósseos e cartilagosos. Orientou 25 projetos de iniciação científica, 25 dissertações de mestrado, 16 teses de doutorado e 8 investigadores de pós-doutoramento. É autora de quase 100 artigos, 2 livros, 17 capítulos de livros e muitos artigos publicados em anais de congressos nacionais e internacionais em uma vasta gama de tópicos. Tem uma extensa rede de colaborações internacionais com instituições latino-americanas, europeias e da América do Norte.
E-mail: ammoraes@unicamp.br

Aureliano X. Santos

Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, Professor Adjunto do Campus de Engenharia da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE/UACSA.
E-mail: aureliano.xavier@ufrpe.br

Bárbara Gonçalves Rocha

Possui Graduação em Engenharia de Minas pela Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP (2008), Mestrado em Engenharia Mineral pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP (2013) e Doutorado em Biotecnologia (2017) pela UFVJM/UFU. Professora Adjunta no Instituto de Engenharia, Ciência e Tecnologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM no campus de Janaúba/MG e está como Coordenadora do curso de Engenharia de Minas na Universidade supracitada. Tem experiência na área de Engenharia de Minas, com ênfase em Tratamento de Minérios, atuando principalmente em britagem, moagem, classificação, simulação de circuitos de cominuição e concentração de minerais; além do reaproveitamento de rejeitos de mineração como catalisadores na produção de biodiesel – nióbio, terras raras e magnetita.
E-mail: barbara.rocha@ufvjm.edu.br

Beatriz Marques Carvalho

Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista (UNESP) Júlio de Mesquita Filho no campus de Presidente Prudente, São Paulo. Mestranda em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT pela UNESP em Presidente Prudente e é membro do Laboratório de Eletrofiação e Tecnologia (LabElTec), desenvolvendo a pesquisa sobre nanofibras poliméricas com a adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) visando a aplicação em sensores e dispositivos piezoelétricos. Atualmente, atua como Facilitador de Aprendizagem e cursa especialização em Processos Didático-Pedagógico para Cursos na Modalidade a Distância na Universidade Virtual do Estado de São Paulo (UNIVESP).
Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-4041-9346>.
E-mail: beatriz.carvalho@unesp.br

Breno C. C. Oliveira

Aluno de graduação em Bacharelado Engenharia de Materiais- UFRPE/UACSA.
E-mail: oliveira.breno.cezard@gmail.com

Bruna Garcia de Souza do Couto

Formação: Graduanda do curso de Engenharia de Materiais na Universidade Federal do Amazonas. Orientada do Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade. Atua em pesquisas com ênfase em biomateriais cerâmicos (Hidroxiapatita) e biomateriais metálicos para aplicação em implantes dentários.
E-mail: brunagarcia31@gmail.com

Bruno Henrique de Santana Gois

Possui Licenciatura em Matemática (2014) e Química (2019) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/UNESP Campus de Presidente Prudente, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais - (POSMAT), pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2020). Atualmente é Doutorando da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho no programa Ciência e Tecnologia de Materiais - (POSMAT).
Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7308-1444>.
E-mail: bruno.gois@unesp.br

Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Bacharel em Física (1989), mestre em Física (1991) e doutor em Ciências (Física, 1994) pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), livre-docente na área de Física (1999) pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, FFCLRP-USP. Realizou estágio de pós-doutorado na Universidade Técnica de Munique (TUM), Alemanha (1994-1996); na Escola Politécnica de Lausanne (EPFL), Suíça (2003-2004), como professor visitante; além de ter realizado estágios curtos em diversas instituições no exterior, mais recentemente no Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Alemanha (2018-) como professor visitante (Bolsista da Fundação Alexander von Humboldt, Alemanha). Foi professor da FFCLRP-USP, Ribeirão Preto (1996-2006) e é professor titular da Faculdade de Ciências da UNESP, campus Bauru desde 2006. Atualmente é pesquisador principal do Centro para Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF/CEPID/FAPESP); membro titular da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, ACIESP; membro titular do Subcommittee on Polymer Terminology, IUPAC; membro do Advisory Board da Emerald Open Research, Journal o Materials Chemistry C e

Materials Advances (RSC). Foi o Pró-reitor de Pesquisa da UNESP (2017-2021); integrou a Coordenação de Área de Engenharia da FAPESP; foi coordenador de área, Materiais, e membro do CTC-ES na CAPES/MEC. Possui experiência na área de Física Aplicada, com ênfase em Ciência dos Materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: células solares, bioeletrônica, ressonância magnética eletrônica, semicondutores e biomateriais.

