

Engenho

ISSN: 2176-3860

Revista de Estudos sobre as áreas de Engenharia e Tecnologia

Centro Universitário Padre Anchieta Jundiaí/SP
Faculdades de Engenharia e de Tecnologia

UNIANchieta

Sumário

Descoloração e desulfatização como sistema de tratamento de efluente industrial.	3
Aline Cristina Andrade/ Fabiano Costa Oliveira/ Rafael Santos Bereta/ Antonio Cesar Teixeira de Toledo/ Anderson Paulo Floresti	
Desenvolvimento de um creme com efeito protetor e regenerador cutâneo: uso especial em diabéticos, empregando ativos nanoencapsulados.....	25
Dênis William da Silva Garbim/ Claudemar José Trevizam/ Hipólito Alberto da Silva Gomes	
Energia de ativação de compostos de borracha reticulados com peróxidos orgânicos.....	54
Nicolas Moreno Scopim/ Natália Regina Righi / Claudemar José Trevizam/ Vanderlei Inácio de Paula	
Estudo sobre ineficiências em sistema de ar comprimido para sopragens em tubulações de óleos e gorduras a fim de evitar atrasos na produção proveniente de obstruções em tubulações.....	83
Bianca Azevedo Silva / Robson Ferreira Santos Tatiana Lança/ Flávio Gramolelli Junior	
Moringa olifera como alternativa ao sulfato de alumínio no processo de coagulação no tratamento de água.....	98
Marcos Antônio dos Santos/ Raquel Carnivale Silva Mellilo/ Claudemar José Trevizam/ Cristiane Rochi de Oliveira	
Simulação termodinâmica para previsão do desgaste e propriedades físicoquímicas de massa de tamponamento com reciclado.....	116
Bianca Maria Gomes da Silva/ Elaine Cristina Marques Esper/ Renato Carajescov Nonato	

DESCOLORAÇÃO E DESULFATIZAÇÃO COMO SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Aline Cristina Andrade (Centro Universitário Padre Anchieta)

Fabiano Costa Oliveira (Centro Universitário Padre Anchieta)

Rafael Santos Bereta (Centro Universitário Padre Anchieta)

Antonio Cesar Teixeira de Toledo (Centro Universitário Padre Anchieta)

Anderson Paulo Floresti (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

A fabricação de corantes sintéticos se iniciou com a expansão do comércio para atender demandas de consumo, que por sua vez trouxe preocupações para com o meio ambiente devido a subprodutos gerados e parte de corantes não absorvidos em processos, que desaguam em corpos receptores quando não regulados adequadamente, afetando a vida aquática e uso pela comunidade. O presente trabalho avaliou como eficaz a precipitação química como técnica para remoção de sulfato de um efluente industrial oriundo da autocondensação do corante direto Amarelo 11, utilizando os agentes carbonato de cálcio, cloreto de bário e hidróxido de cálcio, sendo este último combinado com o coagulante policloreto de alumínio e potencializado realizando a filtração à vácuo. Desta forma, obteve-se satisfatoriamente um efluente com 91,3% de sulfato removido, reduzindo em paralelo sua coloração e turbidez em 98,21%, assim como indicado nas literaturas guias para um tratamento sem complexidade.

Palavras-chave: efluente industrial; —remoção de sulfato; precipitação química.

ABSTRACT

The manufacture of synthetic dyes began with the expansion of trade to meet consumer demands, which in turn brought concerns about the environment due to by-products generated and part of dyes not absorbed in processes, which flow into receiving bodies when not properly regulated. , affecting aquatic life and community use. The present work evaluated the effectiveness of chemical precipitation as a technique for removing sulfate from an industrial effluent arising from the self-condensation of the direct dye Yellow 11, using the agents calcium carbonate, barium chloride and calcium hydroxide, the latter being combined with the coagulant aluminum polychloride and potentiated by vacuum filtration. In this way, an effluent with 91.3% of sulfate removed was satisfactorily obtained, simultaneously reducing its color and turbidity by 98,21%, as indicated in the guide literature for a treatment without complexity.

Keywords: industrial effluent ;sulfate removal ; chemical precipitation.

1. INTRODUÇÃO

A coloração é uma prática que vem desde a antiguidade, que embora não seja possível apurar a data exata, há registros arqueológicos pertencentes aos fenícios que determinam seu marco no ano de 2000 a. C. As civilizações da época utilizavam substâncias de origem rochosa, animal e vegetal – como pedras, moluscos, insetos e plantas - para desenhos em cavernas, escritas de hieróglifos e tingimento de objetos e tecidos. Acredita-se que a manipulação das cores surgiu na Índia e na China, estendendo-se pelo território da Pérsia, da Fenícia e do Egito (CRQ-IV, 2011, *on-line*). Naquela época os povos já reconheciam que novas cores poderiam ser formadas através da mistura do azul, vermelho e amarelo, tornando a aplicação colorista uma questão social e fortemente correlacionada com status de poder com o passar do tempo, referindo-se a nobreza e o clero (TOMAZELI, 2020), visto que, para produzir uma das cores importantes da história, a púrpura, por exemplo, eram necessários doze mil caramujos para se obter apenas 1,5 gramas deste corante (GERVÁZIO, 2023).

Observando a grande oportunidade de lucro, o comércio logo se beneficiou do tingimento com corantes, principalmente os Fenícios que eram fortes comerciantes marítimos, e se alastrou com exportações. Avançando um pouco no tempo, com a chegada de Cristóvão Colombo às Américas, passou-se a utilizar do Pau-brasil como matéria prima para produção de corante vermelho, e posteriormente nos Estados Unidos no cultivo do Índigo, de cor azul, no século XVIII. Nesse mesmo período, na Inglaterra, ocorre a Revolução Industrial, que possibilitou a expansão das indústrias, principalmente a têxtil (BEZERRA, 2023), que, por sua vez passou a demandar mais corantes para obter produtos com a qualidade que agradasse os consumidores.

Tendo em vista o grande aumento da produção de tecidos, o mercado de corantes naturais passou a não atender a demanda do mercado têxtil e assim pesquisas relacionadas ao aumento do rendimento e eficiência colorística tornaram-se o foco das indústrias. Foram elaborados alguns estudos onde utilizavam combinações destes corantes naturais com substâncias químicas, buscando a obtenção de uma substância de cor com maior rendimento, intensidade e estabilidade, que pudessem atender a demanda e exigência do mercado. Em 1771 houve uma tentativa por Peter Woulfe em manufaturar o Ácido Pícrico através da adição de ácido nítrico sobre o Índigo natural (CRQ-IV, 2011, *on-line*). Contudo, não foi um trabalho popularizado pelo potencial explosivo que o composto apresentava - utilizado posteriormente na Primeira Guerra Mundial em munições (SALVADOR, 2011, *on-line*).

O químico alemão August W. V. Hofmann, por sua vez, em 1855 nomeou como Anilina o componente que comumente era citado em trabalhos e estudos que observou de outros químicos da época, que foi o ponta pé para o inglês William Henry Perkin obter uma solução de

intensa cor púrpura através da oxidação da anilina com dicromato de potássio, a famosa Mauveína ou Malva, marcando historicamente o início do uso dos corantes sintéticos em meados de 1856. Entretanto, junto a essa grande descoberta revolucionária, surgiram subprodutos e também percas no processo aos quais, quando não gerenciados, tornam-se resíduos que podem contribuir com impactos ambientais, afetando a fauna e a flora da região exposta ao efluente contaminado.

A média global de produção de corantes sintéticos passa de 7,5 milhões de toneladas produzidos por ano (QUIMICA E DERIVADOS, 2021, *on-line*), compondo 90% do volume fabricado, o restante é composto pelos corantes naturais. Para realizar a sintetização, as indústrias utilizam um grande volume de água que, quando não é inserida na formulação do produto, é um desafio reutilizá-la por conter substâncias indesejáveis, como subprodutos e sais oriundos da reação de formação do corante ou químicos auxiliares que apenas participam do processo sem serem modificados em reação. Durante o ciclo ativo, isto é, da fabricação à aplicação do corante para tingimento na indústria têxtil ou papelreira, para cada 1 kg de corante utilizado, 8 litros de água são contaminados com o corante e alguns subprodutos, que são eliminados como efluente e parte desta fração engloba uma das classificações do corante, o grupo Direto, ao qual é solúvel em água e sendo assim, pouco absorvido no processo. Portanto, são hidrolisados e descartados em fase aquosa, afetando visualmente e quimicamente o fluído lançado ao meio ambiente, capazes de afetar o equilíbrio do ecossistema aquático pelo bloqueio da luz solar, provocando a diminuição do oxigênio no meio aquático, mesmo que em pequenas concentrações.

Em meados de 1970 surgiram os primeiros registros e notificações de rios poluídos com corantes (e subprodutos). Com isso, não só veio a necessidade de reverter a situação, a fim de amenizar os riscos ambientais provocados pelas sínteses e efluentes não tratados (REZENDE, 2023). Mas também trouxe possibilidades de pesquisas, a fim de definir etapas adequadas de tratamento do efluente, envolvendo ação físico-química, ao qual consiste em adicionar um composto químico capaz de tornar insolúvel o componente indesejável no fluído, para posteriormente ser removido por processos físicos de separação.

Contudo, essa pesquisa tem por finalidade desenvolver um mecanismo eficaz e de fácil implementação para tratar efluente industrial, tomando como base a síntese de um azo-corante da classe dos Diretos, que possa ter deságue em leito pluvial, atendendo exigências determinadas pelo órgão regulamentador CETESB no artigo 19-A do decreto N° 8.468, de 08 de setembro de 1976.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Princípios dos corantes.

Os corantes são substâncias orgânicas solúveis em água, constituídas por um grupo denominado cromóforo, um conjunto de átomos - geralmente insaturados, responsável por atribuir cor ao composto por absorver radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta ou visível, já que possui muitos elétrons com capacidade de absorver energia ou luz visível. A cor emitida pelo fóton liberado pela excitação dos elétrons é a complementação da cor que é absorvida de acordo com o comprimento de onda da energia absorvida pelos cromóforos (FERREIRA, 2023, *on-line*).

Outro grupo constituinte nos corantes é o auxocromo que atribuem alteração na intensidade e comprimento de onda de absorção quando ligados ao cromóforo (SOUZA, 2018, *on-line*). Este concede que o corante e a fibra tenham uma fixação entre si, estabelecendo diversas classificações quanto ao tipo de corantes, tais como reativos, ácidos, branqueadores ópticos, diretos etc.; sendo este último o tipo de corante utilizado no estudo (SANTANA, 2010, p. 26).

A palavra “Direto” para essa classe de corantes significa que foram os primeiros corantes de afinidade com a fibra de algodão, por ser aniônico e o substrato catiônico, sem a necessidade de um mordente - uma substância associada ao tingimento, como um agente ligante, para manter a resistência e durabilidade da tonalidade quanto à lavagem e a exposição ao sol. Por não utilizar mordente, o corante direto é um produto com baixa resistência a lavagem, isto porque caracteriza-se como uma substância altamente solúvel em água (FIOROTTO, 2023, *on-line*). Uma subclasse dos corantes diretos, também chamados de corantes substantivos, é dada como estilbeno, quando não são baseados em reações de diazotação e acoplamento, encontrados na região do amarelo ao laranja, como é o corante utilizado no estudo, o Amarelo Direto 11 (DY11 – nomenclatura ColorIndex).

Os estilbenos são obtidos a partir da condensação de compostos p-nitrosulfonados aromáticos quando submetidos a altas temperaturas e pH alcalino em meio aquoso. Após reações, é necessário que ocorra a etapa de separação do corante de seus subprodutos por meio da diminuição do pH utilizando um ácido inorgânico forte. Visando por custo benefício, existe o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico como opções; contudo, o ácido clorídrico viável para adição no sistema é diluído à 35% de concentração, que acarreta na perda do rendimento na síntese, uma vez que aumenta a quantidade de água por ocupar 65% do volume dedicado a acidificação. Logo, o ácido sulfúrico se torna a melhor opção para acidificar a solução na fase de separação, precipitando o corante e deixando os subprodutos em solução sobrenadante,

realizando uma reação de neutralização com a soda cáustica residual na etapa inicial utilizada para alcalinizar o meio para condução efetiva da autocondensação. A reação de neutralização produz o sulfato de sódio, permanecendo no sobrenadante que entrará na corrente de efluente.

Esses subprodutos gerados acarretam uma alta concentração salina e compostos coloridos no efluente, proveniente da precipitação do corante que foi isolado da água com impurezas, necessitando de uma tratativa mais complexa para deságue adequado em um corpo receptor.

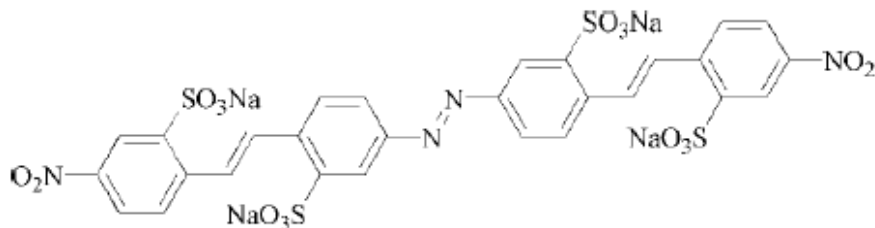


Figura 1 – Molécula do corante Amarelo 11 presente no efluente de estudo.

Fonte: Dos autores (2023).

O efluente industrial: características, regulamentação ambiental e tratativas.

Um efluente de indústrias que realizam a síntese dos corantes, e os consomem no processo fabril de seus produtos, contém uma forte coloração e concentrações de cargas orgânicas e inorgânicas. Quando não é controlado adequadamente, estas características são evidenciadas pelo aspecto que o corpo receptor adquire após contato com o fluido de contaminação, como a cor da água de um rio em seu estado limpo e poluído, conforme diferença dada na Figura 2. A coloração no fluido acarreta turbidez do leito pluvial, suficiente para impedir a passagem da luz solar, atrapalhando a fotossíntese realizada pelos seres clorofilados, chamados fitoplanctons, responsáveis pela maior parte do oxigênio presente na água e por 55% do que está disponível na atmosfera do planeta. Portanto, a alteração da quantidade de oxigênio é diminuída, promovendo impactos negativos no ecossistema aquático e impossibilita o consumo da água pela comunidade. Já o sulfato, o componente residual do fluido de estudo, acarreta aumento do potencial corrosivo do meio e sua condutividade, além de estudos revelarem que a ingestão deste elemento atua como laxante nos seres vivos. Pela preocupação com o meio ambiente, as instituições regulamentadoras, em questão da gestão ambiental, passaram a estabelecer orientações obrigatórias para administração de efluentes industriais, fazendo com que as empresas passassem a adotar estas medidas, estudando possibilidades para que seus despejos em efluentes sejam expostos ao menor risco de contaminação. Apesar de antes ser uma prática considerada inacessível, o incentivo à preservação estabelece retorno benéfico às indústrias como financeiro e social.



Figura 2. Rio em Santa Maria de Jetibá com a água limpa (esquerda) e poluída por corante violeta (direita).

Fonte: Imagem da esquerda retirada do site “Nova notícia” (2017). Imagem da direita retirada do site “A Gazeta” por Edilson Peixoto (2020).

Tratando-se de um efluente com forte carga inorgânica, como o sulfato, e pigmentação escura, para tratá-lo é necessário que diminua o teor do material nele excessivo e da sua coloração, baseando-se nos critérios estabelecidos pelo Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976 no artigo 19-A especialmente nos itens I, III e VIII-I, que diz:

“Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados em sistema de esgotos, provido de tratamento com capacidade e de tipo adequados, conforme previsto no § 4º deste artigo se obedecerem às seguintes condições:

I - pH entre 6,0 (seis inteiros) e 10,0 (dez inteiros); III - materiais sedimentáveis até 20 ml/l (vinte mililitros por litro) em teste de 1 (uma) hora em "cone Imhoff"; [...] VIII - concentrações máximas dos seguintes elementos, conjuntos de elementos ou substâncias: [...] I) sulfato - 1.000 mg/l (mil miligrama por litro)”

Embora a resolução não especifique um limite máximo da tonalidade do efluente, ela estabelece que a coloração do corpo receptor desse efluente não tenha sua cor alterada.

Um dos trabalhos utilizados como base inicial do projeto foi a dissertação da Ariane Soares Molke, que na página 24 descreveu experimentos tratando também sobre a remoção de sulfato, porém em efluente de indústria de anodização, primordial para a escolha da técnica de remoção de sulfato por precipitação química determinada para execução do presente estudo (MOLKE, 2019). Em sua escrita, dos métodos conhecidos e já documentados, as outras opções como a degradação biológica e a separação por membranas, exigem um alto investimento e equipamentos maiores para a realização do processo; além disso, a autora diz que estas técnicas, somando a eletrocoagulação, são mais eficientes quando o efluente apresenta baixa

concentração de sulfato. Desta forma, a precipitação química torna-se a mais viável para tratar do efluente e vantajosa para o tempo reduzido para elaboração do projeto.

Por estudos entende-se que o sulfato possui uma alta solubilidade quando aquoso, demonstrando que há uma dificuldade em sua extração do meio líquido. Apesar de fontes tratarem de um efluente de outro ramo industrial, os conceitos descobertos foram interessantes o suficiente para serem reproduzidos com o efluente do estudo. Dentre as substâncias escolhidas para os ensaios, como o hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e o cloreto de bário, a literatura informa que a eficiência dos sais formados pelo bário quanto a insolubilidade é maior; entretanto, oferece um risco maior por entregar resíduos tóxicos e exige um investimento maior quanto ao uso dos químicos de cálcio (MOLKE, 2019). As aplicações com hidróxido de cálcio tornam-se mais atrativas e mais utilizadas pelo fato deste possuir uma boa disponibilidade e distribuição no mercado, além da segurança em decorrência da toxicidade quando comparado aos sais de bário, e por ser um método menos complexo de ser administrado.

Outro trabalho utilizado para projeção dos resultados possíveis a serem obtidos foi partes da teoria do artigo técnico online de Bruno C. S. Ferreira *et al* (2011). O autor descreve a eficiência do uso dos agentes precipitantes hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio em concentrações de sulfato no efluente superiores a 1200 mg/L. Já o arquivo acadêmico de Fabrícia Maria Santana Silva (SILVA, 2008), apesar de retratar de lixiviado em aterro, conta na página 49 sobre como o hidróxido de cálcio foi capaz de reduzir turbidez e cor em uma faixa superior de 50%, aumentando a expectativa no uso deste agente precipitante para o projeto.

Encontrou-se com as pesquisas realizadas para inicialização das tratativas, documentos que tratam sobre agentes coagulantes auxiliares no processo de correção dos efluentes, que embora não citam efluentes com características semelhantes ao de estudo, tornaram-se interessantes envolver os coagulantes descritos nos ensaios em bancada para potencializar positivos resultados. Conforme Neto (2016), os coagulantes inorgânicos são os mais utilizados, dentre eles o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio, denominado PAC. Ele trata estes dois coagulantes como elementos eficazes em remover impurezas de várias classes, ademais, estabelece uma preferência pelo policloreto de alumínio. Na tese de Rodrigues (2016), há descrição de uma dosagem menor se utilizado o PAC, promovendo menos adição dos agentes precipitantes no tratamento por conta da estabilidade em manter o pH do meio. Desta forma, a remoção do composto, no caso o sulfato, deve ser potencializada e ocorrer mais rápido com o uso de PAC na mistura. Entretanto, chama-se atenção quanto a performance do PAC não ter tido efetividade nos ensaios do artigo de Mateus Rodrigues perante melhora da clarificação do efluente em comparação com os outros coagulantes utilizados em seu estudo. Contudo, espera-

se um resultado diferente por tratar de um efluente diferente ao qual está sendo estudado neste trabalho.

MATERIAL E MÉTODOS

Por longo de todo o trabalho desenvolvido foram utilizadas consultas em artigos e trabalhos acadêmicos publicados na internet para elaboração dos princípios problemáticos que levaram à execução do trabalho, retratando sua origem. Estes materiais de leitura puderam descrever todo processo que ocasionou preocupações sobre os potenciais de obstrução de luz em corpos receptores por parte do corante e o composto inorgânico, uma vez que há o deslocamento quando não é consumido.

Além do levantamento bibliográfico realizado, o projeto contou com experiências dos integrantes que já trabalharam e trabalham em indústrias que envolvem a fabricação e uso de corantes. Foi possível, portanto, descrever um processo de síntese sobre a existência dos itens requeridos de remoção no efluente de estudo. Dicas de quais agentes utilizar para o tratamento também foram concedidas pelo contato com pessoas influentes das empresas, juntamente com trabalhos acadêmicos encontrado disponíveis online, importantes para estabelecer uma direção de qual método de separação e remoção seria adequado efetuar nos experimentos.

Trabalhos acadêmicos disponíveis para consulta carecem de informações sobre efluentes com a mesma característica e origem do que está envolvido no estudo. Portanto, o projeto todo foi desenvolvido com base em artigos realizados com outras variedades de águas em tratamento, escolhendo os processos químicos e físicos que poderiam se encaixar positivamente nas tratativas da água estudada, bem como os aditivos para aceleração do processo. Assim, o roteiro montado para execução das etapas de análises foram adaptações dos documentos estudados, juntando as técnicas informadas em cada um, das quais foram escolhidas conforme as propriedades apresentadas pelo efluente para tratamento.

O primeiro passo é a coleta da amostra do efluente gerado pela síntese do corante amarelo envolvida no estudo. Posteriormente deve-se recorrer às análises de turbidez, pH, aspecto e teor de sulfato desta água para comparar com as análises obtidas como resultado de cada processo que o efluente for submetido e com os parâmetros determinados pela lei regulamentadora que serão dados guias para determinar o sucesso do experimento. Para obter a água de tratamento que é o sobrenadante no sistema, efetuará a realização da síntese do corante amarelo 11 em bancada de laboratório, colocando o produto em descanso no cone Imhoff para decantação do corante. A sifonação segue para transferência da água a um outro recipiente, onde será iniciado os ensaios com este sobrenadante.

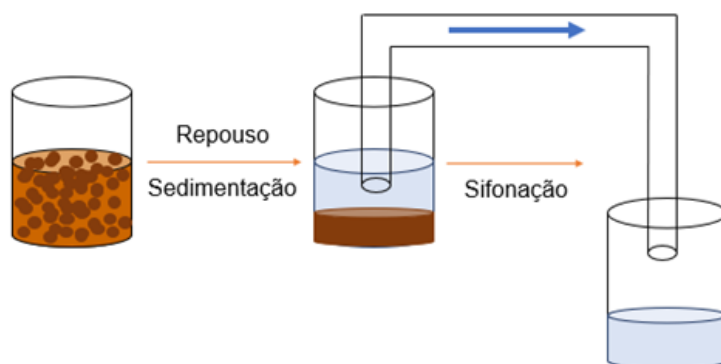


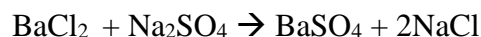
Figura 3. Ilustração da retirada da água de tratamento do corante precipitado.

Fonte: Imagem retirada do site “Explicação” (2023).

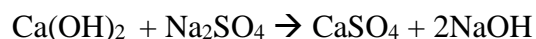
A precipitação é uma técnica na qual ocorre um processo químico entre um composto precipitante inserido no meio e o componente indesejado que está solubilizado, capaz de formar sólidos insolúveis para assim serem separados do efluente por um outro processo físico (POSSIGNOLO *et al*, 2009). Logo, os ensaios passarão por uma avaliação, primeiramente, do tempo de descanso suficiente para decantação do precipitado formado após ocorrência da precipitação química através da reação entre os agentes precipitantes e o sulfato presente no efluente.

As reações que devem acontecer estão descritas abaixo:

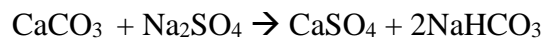
Com o agente precipitante cloreto de bário:



Com o agente precipitante hidróxido de cálcio:



Com o agente precipitante carbonato de cálcio:



Como a precipitação química é um processo que ocorrerá formação de duas fases de separação, o segundo passo é avaliar o aspecto, turbidez, teor de sulfato e pH do sobrenadante – o líquido de interesse do estudo, retirando-o por filtração à vácuo para potencializar a remoção dos precipitados que conterão a parte indesejada do efluente de tratamento. Com esta avaliação secundária, poderá determinar qual agente precipitante deve ser escolhido durante essa etapa para ser submetido a outras frações de ensaio.

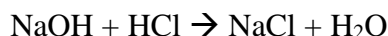


Figura 4 – Cone Imhoff e sistema de filtração à vácuo.

Fonte: Retirada do site GrowVel (esquerda) e registrada pelos autores (direita) (2023).

Para proceder os experimentos, após escolher o agente precipitante, o efluente será fragmentado para realização de testes com diferentes concentrações de agentes precipitantes, bem como testar a presença ou ausência de um coagulador para avaliar o que melhor obtém um efluente mais límpido, com pH controlado e teor de sulfato dentro das exigências. A turbidez ajuda a avaliar a coloração do efluente, onde determina o grau de atenuação de intensidade medido quando a luz que atravessa o fluido e sobre esse desvio devido a presença de compostos sólidos que estão em suspensão no meio (MARCONDES, 2012).

As reações puderam dar visibilidade a outra característica para se avaliar durante a execução do processo, que é o controle de pH, visto que os agentes de precipitação do sulfato são substâncias alcalinas e em uma das três reações analisadas (que envolve o hidróxido de cálcio) ocorre a formação de hidróxido de sódio que aumentam o pH do meio. Para corrigir e controlar o pH, o mais indicado é utilizar o ácido clorídrico concentrado para neutralizar a base presente na água sobrenadante, conforme reação abaixo:



Contamos com o pHmetro da Mettler Toledo para leitura dos valores de pH e de um turbidímetro para determinação da turbidez medidos durante os procedimentos. A leitura do teor de sulfato foi executada pelo equipamento Titroline 7000 pela metodologia de turbidimetria. Este método consiste em determinar a concentração do sulfato através da precipitação do elemento mediante a presença de íons bário, provindos do reagente cloreto de bário, formando o precipitado sulfato de bário que interfere na passagem de luz do meio. Parte

da luz que atravessa a solução preparada sofre refração enquanto a outra parte é transmitida, medindo-se sua intensidade. O ponto final da titulação inserida na medição ocorre quando não há mais formação de precipitado com a adição do titulante. O método utiliza dois eletrodos, um de referência para medição da mudança de cor, enquanto o outro é um indicador quantitativo que utiliza de reações para construção de um gráfico medidor do teor de sulfato presente na amostra.