E-mail: carlos.graeff@unesp.br

Clarissa de Almeida Olivati

Bacharel e licenciada em Física pela UNESP (1997), mestrado e doutorado em Física Aplicada pela USP (2000). Possui três anos de pós-doutorado pela Unesp, financiado pela Fapesp (2004-2007), bolsista FAPESP/Jovem Pesquisador (2007/2010). Desde 2010 é docente na Unesp-Presidente Prudente-SP. Está credenciada como docente do programa de pós-graduação em ciência dos materiais POSMAT-UNESP desde 2010. Tem experiência na área de Física e Ciência dos Materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: polímeros condutores, filmes ultra finos Langmuir-Blodgett, dispositivos optoeletrônicos, interfaces, caracterizações elétrica e óptica de dispositivos.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-0114-6795>.

E-mail: clarissa.olivati@unesp.br

Deuber Lincon da Silva Agostini

Possui graduação em Licenciatura em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2006), mestrado (2009) e doutorado (2013) em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Tem experiência na área de Ciência e Tecnologia de Materiais, com ênfase em POLÍMEROS, atuando principalmente nos seguintes temas: Eletrofiliação, nanofibras, polímeros condutores, piezoeletricidade, sensores e dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Atualmente é Professor Doutor Assistente na Universidade Estadual "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, no qual desenvolve pesquisa sobre o desenvolvimento de nanofibras poliméricas através da técnica de eletrofiliação para dispositivos fotovoltaicos orgânicos, sensores e sistemas piezoelétricos.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-5314-4065>.

E-mail: deuber.agostini@unesp.br

Durval Baraúna Júnior

Graduado em Medicina Veterinária pela Universidade Federal da Bahia (2001), residência em Clínica- Cirúrgica pela Universidade Estadual de Londrina (2002 - 2004), mestrado em Ciência Veterinária pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (2006), doutorado em Ciência Veterinária pela Universidade Federal do Vale do São Francisco. Tem experiência na área de Medicina Veterinária, com ênfase em cirurgia e clínica de pequenos animais, atuando principalmente nos seguintes temas: cães, gatos, ortopedia, cirurgia, neurocirurgia, ligamento cruzado cranial, doença do disco intervertebral, nutracêuticos, radiologia e tomografia computadorizada.

E-mail: durval.baraunajr@univasf.edu.br

Eduardo Rezende Triboni

Possui graduação em Química pela Universidade de São Paulo (IQSC). Mestrado em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (IQSC). Doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo (IQSC). Pós-doutorado pela Universidade São Paulo. Atualmente é Professor Doutor na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP) e líder do Laboratório de Nanotecnologia e Engenharia de Processos – NEP - da EEL-USP.

E-mail: trinobier@usp.br

Erlon Rabelo Cordeiro

Doutor em Engenharia Industrial pela Universidade Federal da Bahia (2016), Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal do Ceará (2004) e graduado em Engenharia Mecânica também pela Universidade Federal do Ceará (1999). Desde 2006 é professor da Fundação Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, lotado no colegiado de Engenharia Mecânica.

E-mail: erlon.cordeiro@univasf.edu.br

Eudes Borges de Araújo

Bacharel em Física pela Universidade Federal do Ceará (1993), Mestre em Física pela Universidade Federal do Ceará (1995), Doutor em Física pela Universidade Federal de São Carlos (1999) e Livre Docente pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2005). Atualmente é Professor Titular do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus de Ilha Solteira.

E-mail: eudes.borges@unesp.br

Fernanda Cavalcante de Alencar

Graduada em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), mestre e doutoranda em Ciência dos Materiais pela mesma instituição. Pós-graduada em Engenharia de Produção e Gerenciamento de Projetos pela Faculdade Única. Atualmente, é membro do grupo de pesquisa que atua no desenvolvimento de materiais compósitos e poliméricos. Tem experiência na área de projetos e ensaios mecânicos.

E-mail: nandacvalencar@gmail.com

Fernanda Silva Moreira

Graduada em Engenharia Civil pelo Centro Universitário Christus (Unichristus), com mobilidade internacional na Universidade da Beira Interior (UBI), Portugal. Especialista em Desenvolvimento e Gerenciamento de Projetos em BIM pela Unyead Educacional. Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Atualmente atua como pesquisadora no Laboratório de Captura e Adsorção de CO₂ e na coordenação do grupo de estudos sobre ESG (Environmental, Social e corporate Governance) do Instituto para Inovação na Construção Civil (Inovacon) e como membro convidado no comitê CEE-256-ESG da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Pesquisa sobre adsorção de gases oriundos do tratamento termoquímico de biomassas e na difusão dos princípios de sustentabilidade no meio empresarial.

E-mail: engfernanda.smoreira@gmail.com

Fernando Brondani Minussi

Engenheiro de Materiais, com ênfases em Materiais Metálicos e Cerâmicos (DEMA-UFSCar, 2011), Bacharel em Química Fundamental (IQSC-USP, 2017) e Mestre em Ciência dos Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada (DFQ-UNESP, 2019). Atualmente é aluno de Doutorado em Ciência dos Materiais, área de concentração Química de Materiais (DFQ-UNESP).