O procedimento experimental seguiu as etapas desenvolvidas e descritas no fluxograma abaixo após avaliação dos recursos a serem utilizados.

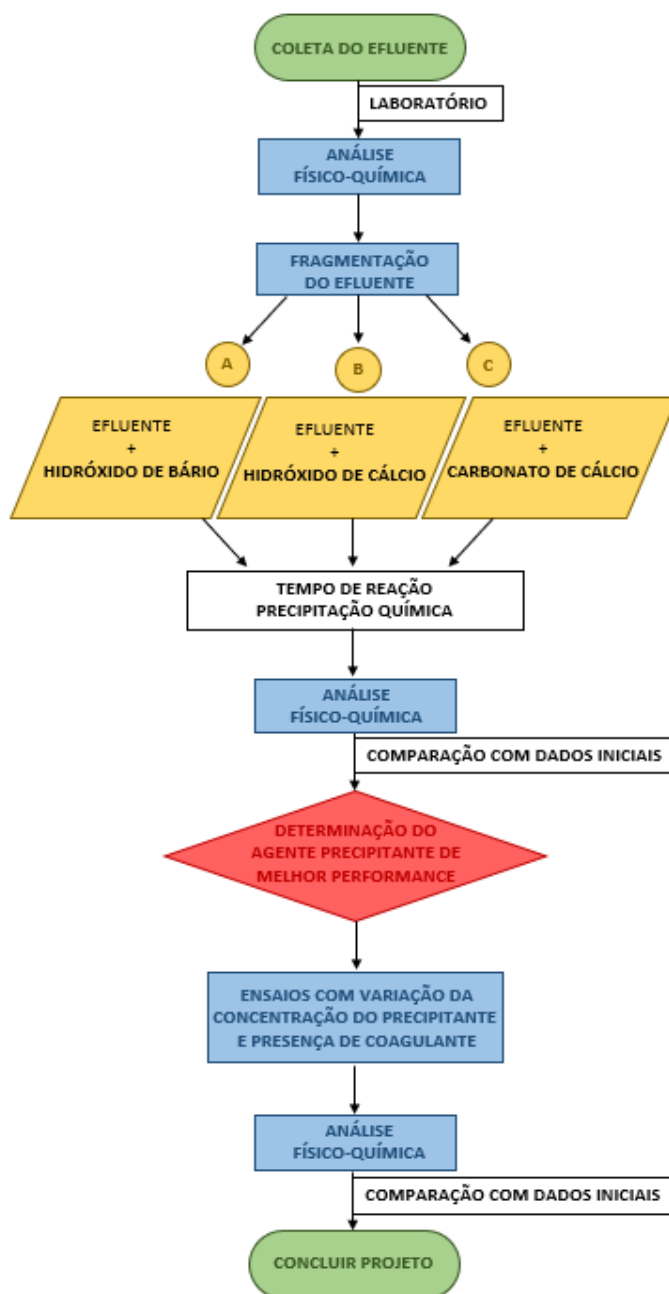


Figura 5 – Processo de execução dos ensaios para definição do tratamento adequado para o efluente.

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos neste capítulo mencionados, seguindo conforme roteirizado na seção de materiais e métodos no qual a etapa de remoção de sulfato que determinaria o melhor agente de uso para implementação de tratamento do efluente, puderam demonstrar que o hidróxido de cálcio obteve mudanças positivas quando comparado a outros agentes escolhidos para participar do procedimento.

A cada um litro sintetizado do corante é obtido 200 ml de água do sistema de separação. Portanto, realizou-se três separações para obter uma quantidade suficiente para prosseguir com os testes dos três agentes precipitantes de análise. Desta forma, cada agente foi testado com os 200 ml da água extraídos do corante em repouso que passou pelo processo de decantação por uma semana. A Figura 6 representa a decantação do corante Amarelo 11 após uma semana de repouso.



Figura 6 – Separação do corante precipitado da água com subprodutos.

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).

Os parâmetros iniciais do efluente foram determinados antes de iniciar as etapas posteriores, demonstrados na tabela a seguir:

Tabela 1 – Dados analíticos iniciais do efluente.

	pH	Teor de Sulfato	Turbidez	Tonalidade
Efluente industrial	5,50	4,6% (4600 mg/L)	782 NTU	Vermelho escuro

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).



Figura 7 – Efluente em seu estado inicial.

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).

A concentração de sulfato no efluente é muito acima do limite inferior informado pelo artigo de Bruno C. S. Ferreira *et al.* Significa que de acordo com o relato do autor, deve registrar uma boa funcionalidade dos ensaios através da precipitação química como método para tratamento e, de fato, foi uma técnica eficiente para encontrar um caminho de remoção com a quantidade alta presente de sulfato nas amostragens. Pois, em virtude da eficácia do método de separação, pode-se observar com clareza a diferença entre as adições dos agentes.

Na primeira fração do efluente, quando adicionado 50g/L de cloreto de bário, correspondente a 5% da amostragem (etapa A), houve rápida precipitação do sal formado de sulfato de bário, em aproximadamente 15 minutos. A coloração do efluente resultou numa pequena mudança, passando para uma tonalidade mais clara do vermelho.

Após submeter a filtração à vácuo, a concentração de sulfato do fluido passou a ser 2700mg/L (2,7%) e a tonalidade ficou em um tom alaranjado, com 376 NTU de turbidez e pH 6,0. Como não ainda atingiu a margem aceitável determinada pela regulamentação, foi acrescentado mais 50g/L (5%) do agente precipitante. A partir deste processo (etapa B), sem realizar a filtração, concluiu-se que o cloreto de bário não é suficiente para tratar o efluente, pois a quantidade de sulfato na amostra aumentou para 3900mg/L (3,9%), tornando-a mais turva.



Figura 8 – Efluente após primeira filtração com adição do $BaCl_2$.

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).



Figura 9. Efluente após acréscimo de $BaCl_2$.

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).

Na tentativa seguinte, adicionando a mesma quantidade que foi utilizada com o primeiro agente para comparação de eficiência, sendo 50g/L (5%) de carbonato de cálcio em outra fração da água residual (etapa C), em comparação com o cloreto de bário, o tempo de precipitação completa foi maior, por volta de 45 minutos; porém, após efetuar a filtração à vácuo, apesar da concentração de sulfato diminuir para 3000mg/L (3%), a tonalidade se manteve escura, em 617 NTU. Devido a coloração não registrar uma mudança significativa, o agente precipitante não teve continuidade nos testes.



Figura 10. Aspeto do efluente com o uso de CaCO_3 .

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).

Na uma terceira parte separada da amostra de efluente, realizou-se a adição dos 50g/L (5%) desta vez com o hidróxido de cálcio (etapa D), a terceira opção de agente precipitante. Nesta mistura ocorreu rápida precipitação do sólido formado, conforme esperado, marcando 25 minutos, que contribuiu com a diminuição da tonalidade da água para um vermelho alaranjado.

Após a filtração à vácuo do sobrenadante obtido, a amostra passou a apresentar uma clara cor laranja com 291 NTU de turbidez e um valor de pH de 6,4. Ao analisar o teor de sulfato nele, registrou-se leitura de 2500mg/L (2,5%), valor reduzido próximo da metade. Assim como feito com o cloreto de bário, foi decidido aumentar o valor de adição do hidróxido de cálcio colocando mais 50g/L (5%) na amostragem, filtrando-a novamente (etapa E), o que fez a quantidade de sulfato da fração do efluente passar de 2,5% para 1300mg/L (1,3%), diminuindo novamente quase pela metade o seu valor, assim como a coloração do fluído tornou-se um tom de amarelo, com 145 NTU. O valor de pH, entretanto, aumentou para 7,7.



Figura 11. Efluente após primeira filtração com adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).

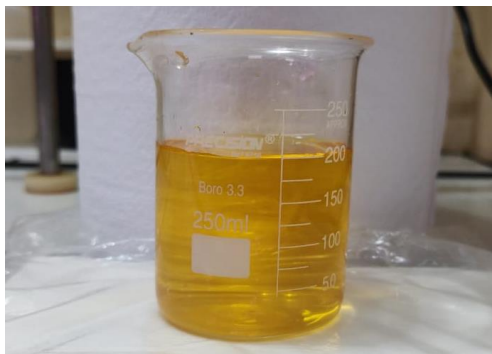


Figura 12. Efluente após segunda filtração e acréscimo de Ca(OH)_2 .

Fonte: Foto registrada pelos autores (2023).

A performance positiva obtida com o hidróxido de cálcio no processo realizado influenciou na escolha deste para prosseguir com os testes. Essa escolha foi uma expectativa já esperada devido as características do agente informado nos artigos dos autores Bruno Ferreira *et al* e Fabrícia Silva, relatando a redução significativa de sulfato e diminuição da coloração do efluente, respectivamente. Desta vez, iniciamos novamente os ensaios com o efluente de início, onde foi preciso realizar outra decantação do corante de estudo para se obter mais da água de separação. Assim, foi adicionando 150g/L (15%) de hidróxido de cálcio (etapa F). Foi preciso 30 minutos de descanso para ocorrer a decantação após reação. Realizando a filtração à vácuo para isolar o sobrenadante do precipitado formado, a concentração de sulfato permanecida na amostra filtrada foi de 2100mg/L (2,1%), com pH 8,0 e coloração amarelada, em torno de 138 NTU.

Como movimento seguinte, passado os processos descritos anteriormente, decidiu-se fazer uso do PAC na amostra obtida para averiguar as informações ditas pelo Antônio Neto e Mateus Rodrigues em suas teses, misturando 20g/L (2%) do coagulante (etapa G). Esperados 15 minutos para ocorrer a separação completa, o sistema foi submetido a outra filtração à vácuo, desta vez realizada com um leito de 10% de hidróxido de cálcio sob o papel filtro posicionado no funil de Buchner. Com essa etapa, o teor de sulfato baixou para 1200mg/L (1,2%) e a cor do efluente para um amarelo mais claro, obtendo 38 NTU de turbidez. Contudo, identificou-se um pH muito alto de valor 11,5. Foi utilizado ácido clorídrico para tornar a solução menos alcalina, alcançando o valor de 7,0.



Figura 13. Resultado do efluente filtrado

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A alcalinidade do meio despertou curiosidade na performance do coagulante PAC perante o pH da solução. Essa informação levou a realização do ensaio, repetindo o primeiro passo em adicionar o hidróxido e realizar a filtração. Antes de envolver o PAC na amostragem, foi feita a neutralização do pH com 1% de HCl concentrado (etapa H) para assim adicionar os 10g/L de policloreto de alumínio e realizar a filtração da mistura em leito de 10% de hidróxido de cálcio na filtração à vácuo (etapa I). Como resultado final, os parâmetros obtidos de teor de sulfato, coloração, turbidez e pH foram, respectivamente: 400mg/L (0,4%), levemente amarelado, 14 NTU e 6,9.



Figura 13. Resultado do efluente com PAC adicionado depois de neutralizar o pH.

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Observou-se que a mudança de ordem do processo envolvendo o coagulante evidenciou que o PAC teve maior eficiência em um pH mais baixo e que foi efetivo para a descoloração do efluente, resultado diferente do registrado por Mateus Rodrigues em sua tese.

Desta forma, a evolução dos ensaios foi compilada nas tabelas abaixo:

Tabela 2 – Dados obtidos avaliando tempo de repouso para ocorrência da precipitação química.

Procedimento de adição	Tempo de Repouso (minutos)	Tonalidade
5% BaCl ₂	15	Vermelho
5% CaCO ₃	45	Vermelho
5% Ca(OH) ₂	25	Laranja

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Tabela 3 – Dados obtidos após primeira avaliação referente ao tempo de descanso.

ETAPA	Adição	Filtração?	pH	Teor de Sulfato (%)	Turbidez (NTU)	Tonalidade
A	5% BaCl ₂	sim	6,0	2,7	376	Laranja
B	A + 5% BaCl ₂	não	-	3,9%	-	Vermelho
C	5% CaCO ₃	não	-	3%	617	Vermelho
D	5% Ca(OH) ₂	sim	6,4	2,5	291	Laranja claro
E	D + 5% Ca(OH) ₂	sim	7,7	1,3	145	Amarelo

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Tabela 4 – Dados obtidos após escolha do agente precipitante.

ETAPA	Procedimento de adição	Repouso (minutos)	Filtração?	pH	Teor de Sulfato (%)	Turbidez (NTU)	Tonalidade
F	15% Ca(OH) ₂	30	sim	8,0	2,1	138	Amarelo
G	F + 2% PAC	15	Com leite de 10% Ca(OH) ₂	11,5	1,2%	38	Amarelo claro
H	F + 1% HCl	-	não	7,0	-	-	-
I	H + 2% PAC	15	Com leite de 10% Ca(OH) ₂	6,9	0,4	14	Levemente amarelo

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Estabelecendo a sistemática do tratamento, para redução dos parâmetros até encaixá-los dentro do valor aceitado pelo Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976 no artigo 19-A, o efluente precisou ser misturado com 15% de hidróxido de cálcio, envolvê-lo ao descanso por 30 minutos para prosseguir com filtração, neutralizar o pH e acrescentar 2% de policloreto de alumínio na segunda fração obtida do efluente para após 15 minutos, finalizar com outra filtração, utilizando 10% de hidróxido de cálcio como leite.

3. CONCLUSÃO

A precipitação química provou-se como um método eficiente para o tratamento do tipo de efluente estudado. O intuito do trabalho foi buscar uma alternativa de fácil implementação para efluentes provindos da fabricação e uso de corantes que gerem sulfato e mudança de coloração no meio aquoso. Em suma, os resultados obtidos neste documento contribuem de maneira significativa para a literatura de trabalhos que envolvem o tema estudado, visto que há poucas pesquisas sobre o tratamento desenvolvido.

Com a desenvoltura do trabalho percebeu-se a importância dos ensaios para comprovar que existe particularidade nos efluentes industriais em que esta diferença pode acarretar na funcionalidade dos métodos e tratativas existentes sobre cada um, isto é, o que foi efetivo para um determinado efluente pode não ser representativo em um outro, mesmo com algumas semelhanças. Para o efluente industrial do estudo, apenas o hidróxido de cálcio foi o agente precipitante que obteve uma melhora nos resultados obtidos, enquanto os outros dois agentes demonstraram dados negativos logo na primeira tentativa. Este, com auxílio de processos físicos como a filtração à vácuo, combinados com o agente coagulante policloreto de alumínio, conseguiu reduzir 91,3% do íon sulfato presente no efluente industrial de estudo e 98,21% da turbidez, tornando a coloração quase imperceptível.

O tratamento desenvolvido a partir das técnicas e matérias primas usadas promoveram também eficácia no pH, aproximando-o à neutralidade. Desta forma, todo o parâmetro estabelecido pela lei regulatória foi alcançado com as tratativas realizadas, consistindo no uso de 25% de hidróxido de cálcio no sistema por completo, sendo 15% dele dentro do efluente e 10% como leito na segunda filtração das duas existentes no processo inteiro. O uso de ácido clorídrico concentrado não chegou a ser 0,5% para neutralização do pH para adição do coagulante em 10g/L de dosagem.

De modo geral, o procedimento foi realizado com agentes auxiliares de grande disponibilidade no mercado e obtenção, envolvendo processos físicos sem carregar complexidade de realização, atingindo um dos objetivos do projeto estudado. Espera-se que o descritivo efetuado ao longo de todo o documento sirva como alternativa para redução dos compostos poluentes provindos da indústria consumidora e fabricante de corantes. Assim, embora a produção de produtos sintetizados não diminua, acompanhando o ritmo de consumo mundial e o avanço da tecnologia, a tratativa estudada pode contribuir com uma gestão de efluente mais consciente, de maneira que os riscos de contaminação possam reduzir conforme estabelecem medidas de cuidado aos despejos fabris.

É importante destacar que o efluente obtido por meio deste estudo está enquadrado nos padrões de emissão estabelecidos pelo Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976 no artigo 19-A.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO E MARKETING DO CRQ-IV. *Corantes e pigmentos*. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

BEZERRA, J. *Fases da revolução industrial*. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/fases-darevolucao-industrial/>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2023.

SILVA, S. M. F. *Avaliação do método de precipitação química associado ao stripping de amônia no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca-PE*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2008.

FERREIRA, R. V. *Cromóforos*. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/cromoforos/>>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2023.

FERREIRA, S. C. B.; LIMA, F. M. R.; LEÃO, A. V. *Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação*. Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/artigo/remocao-de-sulfato-deefluentes-industriais-por-precipitacao/>>. Acesso em: 20 de abril de 2023.

GERVÁZIO, N. S. *ECF5726 – Óptica Física*. Apresentação em SlideShare. 46 slides. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brasil, © 2023.

MARCONDES, G.J. *Tratamento de efluentes*. Tese de Graduação, Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, Brasil, 2012.

MOLKE, S. A. *Remoção de sulfato a partir de efluente industrial, por meio de precipitação química*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2019. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6146/1/Ariane%20Soares%20Molke_2019.pdf>. Acesso em: 20 de março de 2023.

NETO, C. L. A. *Tratamentos de efluentes agroindustriais utilizando processos alternativos, coagulação/floculação*. Tese de Graduação, Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil, 2016.

Disponível em: <<https://bdm.ufmt.br/bitstream/1/1297/1/TCC-2016-ANTONIO%20LUIZ%20DE%20CARVALHO%20NETO%20.pdf>>. Acesso em: 30 de abril de 2023.

POSSIGNOLO, V. N.; TAVARES, A. G.; OLIVEIRA, G. G. J.; XAVIER, R. M. T.; BENDASSOLLI, A. J. *Emprego da precipitação química como técnica de tratamento de resíduos laboratoriais contendo flúor e cobre*. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/residuos/publicacoes/referencia9.pdf>>. Acesso em: 24 de abril de 2023.

QUÍMICA E DERIVADOS. *Corantes têxteis: Inovações oferecem redução do consumo de água*. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/corantes-texteis-inovacoes-oferecem-reducao-do-consumo-deagua/>>. Acesso em: 24 de janeiro de 2023.

REZENDE, B. D. *Corantes sintéticos e naturais na história*. Disponível em: <<https://apps.univesp.br/corantes-sinteticos-na-historia/>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2023.

RODRIGUES, F. M. *Avaliação da eficiência de coagulantes e floculantes na remoção de fósforo em efluentes de frigorífico de suínos*. Tese de Graduação, Universidade Federal de Pelotas, Brasil, 2016. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/esa/files/2016/10/TCC-Mateus-Rodrigues.pdf>>. Acesso em: 02 de maio de 2023.

SALVADOR, L. E. *Corantes: uma breve introdução!*. Disponível em: <<http://textileindustry.ning.com/profiles/blogs/corantes-uma-breve-introducao>>. Acesso em: 09 de janeiro de 2023.

SANTANA, M. C. *Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados $O_3-H_2O_2/UV$ e foto-fenton*. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.

SOUZA, D. *Bizu (Química e Farmácia) | Espectroscopia: Espécies orgânicas absorventes na região do UVVIS*. Disponível em: <<https://www.estrategiaconcursos.com.br/blog/espectroscopia-especiesabsorventes-na-regiao-do-uv-vis/>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2023.

TOMAZELI, V. *Um pouco da história do tingimento natural*. Disponível em: <<https://panodaterra.com/blog/f/um-pouco-da-hist%C3%B3ria>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2023.

FIOROTTO, R. N. *Química dos corantes*. Disponível em:
<<https://textil.sp.senai.br/5725/quimica-doscorantes#:~:text=Os%20corantes%20diretos%20s%C3%A3o%20assim,t%C3%AAm%20baixa%20solidez%20%C3%A0%20umidade>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2023.

**DESENVOLVIMENTO DE UM CREME COM EFEITO PROTETOR E
REGENERADOR CUTÂNEO: USO ESPECIAL EM DIABÉTICOS, EMPREGANDO
ATIVOS NANOENCAPSULADOS.**

Dênis William da Silva Garbim (Centro Universitário Padre Anchieta)

Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)

Hipólito Alberto da Silva Gomes (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

O diabetes mellitus é uma doença crônica que afeta milhões de pessoas em todo o mundo. Uma das complicações mais comuns do diabetes é o pé diabético, que pode levar a amputações e outras sequelas graves. Uma melhor hidratação à pele de um diabético implicará em um retardo nas complicações em sua saúde além de promover uma maior qualidade de vida aos diabéticos. Atualmente são poucos produtos que estão no mercado com o foco específico para o cuidado do diabético. Dos existentes, a maioria contempla fórmulas que vão auxiliar na manutenção e melhora da pele. O objetivo deste projeto é realizar uma revisão bibliográfica no objetivo de investigar possibilidades para o desenvolvimento de um creme veiculado não apenas com a associação de umectantes, emolientes e oclusivos, mas também com ativos nanovetorizados, empregando nanotecnologia com a finalidade de potencializar significativamente o grau de hidratação da pele do diabético. Nesse contexto, a nanotecnologia tem sido utilizada para desenvolver produtos mais eficazes para a hidratação dos pés diabéticos. Além disso, a nanotecnologia tem sido empregada para o desenvolvimento de produtos que protegem os vasos capilares periféricos, reduzindo o risco de complicações vasculares associadas ao diabetes.

Palavras-chave: diabetes; pé diabético; hidratação; nanotecnologia; proteção de vasos capilares periféricos.

ABSTRACT

Diabetes mellitus is a chronic disease that affects millions of people worldwide. One of the most common complications of diabetes is diabetic foot, which can lead to amputations and other serious sequelae. Better hydration of a diabetic's skin will result in a delay in health complications and promote a better quality of life for diabetics. Currently, there are few products on the market with a specific focus on diabetic care. Of those available, the majority contain formulas that will aid in the maintenance and improvement of skin. The aim of this project is to conduct a literature review in order to investigate possibilities for the development of a cream not only with the association of humectants, emollients and occlusives, but also with nanovectorized active ingredients, using nanotechnology to significantly enhance the degree of hydration of diabetic skin. In this context, nanotechnology has been used to develop more effective products for the hydration of diabetic feet.

Furthermore, nanotechnology has been employed for the development of products that protect peripheral capillary vessels, reducing the risk of vascular complications associated with diabetes.

Keywords: diabetes; diabetic foot; hydration; nanotechnology; protection of peripheral capillares.

1. INTRODUÇÃO

Diabetes mellitus (DM) consiste em um grupo heterogêneo de distúrbios metabólicos caracterizados por glicemia, resultante de defeitos na ação e/ou secreção de insulina ou ambos (AMERICAN DIABETES ASSOCIATION - ADA, 2012). Trata-se de uma doença crônica e complexa que requer cuidados contínuos aliados a estratégias multifatoriais de redução de riscos e controle glicêmico. Esta doença está associada a várias morbidades e complicações a curto e longo prazo, que diminuem a qualidade de vida dos pacientes, sendo que se continuarem sem o devido tratamento podem ser fatais.

O diabetes é um grupo de doenças metabólicas caracterizadas por hiperglicemia e associadas a complicações, disfunções e insuficiência de vários órgãos, especialmente olhos, rins, nervos, cérebro, coração e vasos sanguíneos. Pode resultar de defeitos de secreção e/ou ação da insulina envolvendo processos patogênicos específicos, por exemplo, destruição das células beta do pâncreas (produtoras de insulina), resistência à ação da insulina, distúrbios da secreção da insulina, entre outros (BRASIL, 2006, pag. 9).

A falta de informações e conhecimentos a respeito de diabetes pode trazer complicações a curto e longo prazo, diminuindo a qualidade de vida das pessoas. A diabetes pode ser considerada uma epidemia com graves consequências, sociais e humanas, representando um grande peso nos serviços de saúde e traduzindo-se em grande desafio para os sistemas de saúde de todo o mundo. Essa doença é considerada um sério problema de saúde pública, tanto devido ao crescente número de pessoas afetadas quanto às suas complicações, suas incapacitações, além do elevado custo financeiro da sua abordagem terapêutica.

Segundo estimativas da Organização Mundial de Saúde, o número de portadores da doença em todo o mundo era de 177 milhões em 2000, com expectativa de alcançar 350 milhões de pessoas em 2025. (...)As consequências humanas, sociais e econômicas são devastadoras: são 4 milhões de mortes por ano relativas ao diabetes e suas complicações (com muitas ocorrências prematuras), o que representa 9% da mortalidade mundial total. O grande impacto econômico ocorre notadamente nos serviços de saúde, como consequência dos crescentes custos do tratamento da doença e, sobretudo das complicações, como a doença cardiovascular, a diálise por insuficiência renal crônica e as cirurgias para amputações de membros inferiores (BRASIL, 2006, pag. 9).

A diabetes causa desidratação, levando a mudanças e danos em pequenos vasos sanguíneos (microcirculação) da pele, tornando-a ressecada. Dentre as características da pele seca estão: descamação,

pruridos, fissuras, tensão, vermelhidão, rachaduras e repuxamento e ocasionalmente, pode ocorrer sangramentos (LÓDEN, 2005). Todos esses fatores aliados às complicações decorrentes da Diabetes tendem a se agravar tornando-a a pele mais frágil e mais difícil de cicatrizar, além de ficar mais suscetível a rachaduras, que evoluem para feridas e prováveis infecções de fungos e bactérias. A pele seca é uma das principais ocorrências que acometem o diabético e a falta de seu tratamento poderá implicar em complicações sérias como o conhecido “Pé Diabético”. Skyler et al. (2016) ressaltam que a hiperglicemia, glicose alta no sangue resultado da ausência ou redução da produção de insulina pelo organismo ou da utilização inadequada da insulina pelas células do corpo, em situação permanente resultante de um controle inefetivo da doença corrobora para o risco do desenvolvimento de complicações, principalmente, o Pé Diabético. Este pode ser definido como alterações e complicações ocorridas nos pés e nos membros inferiores (MMII) das pessoas com diagnóstico de Diabetes Mellitus (CAIAFA et al., 2011).