E-mail: f.minussi@unesp.br

Flavia Landgraf Cuzzati

É graduanda de Licenciatura em Física pela Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT/UNESP. Desenvolve pesquisa de Iniciação Científica na área de cerâmica avançada, com bolsa CNPq, junto ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos da FCT/UNESP.

E-mail: flavia.cuzzati@unesp.br

Francimario Beserra Nesio

Técnico Administrativo em Educação - TAE, atuando como Técnico em Laboratório/área Mecânica. Graduado em Ciências com Habilitação em Matemática pela Universidade de Pernambuco (2004); Especialização em Metodologia do Ensino Superior pela Faculdade internacional de Curitiba - FACINTER.

E-mail: francimario.nesio@univasf.edu.br.

Francisco Samonek

Graduado em Letras pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de União Vitória, especialista em Gestão de Iniciativas Sociais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, mestre em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais pela Universidade Federal do Acre e doutor em Projetos pela Universidade Internacional Iberoamericana - UNINI México. Desenvolvedor e reapplicador das Tecnologias Sociais dos “Encauchados de Vegetais da Amazônia” e “Cernambi Virgem Ecológico - CVE”. Consultor da Cooperativa de Produção dos Ecoextrativistas da Amazônia (COOPERECO) e, diretor administrativo e pesquisador do Polo de Proteção da Biodiversidade e Uso Sustentável dos Recursos Naturais (POLOPROBIO).

E-mail: franciscosamonek@yahoo.com.br

Jean Carlos Silva Andrade

Formação: Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEM na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2014). Vínculo: Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais e permanente no PPGCEM na Universidade Federal do Amazonas. Área de atuação: Ciência e Engenharia de Materiais, com ênfase em materiais cerâmicos, atuando principalmente em trabalhos que envolvem os seguintes temas: cerâmica estrutural/avançada, formulação, processamento e desempenho de materiais, síntese inorgânica, aproveitamento de resíduos industriais, tratamento de minérios, biocerâmica, biocompósito e inovação tecnológica.

E-mail: jean.engmateriais@gmail.com

Jefferson Natanael Barbosa

Bacharel em Medicina Veterinária pela Universidade Federal do Vale do São Francisco, com experiência em clínica medica e cirúrgica de pequenos animais. Atualmente é Mestrando em Ciências Veterinária pela Universidade Federal do Vale do São Francisco.

E-mail: jefferson_natanael@hotmail.com

Jéssica M. M. Silva

Aluna de graduação em Bacharelado Engenharia de Materiais- UFRPE/UACSA.
E-mail: jessica_micaelly@hotmail.com

Jéssica Mantelato Bomfim Corrêa

Bacharel em Engenharia Física pela Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS) e técnico em eletroeletrônica pelo SENAI “Duque de Caxias”. Foi bolsista do programa institucional de iniciação científica modalidade PIBIC entre os períodos de agosto de 2016 a julho de 2017 e agosto de 2019 a julho de 2020.
Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-6906-6716>.

E-mail: jessica.mantelato@unesp.br

João Paulo Silva Spechotto

Estudante de graduação em Engenharia Química na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), bolsista de Iniciação Científica no Laboratório de Nanotecnologia e Engenharia de Processos – NEP - da EEL/USP.

E-mail: jopa.spechotto@usp.br

João Vitor Paulin

Licenciado em Física (2010-2014) e mestre (2014-2016) e doutor (2016-2021) em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Campus de Bauru. Durante o doutorado, realizou um estágio de pesquisa (2018-2019) junto ao programa de Materiais Avançados Sustentáveis (Sêr SAM) na Universidade de Swansea, Reino Unido. Atualmente é Pesquisador Colaborador no Departamento de Nano Dispositivos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e bolsista Pós-Doutorado da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Possui experiência nas áreas de Física e Química, com ênfase em Física Aplicada. Atua no desenvolvimento e caracterização de materiais sustentáveis para dispositivos eletrônicos e bioeletrônicos.

E-mail: joao.paulin@unesp.br, jv.paulin@lnnano.cnpem.br

João Vitor Pires Afonso

É graduado em Física pela Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT/UNESP. Atuou no desenvolvimento de pesquisa, com bolsa PIBIC/UNESP, nos temas cerâmica estrutural e resíduos sólidos junto ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos da FCT/UNESP.

E-mail: joao.pires@unesp.br

José Carlos Calado Sales Júnior

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEM na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2012). Professor Associado do Departamento de Engenharia de Materiais e do Programa de Pós-Graduação em Design na Universidade Federal do Amazonas. Atua na área de Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase em materiais cerâmicos, além de desenvolver atividade relacionadas com técnicas de caracterização, controle de qualidade, inovação tecnológica, aproveitamento de resíduos sólidos, e desenvolvimento de cerâmicas elétricas.

E-mail: jccalado@gmail.com

José Souto Sarmento

Graduado em Física pela Universidade Federal do Ceará - UFC, Mestre em Ensino de Ciências e Matemática com eixo temático na área de Física pela Universidade Federal do Ceará - UFC. Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Ceará – UFC. Pesquisa Cerâmicas Avançadas aplicadas a telecomunicações, especificamente antenas nas faixas de Micro-ondas e Rádio Frequência. Faz parte do grupo de pesquisa em Química e Materiais GQMat. Tem experiência com Ciência dos Materiais investigando propriedades dielétricas e estabilidade térmica de antenas, Difração Raios-X e Espectroscopia de Raios - X para Materiais e Física experimental. É sócio regular da Sociedade Brasileira de Física - SBF, com ID 25361.

E-mail: josesoutosarmento@gmail.com

Josilane Soares da Silva

Mestranda em Ciência dos Materiais, com ênfase em Materiais cirúrgicos pela Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, possui graduação pela mesma instituição (2020). Possui experiência em clínica médica e cirúrgica de equinos, clínica médica de pequenos animais e Microbiologia.

E-mail: josilane.soares@discente.univasf.edu.br

Kaio Luan da Silva Fonseca

Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Tem experiência na área de projetos e ensaios mecânicos. Atualmente, é membro do grupo de pesquisa que atua no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais.

E-mail: kaio-luan@hotmail.com

Karla Aparecida Guimarães Gusmão Gomes

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto (2008) e mestrado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (2011). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Orgânica Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: modificação química de materiais lignocelulósicos, adsorção de corantes catiônicos. Doutora em Química, Área de Concentração Química Orgânica, pela Universidade Federal de Minas Gerais. Tem experiência na área de Química, atuando principalmente nos seguintes temas: peptídeos antimicrobianos, síntese química de peptídeos, análise estrutural e conformacional.

E-mail: karla.gusmao@ufvjm.edu.br

Karoline S. F. Luz

Mestre em Engenharia Física UFRPE/UACSA.

E-mail: karol_ferreira15@hotmail.com

Leandro Miranda Nascimento

Doutorando no curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará desde 2018. Mestre pela Universidade Federal de Ouro Preto no programa REDEMAT em 2016. Graduado em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Minas Gerais em 2010. Trabalhou na unidade Cearense do grupo Gerdau em 2011-2013 nos setores de Pátio de Sucatas e Aciaria. As linhas de pesquisa de interesse são: Processos de Aglomeração. Sinterização. Coqueiria. Aciaria elétrica. Processos de redução. Desenvolvimentos de novos aglomerantes com aplicação na siderurgia. Reaproveitamento de resíduos siderúrgicos.

E-mail: leandromn.metalurgica@yahoo.com.br

Leonardo M. de Lima Leandro

Graduado em Administração de Empresas pela Faculdade de Olinda, doutor em Ciências – Desenvolvimento Socioambiental e mestre em Planejamento do Desenvolvimento pelo Núcleo de Altos Estudos Amazônicos da Universidade Federal do Pará, com pós-doutorado em Economia Aplicada pela Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo. Professor do Colegiado de Administração da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Líder no Núcleo de Estudos Interdisciplinares: História, Economia e Tecnologias, onde pesquisa questões no campo da História Econômica, especialmente crédito hipotecário, formação econômica e tecnologias sociais.

E-mail: leonardo.leandro@univasf.edu.br

Longmon dos Anjos Barbosa

Graduado em Gestão da Produção Industrial e pós-graduado em Indústria 4.0. Atualmente é professor do curso técnico em eletromecânica na escola técnica SENAI Petrolina. Tem experiência em manutenção mecânica, processos de fabricação e tecnologia e resistência dos materiais.

E-mail: contatos.longmon@gmail.com

Lucas Kaique Martins Roncaselli

Possui graduação em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2012). Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa de Pós-graduação POSMAT na Unesp (Presidente Prudente) em fevereiro de 2016. Concluiu Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa de Pós-graduação POSMAT na Unesp (Presidente Prudente) em abril de 2021. Professor pela rede privada. Leciona o curso de Física para o ensino médio e fundamental.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-9077-4389>.

E-mail: lucaskaique@hotmail.com

Lucas Michelão Martins

Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2011), mestrado em Pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2014) e doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2018). Tem experiência na área de

Química Orgânica e de Materiais, com ênfase em Síntese Orgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: reações multicomponentes, compostos heterocíclicos, derivados de grafeno e catálise com compostos de níobio.

E-mail: lm.martins@unesp.br

Lucineide Balbino da Silva

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba, Campus II (1995), mestrado (1998) e doutorado (2003) em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Professora Associada IV da Universidade Federal da Paraíba. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Polímeros e Aplicações, envolvendo os seguintes temas: processamento, reologia e propriedades. Tem desenvolvido pesquisas para aplicações mais sustentáveis utilizando resíduos provenientes de atividades pesqueira (concha de molusco), agrícola (fibra vegetal) e industrial (borracha de solado de calçados) como cargas para polímeros no desenvolvimento de compósitos, como também na reciclagem de polímeros, blendas e compósitos.