Na vida do diabético, os pés inspiram cuidados. Dentre as diversas complicações decorrentes da Diabetes Mellitus temos como objetivo analisar objetivamente as complicações decorrentes do chamado Pés Diabéticos definidas por alterações que podem ocorrer nos pés de pacientes, desde infecções, ulcerações ou problemas de circulação dos membros inferiores podendo levar a amputação.

Oitenta e cinco por cento das amputações das extremidades inferiores relacionadas ao diabetes são procedidas de uma ulceração nos pés. Os fatores mais importantes relacionados ao desenvolvimento de úlceras são a neuropatia periférica, traumas superficiais e deformidades no pé. Muitos indivíduos com diabetes perdem a sensibilidade, podem desenvolver deformidades e não percebem traumas superficiais repetitivos ou rachaduras na pele ou danos nos pés (SECRETARIA DE ESTADO DE SAÚDE, 2001, pág. 14).

Cerca de 80% dos diabéticos apresentam como condição a pele áspera, seca e escamosa, susceptível ao eczema e outras infecções cutâneas. A pele seca pode ser localizada como nas pernas, pés, mãos e rosto, ou pode progredir para toda a pele. Trata-se, portanto, de um círculo vicioso, cuja consequência mais severa é a amputação dos membros afetados.

Em especial, referente ao pé diabético e as complicações decorrentes das rachaduras:

Para manter a integridade da barreira cutânea é necessário hidratá-la, para que isso ocorra há vários mecanismos de hidratação que vão atuar protegendo-a, dentre eles estão as substâncias umectantes e emolientes presentes nos produtos cosméticos hidratantes que agem por mecanismos de captação de água e oclusão respectivamente. (HERNANDEZ, FRESNEL, 1999; SHAI, MAIBACH, BARAN, 2001 apud MEDLIJ, 2015, p. 5).

Em contraposição a esta condição, o que seria uma pele saudável?

O que faz a pele permanecer saudável, macia, com flexibilidade e elasticidade é o equilíbrio que existe no mecanismo de sua hidratação, na capacidade que o organismo tem de promover a renovação celular e nas substâncias que compõem a epiderme. Para um bom funcionamento do mecanismo de hidratação, a camada córnea deve ser capaz de reter água, de modo que a sua taxa de evaporação sempre se mantenha num nível normal.(LIBARDI, 1999)

Assim, uma pele saudável seria não somente aquela que aparenta estar visualmente hidratada, mas que cumpre suas funções e permite a homeostase cutânea, uma condição estável em que deve permanecer para realizar suas funções adequadamente, de forma a manter-se em equilíbrio. A manutenção da hidratação cutânea, bem como a capacidade de renovação celular do organismo, é imprescindível para a conservação da saúde, maciez, flexibilidade, elasticidade e jovialidade cutânea (LEONARDI, 2004).

Estudos realizados por Moreira, Cruz, Valsecchi e Marcon, salientam o uso de cremes hidratantes ou óleos hidratantes com o objetivo de proteger os pés do surgimento de fissuras e rachaduras, fatores predisponentes ao aparecimento de úlceras, já que o paciente com neuropatia diabética pode apresentar ausência ou redução da sudorese na região dos pés.

Apesar da grande importância do uso de hidratantes por parte dos diabéticos, não é fácil encontrar produtos específicos para esse público. É comum o diabético usar hidratantes universais (que são indicados para todos os tipos de pele) ou até o uso incorreto de cremes com ingredientes inapropriados; um exemplo é o uso incorreto de hidratantes com concentração de ureia acima de 10%, pois essa substância gera uma esfoliação que lesa a pele do diabético tornandoa mais fragilizada.

Ao pensar que a forma correta de hidratar a pele de um diabético implicará em um retardo nas complicações em sua saúde, e conseqüentemente internamentos e altos custos hospitalares, pode-se prever o quanto isso representará em redução de custos com a Diabetes no Brasil, além de promover uma maior qualidade de vida aos diabéticos. O Pé

Diabético destaca-se dentre as complicações mais graves e de maior impacto socioeconômico (GRUPO DE TRABALHO INTERNACIONAL SOBRE PÉ DIABÉTICO, 2001), devido ao custo das medicações, ao aumento do uso dos serviços de saúde, à perda de produtividade e ao apoio necessário para superá-lo.

Para atender às necessidades da pele de um diabético é fundamental que o produto a ser utilizado apresente uma composição balanceada e enriquecida com ativos que combinem, não somente propriedades umectantes, emolientes e hidratantes, mas também nutritivas, remodeladores dérmicos, antioxidantes, entre outros. Atualmente são poucos produtos que estão no mercado com o foco específico para o cuidado do diabético. Dos existentes, a maioria contempla a associação de emolientes, umectantes e oclusivos que vão auxiliar na manutenção e melhora da pele.

Este estudo tem como base refletir sobre pesquisas relacionadas a inovação no desenvolvimento de um creme veiculado não apenas com a associação de umectantes, emolientes e oclusivos, mas também com ativos nanovetorizados, empregando a nanotecnologia para potencializar significativamente o grau de hidratação da pele do Diabético com o objetivo de promover a proteção dos vasos capilares periféricos, bem como vir a tratar afecções cutâneas em decurso como feridas, rachaduras, fissuras, ou mesmo incrementar o processo de cicatrização.

Compreendemos que a Nanotecnologia, aqui compreendida como um campo científico-tecnológico dedicada à compreensão, controle e utilização das propriedades da matéria na nanoescala onde “materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões em tamanho nanométrico podem apresentar novas propriedades e características diferenciadas, passivas de serem exploradas para diversas aplicações tecnológicas” (BRASIL, 2019). Uma possibilidade de aplicação de novas técnicas à produção industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os cosméticos são âmbito que se mantém em crescimento progressivamente. Sabe-se que é uma área composta por produtos que podem ser utilizados no dia a dia de qualquer pessoa, como de higiene pessoal, perfumes, maquiagem, creme, entre outros. Dentro deste grupo, encontramos os hidratantes. Assim sendo, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA):

“(…)os cosméticos são todos os produtos de uso pessoal e perfumes que são constituídos por substâncias naturais ou sintéticas para uso externo nas diversas partes do corpo humano, sendo eles a pele, cabelo, unhas, lábios, órgãos genitais externo, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com finalidade de protegê-los e/ou

manter em bom estado, limpar, perfumar, alterar sua aparência e corrigir odores corporais, eles são divididos em dois grupos de risco” (ANVISA, 2020).

Diante deste contexto, a Agência Nacional de Vigilância também diz que:

“os produtos de risco 1 são produtos de higiene pessoal e perfumes que possuem propriedades básicas ou elementares cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não requerem informações detalhadas quanto ao seu modo de usar e restrição de uso. Os produtos de risco 2 são produtos de higiene pessoal e perfumes que necessitam de uma comprovação de segurança e eficácia, pois possuem indicações específicas, como os produtos com função fotoprotetora, clareadores, condicionadores, xampus anticaspa e entre outros” (ANVISA, 2020).

O hidratante para diabéticos estudado neste trabalho se encaixaria como produto de risco 2, pois é um creme próprio para pessoas com diabetes, sendo assim exige-se indicações específicas para o uso.

Um hidratante é composto por ativos que favorecem a hidratação e impedem a perda de água trans epidérmica.

Em geral, os cremes indicados para os diabéticos necessitariam ter três tipos de ingredientes em conjunto: as oclusivas (formam uma película impedir o ressecamento); as hidratantes; e as umectantes (impedem a desidratação) além de não propiciar fenômenos irritativos.

Oclusão: age como filme oleoso na pele e impede a evaporação da água, aumentando a hidratação da camada córnea. Alguns ativos que fazem essa função são os óleos vegetais, ésteres de ácido graxo, silicones, vaselinas e substâncias emolientes (MICHALUN, 2010; CAMPOS, 2011 apud ZEN, OESCHLER e FRANCA, 2011).

Umectação: utilização de ativos que atraem e prendem a água à pele. Os mais conhecidos são os glicóis como a glicerina, sorbitol, além de matrizes hidrofílicas como os polissacarídeos e proteínas (CAMPOS, 2011, apud ZEN, OESCHLER e FRANCA, 2011).

Hidratação ativa: fornecem substâncias intracelulares com capacidade higroscópicas, repondo as substâncias responsáveis pela captação da umidade na epiderme. São usados os constituintes do Fator Natural da Hidratação (NMF). Também chamados de hidratantes terapêuticos, pois promovem uma hidratação mais prolongada. Incluem-se

nesse grupo a Ureia, aminoácidos, PCA-Na (Pirrolidona Carboxilato de Sódio) e os Alfa Hidróxi ácidos (SILVA, 2007, apud ZEN, OESCHLER e FRANCA, 2011).

Para atender às necessidades da pele de um diabético é fundamental que os produtos apresentem composições balanceadas e enriquecidas com ativos que combinem propriedades emolientes, umectantes e hidratantes, mas também remodeladores dérmicos, nutritivas e antioxidantes, entre outros.

Como remodelado dérmico ele deverá compensar todas as desordens causadas pelo envelhecimento cutâneo de três formas: aumentando a capacidade de absorção de água pela pele promovendo a hidratação, estimula síntese de GAGs (glicosaminoglicanas), garantindo a estrutura da pele, protegendo o colágeno de sua degradação evitando a flacidez. Seu objetivo principal é prevenir uma lesão através da hidratação da pele e evitando o ressecamento.

2.1 Desenvolvimento do Creme Hidratante

Partindo da concepção de desenvolvimento do produto cosmético, pode se dizer que:

Para desenvolver um produto cosmético, são estipuladas uma série de etapas que as empresas adotam como padrão, e que são seguidas a fim de garantir a qualidade do produto final. Dentro das etapas de desenvolvimento até a comercialização do produto cosmético, são realizados vários testes que garantem a qualidade e a segurança do produto final. Inclui-se nesses testes laboratoriais os de Estabilidade Física, Química e Microbiológica (LEONARDI, 2008).

Compreendendo-se o desenvolvimento de um produto cosmético e dando ênfase ao hidratante sabe-se que é exigido alguns critérios extremamente importantes para a qualidade do produto, dentre esses preceitos, conceber quais são as estabilidades necessárias para sua composição. Pode-se entender que para verificar a qualidade e as características do creme é necessário realizar testes para comprovar suas propriedades e estabilidade, dentre eles estão: pH, densidade, viscosímetro, teste de centrífuga e teste de estabilidade acelerada. A densidade do creme deve ser estar entre a faixa de 0,95 - 1,05 g/mL (RASCHE, 2014).

O estudo de estabilidade física é feito para garantir as propriedades físicas do produto como viscosidade, textura, homogeneidade, cor e odor, assim como o comportamento do cosmético no decorrer do período de

validade. A estabilidade química é feita para garantir a integridade das substâncias químicas que compõe a fórmula durante o período de validade. (SEMMLER, 2011 apud DAGOSTIN, *et al.*, 2021).

2.2 Ativos Principais para a Elaboração do Hidratante

Elencando a perspectiva de elaboração de um creme hidratante é necessário levantar estudos e determinar matérias-primas específicas que possuem as principais propriedades que favorecem benéficamente a pele do diabético, tendo em vista características em que possa contribuir para este público-alvo, dentre estas, podemos destacar:

- Óleo de Girassol possui uma combinação de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados, o que o torna excelente emoliente para pele seca e delicada. Sua concentração varia de 1,0 a 5,0% (VIAFARMA, 2014 apud DAGOSTIN, *et al.*, 2021).
- Geraniol encontrado no óleo de citronela e no óleo de palmarosa tem sido relatado como um composto de elevada atividade antimicrobiana (DUARTE *et al.*, 2007).
- Extrato Glicólico de Aloe Vera é emoliente, anti-inflamatório, hidratante e regenerador. Sua concentração varia de 2,0 a 10,0%.
- Extrato Glicólico de Arnica é anti-inflamatório, ativador da circulação periférica, pode ser usado para tratar hematomas e pequenos traumatismos. A concentração de uso é até 10,0% (SABÃO E GLICERINA, 2018^a apud DAGOSTIN *et al.*, 2021).
- Vitamina E oleosa “hidrata a pele de dentro para fora e aumenta a maciez da pele por efeito acumulativo”. Sua concentração varia de 0,1 a 0,5%.
- Corrêa (2012) menciona que a Glicerina é composta por cadeia carbônica de três carbonos e que cada um é ligado a uma hidroxila formando uma ligação de hidrogênio com a água. Com isso, o umectante diminui superficialmente o efeito ressecado da pele, mantendo-a hidratada. Sua concentração varia de 2,0 a 10,0%.
- Conforme Leonardi (2008), o d-Pantenol é um excelente hidratante e regenerador da provitamina B5, pois assim que aplicado na pele, o mesmo é convertido em ácido pantotênico, uma substância natural integrante da pele. Sua concentração varia de 0,1 a 5,0%

- Bétula: suas folhas contêm flavonoides e taninos, que ativam o metabolismo da pele, e os extratos da folha, utilizados em óleos de massagem e outros produtos, ajudam a suavizar a pele e fortalecer o tecido conjuntivo. É amplamente utilizada na medicina popular no tratamento de doenças de pele, infecções severas, inflamações e desordens urinárias (DEMIRCI *et al.*, 2004).
- Vetiver: Segundo Alencar et al. (2005), essa planta possui efeito anti-hipertensivo leve e também efeito diurético, sendo utilizada ainda no tratamento de queda de cabelos. As raízes, depois de secas e cortadas, podem ser utilizadas para extração de um óleo essencial espesso cor de âmbar, constituído principalmente por vetivona (ADAMS *et al.*, 2003, apud COSTA, 2015).
- O óleo de linhaça, derivado da semente de linho (*Linum usitatissimum*), é a fonte mais rica de ALA, um ácido graxo

Omega 3, que pode ser convertido no organismo em EPA e DHA. (NETTLETON, 1991 apud MARTINS *et al.*, 2007).

- Cúrcuma tem sua aplicação na área medicinal ocorre principalmente na medicina tradicional da Índia, China e Japão, como aromático, analgésico e Tsukeiyaku, droga contra distúrbios microcirculatórios, tal como trombose (SUGAYA, 1992 apud FILHO, *et al.*, 2000). Outras propriedades medicinais da cúrcuma reconhecidas pela farmacopéia asiática são: estomáquico, estimulante, carminativa, expectorante, anti-helmíntico, antiinflamatório e dermatológico. (OLIVEIRA & AKISUE, 1993 apud FILHO, *et al.*, 2000.)
- *Calendula officinalis* L. e *Matricaria recutita* L., conhecidas popularmente como calêndula e camomila respectivamente, são espécies vegetais de grande uso na medicina popular e oficial. Entre as aplicações clínicas destas espécies destacam-se suas propriedades anti-inflamatórias, antiúlcera gástrica e antiespasmódica. (Simões, C.M.O. 2001, apud SARTORI, *et al.*, 2003.)
- O mentol tem sido amplamente utilizado em produtos farmacêuticos, cosméticos e produtos de higiene pessoal por ser um produto natural e seguro (YADEGARINIA *et al.*, 2006), no qual sua propriedade anestésica tem revelado interesse para a aquicultura.

2.2 A Nanotecnologia e a pele

A Nanotecnologia fundamenta-se na habilidade de caracterizar, manipular e organizar materiais em escala nanométrica. Trata-se de um campo científico multidisciplinar que se aplica a praticamente todos os setores da pesquisa, da engenharia de materiais e processos e de mercado (DURÁN et al, 2006). A Nanotecnologia está relacionada às estruturas, propriedades e processos envolvendo materiais com dimensões em escala manométrica. Essas partículas são extensivamente investigadas por promoverem muitas vantagens em relação às formulações tradicionais.

Aplicada à Dermocosmética, refere-se à utilização de minúsculas partículas contendo princípios ativos que são capazes de penetrar nas camadas mais profundas da pele, potencializando os efeitos do produto. (BARIL, M.B. *et al* 2012).

Muitos ativos presentes em cosméticos convencionais não conseguem alcançar as camadas mais profundas da pele, agindo apenas superficialmente. Nesse sentido, a nanotecnologia surge como a alternativa para máxima performance do produto cosmético, utilizando pequenas partículas de tamanho nanométrico (nm) com a finalidade de transportar ativos até a derme, melhorando a eficácia dos cosméticos. (RAMOS *apud al*, 2020, p. 1)

A produção de nanocosméticos, especificamente falando, está mundialmente inserida na indústria de cosméticos convencionais, constituindo-se em uma linha de produtos diferenciados de base nanotecnológica, sendo geralmente classificado como um setor específico da indústria química juntamente com os produtos de higiene pessoal e perfumaria (FRONZA, *et al*, 2007).

Segundo Sonia Tuccori, doutora em Química que trabalha com a área de nanotecnologia na empresa Natura, “Os produtos cosméticos nano tem três apelos irresistíveis: melhor absorção, ação prolongada e um toque mais leve” (RANGEL, 2008).

A nanotecnologia voltada para a cosmética tem como foco, sobretudo, os produtos destinados à aplicação na pele do rosto e do corpo, com ação antienvhecimento e de fotoproteção, capazes de penetrar nas camadas mais profundas da pele, potencializando os efeitos do produto (NEVES, 2008)

Quando tratamos de melhor absorção e proteção da pele à evaporação, “fatores como a hidratação cutânea, a perda de água transepidermal (Transepidermal Water Loss - TEWL), as rugas e outras imperfeições, podem influenciar a eficácia e permeabilidade das nanopartículas” (RAMOS, 2020, p. 1).

Segundo literatura científica, as nanopartículas lipídicas sólidas, com tamanho de aproximadamente 200 nm, podem formar um filme na superfície da pele com um efeito oclusivo, retardando a perda de água da pele causada pela evaporação, ou seja,

protegendo a pele da TEWL. Dependendo do tamanho das nanopartículas lipídicas, o grau de oclusão pode variar, bem como a área do filme formado na superfície da pele. Este efeito melhora a hidratação da pele e assim, influencia a absorção percutânea das substâncias ativas. Além disso, as nanopartículas lipídicas aumentam a elasticidade da pele devido as suas propriedades hidratantes, sendo uma ótima opção para uso em produtos anti-aging (RAMOS, 2020, p. 2 e 3).

Este efeito relacionado ao tamanho das partículas sobre a pele e a hidratação / evaporação hidrodinâmica da pele pode ser observada na figura abaixo:

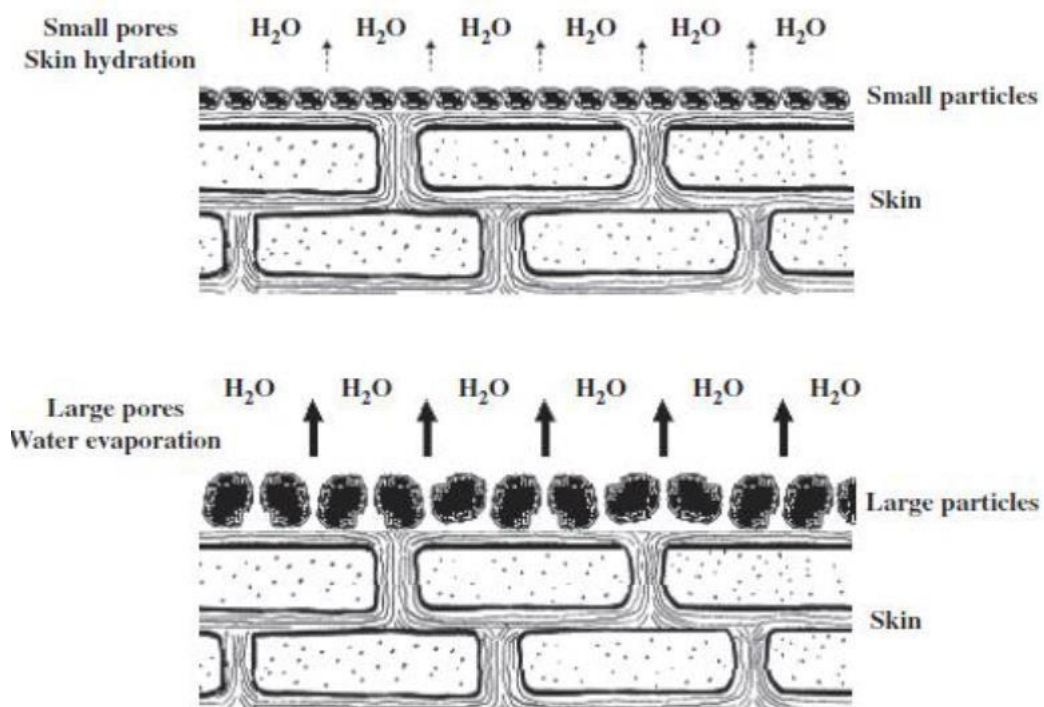


Figura 1: Efeito oclusivo de partículas lipídicas dependendo do seu tamanho.

Fonte: Souto; Müller (2008) apud RAMOS (2020).

Assim, quanto menor as partículas que compõem a camada externa da pele, melhor será a diminuição de perda por evaporação hidrodinâmica da pele, permitindo maior hidratação.

Com a nanotecnologia, ativos são encapsulados em pequenas partículas de tamanho nanométrico (nm) com a finalidade de serem protegidos, estabilizados e mais bem permeados na pele. O uso de ativos encapsulados permite o desenvolvimento de formulações cosméticas mais estáveis, com alta eficiência de permeação cutânea, melhor estabilidade dos produtos finais com obtenção de resultados efetivos e rápidos. (RAMOS, 2020, p. 3)

Quanto à melhora na circulação, Ramos, 2020, apresenta estudos de aplicação industrial com base nanopartículas para a formulação, utilizando um blend de ativos para tratamento de lipodistrofia ginóide (celulites). Dentre os resultados esperados encontravam-se, além da redução de medidas, ação drenante, anti-inflamatória, anti-radicais livres, redutora da lipogênese e ativadora da lipólise, com significativa melhora da microcirculação, tema especialmente latente para o paciente diabético, que sofre com complicações nos membros inferiores.

Os tratamentos tópicos para a celulite incluem diversos agentes e mecanismos de ação, a começar pelos que ativam a microcirculação, reduzem a lipogênese, promovem a lipólise, restauram a estrutura normal da derme e do tecido subcutâneo, e agentes que eliminam os radicais livres ou impedem a sua formação. (RAMOS, 2020, p. 5). Após aplicação, em análises de um período de 7 dias, já foram observadas melhoras no fluxo sanguíneo da região aplicada:

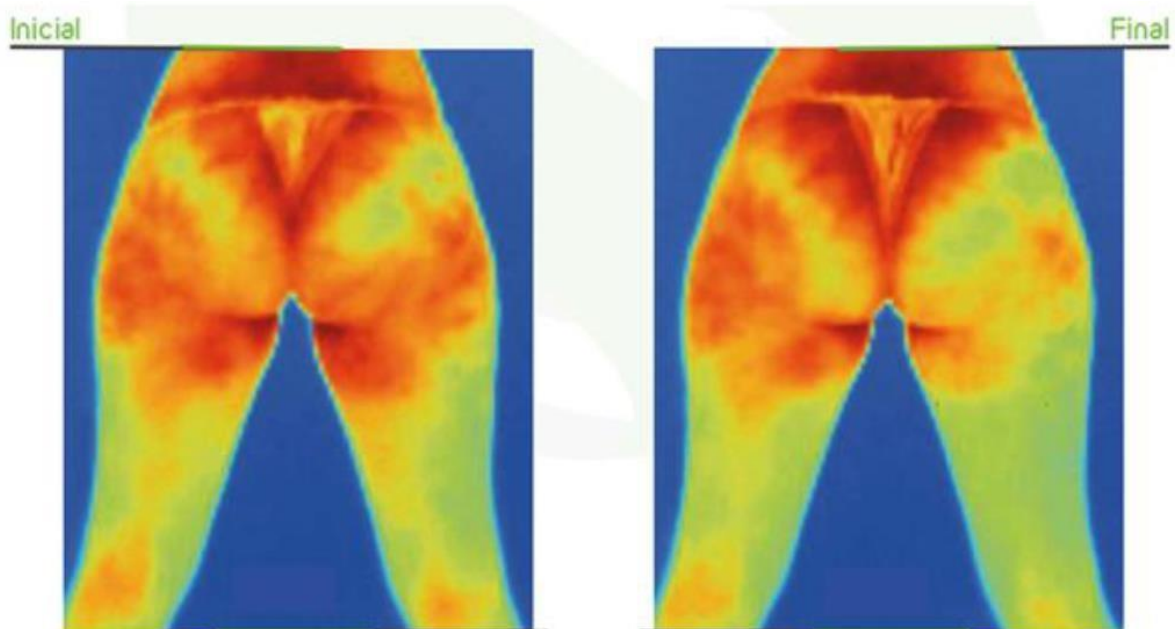


Figura 2: diminuição da temperatura superficial da pele após a primeira aplicação, indicando uma melhoria do fluxo sanguíneo da região. Fonte: Nanovetores apud RAMOS, 2020.

Este efeito está diretamente ligado à tecnologia aplicada à produção: ao utilizar partículas com melhor absorção os efeitos são observados mais rapidamente, além de alcançar maior duração por permitir que os princípios ativos melhores absorvidos ajam por mais tempo nos tecidos. Borgia et al, 2005, aplica a nanotecnologia ao analisar aplicações no tecido córneo de forma livre e nanoencapsulada. Utilizando nanocápsulas de núcleo lipídico para transportar ativos sensíveis, demonstrou, conforme figura abaixo, a diferença observada na permeabilidade dos tecidos.

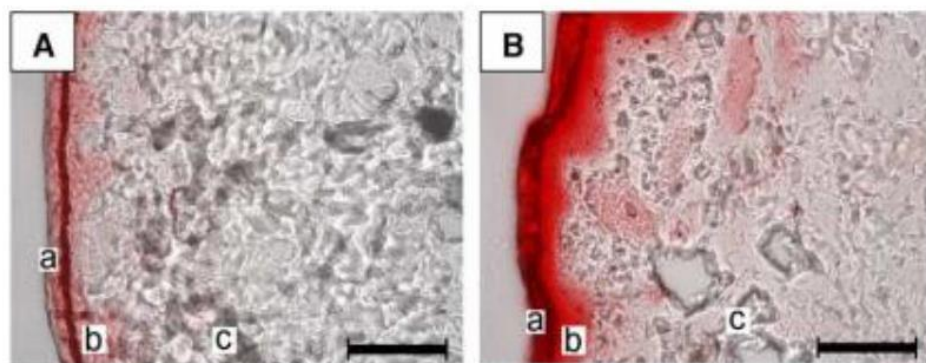


Figura 3: Permeação do ativo livre (A) e ativo encapsulado (B) no estrato córneo (a), na epiderme (b) e na derme (c). Fonte: Borgia et al. (2005).