E-mail: lucineide@ct.ufpb.br

Ludimila Rodrigues dos Passos

Graduada em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Tem experiência na área de manutenção mecânica e ensaios mecânicos.

E-mail: ludimila.engmec@gmail.com

Luis Iván Negrin

Possui graduação em Licenciatura pelo Instituto Superior Pedagógico Felix Varela (1984), graduação em Ingeniería Mecánica pela Universidad Central de Las Villas Marta Abreu (1992), mestrado em Diseño Mecánico pela Universidad Central de Las Villas Marta Abreu (1995) e doutorado em Ingeniería Mecánica no Tribunal Nacional de Ingeniería Mecánica (1998). Atualmente é professor - Universidad Central de Las Villas Marta Abreu. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em CAD, ensaios mecânicos, simulações numéricas com Método dos Elementos Finitos, biomecânica, biomateriais e pós-colheita de produtos agrícolas.

E-mail: linegrin@uclv.edu.cu

Luiz Carlos da Silva Filho

Possui graduação em Bacharelado em Química pela Universidade de São Paulo (2001), Licenciatura Plena em Química pela Universidade de São Paulo (2005), Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade de São Paulo (2005) e doutorado em Química Orgânica pela Universidade de São Paulo (2006). Pós-Doutoramento no Instituto de Biociências de Rio Claro na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, e título de Livre-docente pela Faculdade de Ciências-UNESP (2016). Atualmente é Professor Adjunto na Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Síntese Orgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: Síntese Orgânica, Pentacloro de Níbio, Ácido de Lewis, Reações multicomponentes e síntese de corantes orgânicos.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-6674-2160>.

E-mail: luiz.carlos@unesp.br

Marcos Antonio da Silva Irmao

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2000), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Campina Grande (2002) e Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande-UFCG. Atualmente é professor da Universidade Federal do Vale do São Francisco. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em Dinâmica dos Corpos Rígidos, Elásticos e Plásticos, atuando principalmente nos seguintes temas: análise de falhas, sistemas de engrenagens, estruturas e sinais de vibração.

E-mail: marcos.silva@univasf.edu.br

Marcos Júnio Alves dos Santos

Mestrando em Química (2022) na área de química dos materiais, Graduando da Engenharia de Minas (2020) na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Possui graduação no Bacharelado em Ciência e Tecnologia (2020). Atuante em projetos de ensino e extensão na área de Geologia, Hidrogeologia e Minérios. Aluno de Iniciação Científica em Biocombustíveis.

E-mail: marcos.junio@ufvjm.edu.br

Maria Inês Basso Bernardi

Graduada em Engenharia Industrial Mecânica pela Universidade Metodista de Piracicaba (1985), mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1988) e doutora em Ciência e Engenharia dos

Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2001). Atualmente é especialista de laboratório da Universidade de São Paulo. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em materiais não metálicos, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese química, filmes finos, materiais óxidos em geral, pigmentos e materiais nanoestruturados. Especialista nas técnicas de caracterização de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

E-mail: m.basso@ifsc.usp.br

Maria Karoline Torres dos Santos

Licenciada em Matemática pela Universidade de Pernambuco (UPE), graduada em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), pós-graduanda em Engenharia de Segurança do Trabalho. Tem experiência na área de manutenção mecânica e ensaios mecânicos.

E-mail: karolinetorres90@hotmail.com

Mateus Oliveira de Amorim

Formado em Engenharia de Materiais e Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) na Universidade Federal do Amazonas. Orientado pelo Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade. Atua em pesquisas relacionadas na obtenção e caracterização de materiais cerâmicos e biocompósitos.

E-mail: mateusoliveiradeamorim@gmail.com

Mayara Rhasna da Silva Dionizio

Graduanda do curso de Engenharia de Materiais na Universidade Federal do Amazonas. Orientada do Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade. Atua em pesquisas relacionadas na obtenção e caracterização de materiais cerâmicos e biocimentos.

E-mail: mayara_silva_17@hotmail.com

Mayara S. S. Nascimento

Aluna de graduação em Bacharelado Engenharia de Materiais- UFRPE/UACSA.

E-mail: nascimento.mayaraa@gmail.com

Milliane Passos da Silva Palácio

Doutoranda em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal do Ceará. Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal do Ceará (2020). Especialista em Metodologia do Ensino da Matemática e da Física pela Faculdade Integrada da Grande Fortaleza (2017). Licenciada em Física pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (2014). Já foi professora substituta no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará em 2015. Já foi professora temporária na Escola Estadual de Educação Profissional Raimundo Célio Rodrigues 2016 – 2017 e na Escola Estadual de Educação Profissional Professor Onélio Porto em 2018. Atua nas seguintes linhas de pesquisa: síntese e caracterização de nanomateriais, cristais inorgânicos dopados com lantanídeos, estruturadas em core-shell.