De acordo com Fronza *et al* (2007) a seguinte definição pode ser aplicada para um nanocosmético: “uma formulação cosmética que veicula ativos ou outros ingredientes nanoestruturados e que apresenta propriedades superiores quanto a sua performance em comparação com produtos convencionais”. A partir desta perspectiva nos focamos as melhorias que estes compostos poderiam nos apresentar: potencializar significativamente o grau de hidratação da pele do Diabético e promover a proteção dos vasos capilares periféricos, bem como vir a tratar afecções cutâneas em decurso como feridas, rachaduras, fissuras, ou mesmo incrementar o processo de cicatrização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foi realizado uma revisão bibliográfica em áreas distintas, de modo a cooperarem com a proposta. Em primeiro lugar, revisão sobre artigos e publicações científicas da área da saúde

que apresentavam informações relativas à doença Diabetes Mellitus e, em especial, a complicação conhecida como Pé Diabético. Em segundo lugar, foram revistas publicações que apresentavam abordagens de tratamento da doença e informações de elementos que poderiam ser utilizados na composição de um creme possível ao tratamento, ao passo em que, concomitantemente, se apresentava elementos científicos que corroboram com a ideia de realizar uma abordagem através da nanotecnologia como possibilidade ao tratamento.

Neste estudo, as partículas aqui descritas se enquadram na faixa de 100 a 200nm, definidas como nanopartículas. Partículas abaixo desta escala são descritas como nanomateriais e não são objetos deste estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A realização de um projeto de fabricação de um creme no meio industrial, desde a pesquisa a finalização de um produto pronto em condições de ser comercializado, pode ser desenvolvida em seis etapas:

1. Levantamento Bibliográfico e Requisitos para elaboração das formulações preliminares;
2. Estudo de desenvolvimento de formulações com testes preliminares;
3. Estudo de estabilidade da formulação aprovada;
4. Compra de Matéria-Prima e Produção de Lote para a realização de ensaios clínicos;
5. Ensaios de Comprovação de eficácia e de segurança da formulação aprovada. Durante essa fase foram realizados vários estudos para comprovar a eficácia do produto, tanto *in vitro* como em pessoas diabéticas. Necessário também a realização da avaliação do potencial de irritabilidade dérmica e acumulada, sensibilização dérmica de produto, para suporte do termo do atributo “Dermatologicamente Testado”, além de acompanhamentos com grupo de pessoas devidamente selecionadas, para a comprovação de eficácia proposta nesse projeto “Clinicamente Testado”.
6. Registro na Anvisa.

Uma formulação cosmética é complexa e a escolha das matérias primas é baseada principalmente na finalidade de uso, pois afeta a estabilidade, o aspecto sensorial do produto e a penetração ou não da substância ativa na pele. Porém, outros fatores devem ser levados em consideração, como disponibilidade, custo, embalagem, toxicidade, prazo de validade, entre outros, já que as matérias-primas representam cerca de 65% do custo direto de produção. Cada vez mais é dada relevância ao uso de insumos provenientes de fontes naturais ou sintéticas renováveis e as quantidades presentes nas formulações são controladas e regulamentadas, no Brasil, pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a ANVISA (GALEMBECK; CSORDAS, 2009 apud DEAMBROZI *et al*, 2017, pág 26).

As matérias-primas são divididas em excipientes e princípios ativos. Um excipiente é um componente inerte que tem a finalidade de dar consistência ou corpo à formulação, proporcionando a fabricação de cosméticos com variados volumes e menor custo final. Já os princípios ativos são as substâncias que necessitam de controle e que efetivamente irão alterar uma determinada parte do corpo humano. Pigmentos e aromas compõem um grupo especial de matérias-primas. Já os conservantes têm a função de preservar o produto da ação de fungos e bactérias, pois mesmo que o fabricante garanta uma formulação livre de contaminação, o mau uso do consumidor pode acarretar a presença desses contaminantes. Portanto, um cosmético deve apresentar não só matérias-primas apropriadas, como também um processamento adequado (DEUS, 2008, GALEMBECK; CSORDAS, 2009, pág. 30 apud DEAMBROZI *et al*, 2017, pág 26).

A estabilidade de um cosmético é um parâmetro importante que mede a capacidade do mesmo de manter as características iniciais do produto durante um intervalo de tempo. A instabilidade é comprovada com a alteração nos resultados dos testes de cor, odor, valor de pH, viscosidade, teor de água, entre outros. Dois tipos de fatores podem afetar a estabilidade: os extrínsecos, que não dependem da formulação, como luz, temperatura e umidade, e os intrínsecos, como incompatibilidade entre os componentes químicos, reações de oxi-redução, entre outros (CLARO JUNIOR, 2001, *apud* MAIA, 2002, p. 21; KHURY, 2001, *apud* DEAMBROZI *et al*, 2017, pág 27).

Com objetivo de avaliar uma proposta para um desenvolvimento de um creme nano tecnológico e tendo em base matérias-primas primordiais para o uso do diabético, é necessário realizar um preparo detalhado com ativos importantes para este uso específico. Podendo assim, ser divididas em quatro fases significativas para o processo deste produto.

A fim de permitir uma melhor compreensão, o processo produtivo do creme hidratante também pode ser representado no fluxograma abaixo demonstrando as principais fases sugeridas, desde o princípio da produção até o processo de envase. Trata-se da descrição pormenorizada da etapa 3 do processo sugerido acima de produção industrial do creme hidratante, tomando como base que a etapa 2, estudo de desenvolvimento de formulações com testes preliminares, teria sido concluída com uma formulação cosmética possível.

Os ensaios de comprovação de eficácia envolveriam a etapa de produção 5 e posterior etapa 6, de conclusão do registro da Anvisa e produção comercial.

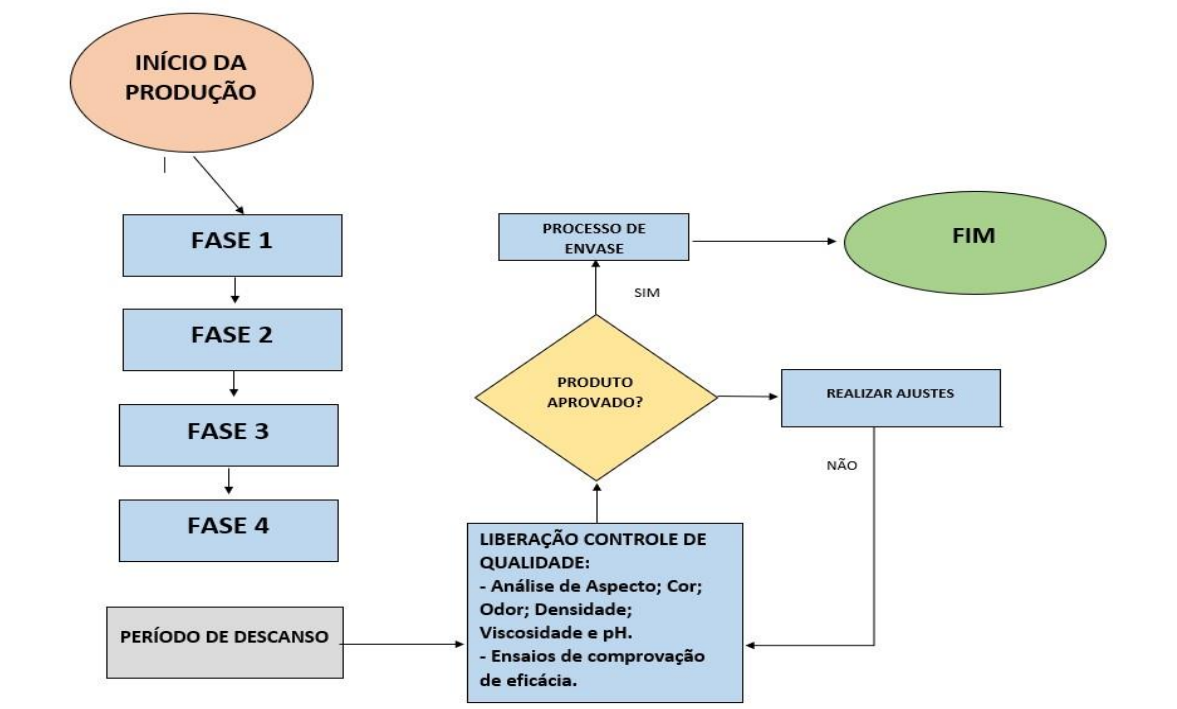


Figura 4: Etapa 2 - Estudo de desenvolvimento de formulações com testes preliminares.

Para iniciar o processo de fabricação precisa-se pesar e separar todas as matérias primas que serão utilizadas, as figuras abaixo representa o exemplo de como é feito essa pesagem e separação.



Figura 5: Separação e pesagem de matéria-prima. Fonte: Ebrac Cosméticos, 2023.

Logo após essa etapa serão necessárias ser divididas em quatro processos ou fases de fabricação.

Na primeira fase é importante utilizar componentes que tenham ativos com função veículo, emoliente, emulsionante, formadora de filme, antioxidante para o produto, e umectante. Podemos destacar como esses componentes a Água Purificada, Lipex Shea Light, Óleo de Girassol, Óleo de Soja Triglicérides AC Cáprico e Caprílico, Vaselina Sólida, Álcool Cetoestearílico 20OE, Vitamina E Oleosa e Glicerina. Nesta fase é necessário o uso de um reator para realizar o aquecimento e a homogeneização desses componentes, mantendo assim, um aquecimento e agitação entre 75-85°C, o suficiente para fundir todas as ceras. Após toda a cera fundida é necessário continuar a homogeneização por aproximadamente cinco minutos e em seguida parar o aquecimento. Em seguida, já se inicia a segunda fase do processo em que é adicionado água como veículo para homogeneização, e iniciar o resfriamento.



Figura 6: Exemplo de Reator para aquecimento e homogeneização de componentes.

Fonte: Ebrac Cosméticos, 2023.

Já a terceira fase é necessário resfriar-se o produto em até aproximadamente 45°C e inserir-se os itens que tem como base a função tônico, e com função hidratante. Nessa fase é necessário acrescentar-se também o conservante.

A quarta e última fase utiliza-se três componentes: um elemento com função de formador de filme e dois emolientes. Nesta fase é necessária a preparação separadamente, pois é fundamental a espera da incorporação da terceira fase para conseguir fazer a junção da terceira e quarta fase. Assim que for feita a junção é homogeneizada até a formação de um creme denso.

Tendo finalizado todo o processo é realizado os envases e a colocação de validades e lotes, exemplificado na figura abaixo. É necessário encaminhar três lotes de amostras para o controle de qualidade, com a intento de averiguar e verificar minuciosamente se o produto se encontra dentro do padrão e da norma exigida. Nesta fase é realizada testes que garantem as propriedades físicas do produto como análises de aspecto, cor, odor, pH, densidade e viscosidade.



Figura 7: Envase automatizado de cosméticos. Fonte: Ebrac Cosméticos, 2023.

Concluído a etapa anterior, é necessário encaminhar a amostra para o controle de qualidade, com a intenção de averiguar e verificar minuciosamente se o produto se encontra dentro do padrão e da norma exigida. Nesta fase é realizada testes que garantem as propriedades físicas do produto como análises de aspecto, cor, odor, pH, densidade e viscosidade. Os parâmetros esperados para este tipo de creme podem-se ser exemplificados com a tabela abaixo.

Tabela 1: Parâmetros esperados para creme hidratante – emulsão cremosa viscosa.

Análise	Parâmetros	
Aspecto	Emulsão cremosa viscosa	
Cor	Amarelado	
Odor	Característico do produto	
PH	Entre 4,0 e 5,0	
Densidade	Entre 0,90 e 1,10g/ml	
Viscosidade	Spindle:4	Rotação: 6 RPM
	Entre: 40 – 60%	T(°C): 22 a 27° C
	Entre 40.000 e 60.000 mPas	
	Entre 90.000 e 180.000 mPas após 2 dias	

O aspecto para este tipo de creme, seria uma emulsão cremosa viscosa. As emulsões vêm se destacando como a melhor forma farmacêutica. São muito utilizadas em produtos cosméticos, pois possuem bom aspecto visual, sendo agradáveis ao toque e ao olho humano. A sensação agradável que é promovida pelo uso da emulsão é fundamental para a aceitação do consumidor (MASSON, 2005). Ao se utilizar como elementos óleo de coco, cúrcuma ou óleo de girassol a coloração é de um amarelo claro, semelhantes aos cremes que já existem no mercado.

A densidade aparente é a relação direta entre a massa de uma amostra e seu volume específico, medido em uma proveta graduada. Ela deve ser estar entre a faixa de 0,95 - 1,05 g/mL (RASCHE, 2014).