E-mail: millianepassos@alu.ufc.br

Nelson Cárdenas Olivier

Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidad Central “Martha Abreu” de Las Villas, mestre e doutor em Engenharia Mecânica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Atualmente é Professor Associado da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), atuando principalmente nas seguintes áreas: comportamento mecânico de materiais, estruturas navais e oceânicas, ensaios mecânicos, processos de fabricação, biomecânica, pós-colheita de produtos agrícolas e bioconstrução.

E-mail: nelson.cardenas@univasf.edu.br

Paula de Freitas Rosa Remiro

É graduada em Química pela Universidade Federal de São Carlos, mestra e doutora em Engenharia Química na área de Controle Ambiental pela mesma instituição. Possui doutorado Sanduiche pela Universidade de Bremen/Alemanha onde desenvolveu estudos na área de forças de interação de superfícies. Possui pós doutoramento na área de Drug delivery pela Universidade de Parma/Itália. Atualmente compõe o quadro de pós doutorandos na Unicamp, onde desenvolve pesquisa também na área de Drug delivery, atuando no desenvolvimento de novas formulações para entrega de fármacos em mucosa oral.

E-mail: pirosa@unicamp.br

Pedro Henrique Nogueira Garcia

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC), especialista em Engenharia e Segurança do Trabalho pelo Centro Universitário Christus (UNICHRISTUS), mestre em Engenharia e Ciência de Materiais pela UFC e doutorando em Engenharia e Ciência de Materiais pela UFC. Tem experiência em obras públicas e gerenciamento e acompanhamento de obras. Tem interesse nas áreas de Engenharia e Ciência de Materiais, Engenharia e Segurança do Trabalho e Planejamento e Controle de Obras.

E-mail: pedro.nogueira.garcia@gmail.com

Pedro Leonardo Silva

Possui Licenciatura em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/UNESP Campus de Presidente Prudente (2021), atualmente é Mestrando em Ciência e Tecnologia de Materiais - (POSMAT), pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-8533-6870>.

E-mail: pedro.leonardo@unesp.br

Rafael Garcia Candido

Possui graduação em Engenharia Bioquímica pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Mestrado em Ciências pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Doutorado em Ciências pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Atualmente é aluno de Pós-doutorado no Laboratório de Nanotecnologia e Engenharia de Processos – NEP - da EEL-USP.

E-mail: rafaelgcandido85@gmail.com

Rafael Maza Barbosa

Possui formação técnica em Bioquímica pela ETECAP (2008), graduação em Farmácia pela Universidade São Francisco - USF (2012). Mestrado em Engenharia Química na área de biomateriais, pela universidade de Campinas - FEQ - UNICAMP (2019) e é especialista em gestão empresarial com ênfase em projetos pela FGV - Campinas, com TCC intitulado “Gerenciamento de Projetos para Ensaios Clínicos Aplicados à Terapia Avançada”. Atualmente é aluno do curso de Doutorado na faculdade de engenharia química (FEQ) da UNICAMP. Atuante na área farmacêutica e biotecnológica, em empresas privadas, desde 2006, adquiriu conhecimentos em controle de qualidade microbiológico e físico-químico, fermentação e purificação de proteínas e anticorpos monoclonais, biologia molecular, cultivo celular, terapias avançadas e biomateriais.

E-mail: r179606@dac.unicamp.br

Rafaella da Silva Gomes Alves

Doutoranda do Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais-UFC, atuando no projeto de aperfeiçoamento de materiais porosos, no Laboratório de Materiais Nanoporosos (LMN). Possui graduação em Química pela Universidade Estadual do Ceará (2015), Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais Universidade Federal do Ceará (2019). Foi estudante/bolsista da Universidade Estadual do Ceará, sendo aluno de iniciação científica atuando no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão Microbiana (LECOM) na graduação e no Mestrado no Laboratório de Proteção Contra Corrosão (LPC), atuando principalmente nos seguintes temas: inibição de corrosão e Silanização, técnicas eletroquímicas. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Eletroquímica e corrosão.
E-mail: rafaellaalves719@gmail.com

Renata A. Silva

Engenheira de Materiais.
E-mail: renataarcelino@gmail.com

Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal do Ceará, Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Uberlândia, Doutor (DPhil) em Tecnologia de Materiais pela Brunel University, Inglaterra. É Professor Associado IV da Universidade Federal do Ceará, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Coordena o Laboratório de Materiais Cerâmicos. Áreas de atuação: fabricação e caracterização de materiais cerâmicos; aproveitamento de resíduos como matéria-prima para a indústria cerâmica; bio-cerâmicas; tribologia de materiais para freios.
E-mail: emilio@ufc.br

Roger Clive Hiorns

Formado em Química pela Universidade de Birmingham, Reino Unido, mestrado em Química pela Universidade de Kent, Reino Unido, PhD em Química pela Universidade de Kent e doutorado pela Universidade de Montpellier, França. Editor da revista científica "Polymer International", membro da IUPAC na divisão de polímeros. Atualmente desenvolve pesquisa na Université de Pau et les Pays de l'Adour (UPPA) na área de síntese de novos polímeros para aplicação em sensores, dispositivos piezoelétricos e fotovoltaicos, além de atuar como diretor de pesquisa do Centro Nacional de Pesquisa Científica – CNRS.
*Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-9887-5280>.
E-mail: roger.hiorns@univ-pau.fr*

Silvio Rainho Teixeira

É bacharel em Física pela Universidade de Brasília. Possui mestrado em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo, SP e doutorado em Física Aplicada pela Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. É Professor Livre Docente do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT/UNESP, Presidente Prudente, SP. É colaborador do Grupo de Pesquisa em Materiais Sustentáveis e Funcionais alocado no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos da FCT/UNESP. Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física da Matéria Condensada, atuando principalmente nos seguintes temas: argilominerais, resíduos sólidos e materiais cerâmicos funcionais e tradicionais.
E-mail: silvio.rainho@unesp.br

Valéria Sousa dos Santos

Possui graduação em Licenciatura em Química pela a Universidade Federal do Ceará (2015) mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela a Universidade Federal do Ceará (2020). Possui curso Técnico em Mecânica Industrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (2004). Atuou por 9 anos no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI em atividades voltadas para pesquisas laboratoriais com foco no desenvolvimento tecnológico industrial, onde desenvolveu trabalhos no ramo metrológico com calibração de equipamentos na área dimensional, pressão e temperatura, realizou ensaios mecânicos destrutivos e não destrutivos em materiais metálicos e não metálicos. Atuou como bolsista de apoio técnico no Laboratório de Difração de Raios X, na Universidade Federal do Ceará durante 01 ano.
E-mail: valeriasantos@alu.fuc.br

Verônica C. S. Diniz

Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais, Professora Adjunta do Campus de Engenharia da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE/UACSA.
E-mail: veronica.diniz@ufrpe.br

Vitor Hugo Uzeloto Fernandes Mingroni

Atualmente cursa graduação em Física, bolsista CNPq e FAPESP de iniciação científica para o desenvolvimento de dispositivos piezoelétricos e fotovoltaicos na Faculdade de Ciência e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (FCT-Unesp).
*Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7397-8235>.
E-mail: v.mingroni@unesp.br*

Vitória Maria Rodrigues Vasconcelos

Doutoranda em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal do Ceará (2020) e Graduada em Química pela Universidade Estadual do Ceará (2017). Atua nas seguintes áreas: semicondutores, óxidos magnéticos nanoestruturados, funcionalização de superfície e células solares orgânicas.

E-mail: vitoriavasconcelos@alu.ufc.br

Wênnya Joyce Carneiro Rodrigues Ramalho

Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (2018) e mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (2021). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Cerâmicas, atuando principalmente nos seguintes temas: argilas e seus usos (caulinita, bentonita, organofílica e zeólita), fluidos de perfuração aquosos e não aquosos, caracterização microestrutural e mecânica de materiais, purificação de argilominerais, atomização e secagem de pós cerâmicos e de produtos biológicos, e em Polímeros, nas áreas de atuação em: processamento e propriedades de blends poliméricas.

E-mail: wennya_ramalho@hotmail.com

Willas Matias da Silva

Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Vale do São Francisco- UNIVASF, Campus Juazeiro-BA.

E-mail: willas.mathias@hotmail.com

Yurimiler Leyet Ruiz

Doutor em Ciências Físicas na Universidad de Oriente/Cuba (2011). Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais e permanente no PPGFIS e no PPGCEM, na Universidade Federal do Amazonas. Coordenador do Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT). Atua nas áreas de Engenharia e Física, com ênfase em Física da Matéria Condensada, atuando principalmente nos seguintes temas: Sínteses e caracterização de materiais, propriedades elétricas, materiais ferroelétricos, condutividade iônica e eletrônica de materiais, materiais para dispositivos de armazenamento de energia.

E-mail: yurileyet@gmail.com

Índice remissivo

A

agricultura familiar 231, 290
antibacteriana 16, 18, 23, 94
aplicações tecnológicas 70, 85, 92, 93,
271, 279

B

biocerâmicas 17, 42, 49, 53, 76, 78, 329
biocompatibilidade 17, 22, 31, 32, 33, 34,
35, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 60, 61, 183, 185,
274, 311
biodegradável 172, 180, 181, 222
biodiesel 14, 289, 290, 291, 292, 293, 295,
296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303,
304, 305, 306, 307, 308, 309, 310
biomaterial 12, 17, 32, 35, 184, 185, 186,
188, 193
biomédica 12, 14, 16, 24, 31, 313
borracha natural 13, 216, 217, 219, 220,
221, 222, 224, 225, 226, 227, 229, 230,
231

C

características estruturais 90, 91, 275
células solares 12, 14, 80, 81, 108, 110,
111, 114, 115, 118, 120, 122, 234, 281,
316, 331
cerâmicas funcionais 12, 69, 84
cimentos 12, 25, 31, 35, 36, 37
cirurgias veterinárias 13, 202, 203, 206,
213
comunidade científica 42, 108, 122, 129,
130
construção civil 12, 16, 71, 72, 79, 129,
130, 141, 149
consumo de energia 69, 70, 72, 84

D

defeitos ósseos 31, 35, 36
doenças neurológicas 271, 276

E

eletrostática 188, 234, 238
engenharia tecidual 13, 14, 16, 17, 22, 172,
173, 178, 181, 184, 185, 187, 189, 190
engenheiros 12, 214, 235
extrusão 13, 22, 153, 156, 165, 167

F

fase mineral 12, 17, 33, 34, 35, 38, 61
físico-químicas 42, 54, 65, 258, 264, 271,
277, 289, 290, 294, 304, 306, 310
físicos 12, 57, 148, 235, 267, 277
fontes naturais 12, 30, 39, 54
fosfatos de cálcio 31, 33, 34, 36, 37, 40,
41, 54, 61, 64

H

haletos 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114,
116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123
hidroxiapatita 12, 16, 17, 20, 26, 30, 31, 33,
35, 40, 41, 42, 44, 46, 48, 49, 50, 54, 55,
64, 78, 79

I

implantes dentários 12, 48, 56, 66, 68, 315
implantes ortopédicos 16, 17, 31
índices de acidez 290, 301

L

látex 13, 217, 218, 222, 223, 226, 227,
230, 231, 232

M

materiais poliméricos 219, 230, 233, 310
 matérias-primas 14, 40, 42, 153, 154, 157,
 159, 160, 163, 165, 167, 227, 228, 230,
 291, 292, 296, 297, 298, 299, 300, 302, 306
 médicos 12, 37, 222, 235, 312
 melanina 14, 270, 272, 273, 274, 275, 276,
 277, 278, 279, 280, 281, 282, 286
 microestrutura 37, 59, 70, 77, 115, 148,
 164, 219, 225
 mineração 12, 132
 multi-componentes 250, 251

N

náilon 203, 204, 205
 nanopartículas 12, 15, 16, 18, 19, 20, 23,
 24, 25, 26, 44, 72, 76, 78, 91, 94, 95, 96,
 142, 164, 280

O

osseointegráveis 49, 64
 osteocondutividade 17, 31, 35, 60, 61
 óxido de grafeno 234, 235, 236, 243, 314

P

piezoelétricos 14, 76, 83, 84, 233, 235,
 237, 247, 314, 316, 329, 330
 pigmento natural 14, 270, 272
 poliamida 13, 202, 203, 204, 205, 206, 213
 polietileno 13, 153, 154, 156, 157, 159, 164
 polímeros 14, 26, 32, 63, 85, 155, 156,
 162, 167, 171, 172, 173, 179, 180, 184,
 188, 189, 190, 234, 239, 240, 241, 243,
 247, 255, 260, 265, 280, 312, 313, 316,
 324, 329

propriedades mecânicas 13, 26, 33, 41, 50,
 54, 61, 62, 79, 147, 150, 155, 162, 176,
 177, 179, 180, 182, 185, 188, 202, 210,
 213, 215, 217, 219, 222, 228, 230, 241, 312

Q

químicos 12, 54, 57, 58, 139, 155, 235,
 255, 260, 267, 290, 291, 308, 310

R

radiação 92, 96, 111, 280
 reaproveitamento 13, 129, 130, 139, 140,
 143
 reciclagem 122, 140, 149, 154, 155, 156,
 163, 324
 resíduos 13, 37, 40, 58, 128, 129, 130,
 134, 137, 139, 140, 143, 144, 145, 149,
 155, 156, 187, 189, 291, 299, 303, 319,
 321, 322, 324, 329, 330

S

scaffold 22, 39, 45, 46, 172, 176, 177, 178,
 179, 180, 184, 186, 192, 194, 195, 196,
 197, 199, 200, 201
 sinterização 12, 69, 70, 71, 72, 73, 75, 76,
 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 90, 91,
 93, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105,
 148
 sólidos moleculares 250, 251, 255, 264
 subprodutos 116, 129, 130, 134, 148
 supramolecular 251, 252, 254, 256, 257,
 266, 267, 268
 sustentabilidade 13, 42, 70, 218, 318

T

tecidos ósseos 49, 54

www.PIMENTACULTURAL.com

ENGENHARIA DE MATERIAIS

materializando o futuro