A viscosidade é a grandeza que mede o atrito entre as camadas consecutivas de fluido e a resistência a qualquer mudança no seu volume, sendo essa resistência denominada de cisalhamento, que é a força necessária para causar o movimento dessas camadas, e ocorre quando o fluido se move fisicamente ou é distribuído (BONTORIM, 2009).

O pH do creme hidratante deve ser compatível com o pH da pele, isto é, um pH ácido, entre 4,2 e 5,9, podendo variar de acordo com a região do corpo. O pH alcalino pode gerar o ressecamento da pele, pois produtos alcalinos reagem com os lipídios através da reação de saponificação, reação a qual remove o manto protetor, aumentando a permeabilidade da pele e favorecendo o crescimento de microrganismos (VENTURI, SANT'ANNA, 2019).

Realizado todo esse processo físico-químico e dado como deferido, é realizado todo o encaixe dos produtos e o material está finalizado para despacho.

As matérias-primas, como o Aloe Vera e a Arnica, destacam-se pela importância para este público diabético por seus efeitos anti-inflamatórios, além destes, também a Bétula, que pode ajudar a suavizar a pele e fortalecer o tecido conjuntivo.

A perda de água transpidérmica é considerada um dos parâmetros que ajudam a entender e avaliar a saúde da pele e avaliar sua função de barreira. Ser uma barreira entre o interior do corpo e o ambiente externo é uma das principais funções da pele, mas não é a única: regular a perda de água e parar a água para escapar do corpo é outra função principal desta barreira e por esta razão a integridade e o funcionamento adequado da pele é de suma importância para evitar uma ampla gama de condições dermatológicas e doenças. Quando a barreira cutânea é rompida, não só temos maior risco de infecção, mas também há um aumento na perda de água transpidérmica e uma diminuição no conteúdo de água da pele que leva à pele áspera seca, descamação e irritação (TROY, 2021, pág 1).

Para o creme hidratante é significativo que, durante os testes, não seja observado aumento expressivo da taxa transepidermal de água da pele após duas e oito horas da aplicação. Isto indicaria que o produto protegeu a pele e acelerou a restauração da barreira cutânea indicando a sua regeneração em comparação a pele sem aplicação de quaisquer produtos.

Para avaliar a hidratação profunda da pele, seria indicado realizar testes com participantes com intervalo de quatorze dias de uso domiciliar do produto analisado na região do antebraço. A metodologia consistiria na avaliação do aumento da hidratação profunda da pele através de medidas de Cutometria (Cutometer MPA-580 e Multiprobe Adapter MPA-580, CKeletronics, Alemanha) realizada no início do estudo e após quatorze dias de uso domiciliar do produto testado. O aumento da hidratação profunda da pele seria avaliado através do parâmetro Uv/Ue que corresponde à razão entre a deformação atrasada e imediata da pele e caracteriza o componente viscoso da pele. O aumento da hidratação profunda da pele é evidenciado pelo aumento do parâmetro Uv/Ue que está relacionado à hidratação da pele ao nível dérmico e epidérmico e o seu aumento indica melhora na viscoelasticidade e hidratação da pele.

Ao se analisar se o produto proporciona melhora na circulação sanguínea nas pernas a avaliação da eficácia poderia ser feita por meio de termografia de Infravermelho. A metodologia consistiria na avaliação objetiva de imagens termográficas dos participantes da pesquisa após quatorze dias de tratamento com o produto analisado. O creme seria aplicado duas vezes ao dia uma de manhã e uma a noite, na região das pernas, sobre a pele limpa e seca, sendo massageado bem até a completa absorção do produto na pele.

Após vinte minutos de repouso, em ambiente controlado ($24 \pm 1^\circ\text{C}$), os participantes da pesquisa seriam colocados de costas para câmera a uma distância padronizada, em posição ereta com os pés alinhados e separados. As imagens termográficas da região das pernas seriam então capturadas, sendo analisados o intervalo entre o

início do estudo e quatorze dias após o uso dos produtos, sob a mesmas condições. A variação média da temperatura da pele, T_{ti} está diretamente relacionada à microcirculação periférica da pele. A significância do efeito do produto analisado seria avaliada aplicando-se o método do teste t-Student bimodal, pareado e com intervalo de confiança de 95% aplicado aos dados do T_{t0} vs T_{ti} onde i =quatorze dias de tratamento.

De acordo com os resultados da avaliação estatística, após os quatorze dias de uso domiciliar do produto em análise, deveria haver um aumento médio significativo de temperatura média superficial da pele na região das pernas. Isto indicaria que o uso do produto analisado melhora a circulação e proporciona uma distribuição mais homogênea da temperatura superficial da pele na maioria da parcela analisada ou totalidade.

Além destes, o produto analisado e o controle seriam aplicados em discos de papel filtro do teste de contato (patch test) e em seguida aplicados no dorso (área escapular) direito ou esquerdo dos participantes da pesquisa. Seu objetivo seria de avaliar a irritabilidade primária e a irritabilidade dérmica acumulada.

Depois de aproximadamente vinte e quatro horas de cada aplicação, o creme hidratante seria removido da área avaliada. Para avaliação acumulada após a leitura de um novo patch seriam aplicados na mesma região, sendo realizados mais aplicações e leituras. Passando este período, poderiam ocorrer um tempo de, no mínimo dez dias de repouso, quando nenhum patch seria aplicado no dorso dos participantes de pesquisa (período de descanso).

Seguidamente o período de descanso, o produto analisado seria novamente aplicado em uma área virgem, permanecendo por um período de vinte e quatro horas (período desafio), um aposito seria aplicado para avaliação de sensibilização. Após a remoção do produto, a área seria reavaliada por médico dermatologista no início e no final do estudo e acompanhados durante todo o decorrer dele.

O resultado esperado seria a ausência de reação cutânea significativa (edema, eritema, pápulas ou vesículas), nas áreas de aplicações do Creme Hidratante nas pesquisas de irritabilidade primária e acumulada, durante o período do estudo. Concluindo-se que não induziu fenômenos irritativos detectáveis durante o período de estudo, seria considerado seguro para uso tópico, suportando desta forma o termo Dermatologicamente Testado.

A fabricação de cosméticos deve seguir as regulamentações definidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), apresentadas na resolução RDC 48/2013, na qual aprova o regulamento técnico de boas práticas de fabricação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (ANVISA, 2021).

5. CONCLUSÃO

A Diabetes mellitus foi e ainda é um grande desafio à população mundial. Uma realidade onde os pacientes lutam por manter uma qualidade de vida possível diante de desafios tão complexos trazidos pela doença.

A engenharia química, como ramo da ciência que estuda os processos e transformações da matéria em bens de consumo encontra, aliada às ciências médicas, farmacêuticas e outras, o desafio de buscar nos diversos recursos, alternativas em benefício do ser humano.

Atualmente, com o contínuo avanço tecnológico, existem no mercado vários produtos tópicos para o tratamento de feridas, porém com um custo muito elevado; e isso inviabiliza o seu uso por grande parte de pessoas acometidas por feridas, o que leva a um interesse por terapias alternativas (COELHO et al., 2010 apud RIBEIRO, 2018, p. 22).

Este trabalho teve por objetivo refletir, através de pesquisa bibliográfica, uma alternativa não só plausível, mas também possível. Espera-se que a Nanotecnologia venha agregar novas e melhores possibilidades as técnicas de produção em busca de produtos que possam melhor atender esta parcela da população e que, com a ampliação de acesso a equipamentos e promoção de novas e melhores técnicas de produção, as dificuldades de acesso relativo ao custo venham ser superadas ao passo que alternativas mais efetivas e melhor adequadas venham de encontro ao tratamento da população.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN DIABETES ASSOCIATION (ADA). Economic Costs of Diabetes in the U.S. in 2012. *Diabetes Care*, Arlington, v. 36, n. suppl 1, p. 775, mar. 2013.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. Brasília: ANVISA, 2004.

52 p. ISBN 85-88233-15-0. Disponível em <
<https://www.gov.br/anvisa/ptbr/centraisdeconteudo/publicacoes/cosmeticos/manuais-e-guias/guia-de-estabilidadedecosmeticos.pdf/@@download/file/guia-de-estabilidade-de-cosmeticos.pdf>>. Acesso em 14 abr. 2023.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Conceitos e definições. Governo Federal do Brasil, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentes/cosmeticos/conceitos-e-definicoes>. Acesso em: 10 abr. 2023.

BARIL, M. B. *et al.* Nanotecnologia aplicada a cosméticos. *Revista Visão Acadêmica*, Curitiba, v.13, n.1, Jan. – Mar ./2012 - ISSN 1518-5192. Disponível em: < <https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/30018/19403> >. Acesso em: 15 abr. 2023.

BONTORIM, G. *Estudo de estabilidade de emulsão cosmética utilizando reologia e técnicas convencionais de análise*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, 2009.

BORGIA, S. Lombardi et al. Lipid nanoparticles for skin penetration enhancement: correlation to drug localization within the particle matrix as determined by fluorescence and piezoelectric spectroscopy. *Journal Of Controlled Release*, [S.L.], n. 110, p. 151-163, 27 set. 2005

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Diabetes Melittus. *Cadernos de Atenção Básica* - n.º 16. Brasília – DF, 2006. Disponível em: < https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/diabetes_mellitus.PDF>. Acesso em: 10 mar 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Nanotecnologia. Disponível em: < [https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/tecnologias_convergentes/paginas/nanotecnologia/NANO TECNOLOGIA.html](https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/tecnologias_convergentes/paginas/nanotecnologia/NANO%20TECNOLOGIA.html) >. Acesso em: 25 abr. 2023.

CAIAFA, J. S. et al. Atenção integral ao portador de Pé Diabético. J Vasc Bras, Porto Alegre, v. 10. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/262701268_Atencao_integral_ao_portador_de_pe_diabetico>.

Acesso em:

24 ago. 2022.

COSTA, Érica Cardoso. *Efeito alelopático de capim-vetiver (chrysopogon zizanioides (L.) Roberty) e capim-paspalum*

(*paspalum milegrana schrad*) provenientes de taludes da margem do rio são francisco. Universidade federal de sergipe, 2015. Disponível em: < https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/3015/1/ERICA_CARDOSO_COSTA.pdf>.

Acesso em: 08 abr. 23.

DAGOSTIN, Cíntia de Bona et al. *Desenvolvimento de produto cosmético para pele ressecada com finalidade de amenizar os sintomas de psoríase e dos tratamentos quimioterápicos*. Revista Vinci – Periódico Científico da UniSATC, v. 6, n. 1, p.

218 – 242, 2021. Disponível em: <

file:///C:/Users/Larissa/Downloads/admin,+quimica+C%3%8DNTIA+DE+BONA+DAGOSTIN%C2%A0.pdf >. Acesso em: 10 abr. 23.

DEAMBROZI, Isabela dos Santos; MILENAZI, Kamila Galhardo; BRAZ, Wanderson Ferreira. *Produção de um creme hidratante à base de colágeno extraído de resíduos de ossos de abatedouro bovino*. Faculdades Integradas de Aracruz, Aracruz-ES, 2017. Disponível em < 2017 - CEQ - Isabela dos Santos Deambrozi.pdf (faacz.com.br) >. Acesso em: 03 abr.

23.

DEMIRCI B, Paper DH, Demirci F, Baser KHC, Franz G. Essential oil of *Betula pendula* Roth buds. Evid Based Complement Alternat Med. 2004

Dec;1(3):301–3.

DURÁN, N.; DE AZEVEDO, M. M. M. O que é nanobiotecnologia? Atualidades e perspectivas. Instituto de Química, Laboratório de Química Biológica, Unicamp, Campinas, 2004.

DUARTE, M.C.T. et al. Activity of essential oils from Brazilian medicinal plants on *Escherichia coli*. Journal of Ethnopharmacology, v.111, p.197-201, 2007.

FILHO, Arthur Bernardes Cecilio; SOUZA, Rovilson José; BRAZ, Leila Trevizan; TAVARES, Marcelo. *Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais*. Ciência Rural, Santa Maria, v. 30, n.1, p 171-175, 2000). Disponível em: <

<https://www.scielo.br/j/cr/a/JGXyLgLPDmJHg8j7ssygmzF/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 08 abr. 23

FRONZA, Tassiana. *et all.* (2007) Nanocosméticos: Em Direção ao Estabelecimento de Marcos Regulatórios. UFRGS, 2007. ISBN 8590748308, 9788590748304; 61 p.

GRUPO DE TRABALHO INTERNACIONAL SOBRE PÉ DIABÉTICO. Consenso Internacional sobre Pé Diabético. Tradução de Ana Claudia de Andrade; Hermelinda Cordeiro Pedrosa. Secretaria de Estado de Saúde do Distrito Federal, Brasília, 2001. Disponível em: < <https://pt.slideshare.net/adrianomedico/consenso-internacional-do-p-diabtico>> Acesso em: 25 ago. 2022.

LEONARDI, G.R. Cosmetologia Aplicada. São Paulo: Medfarma, 1997.

LIBARDI, Fernando Scudeller. Lactato de Amônio, Cosmetics & Toiletries – Edição em Português, São Paulo, v.11, n.4, p.50-53, jul./ago. 1999.

LODÉN, M. The clinical benefit of moisturizers. J. European acad. Dermatol. Venerol., v.19, n.6, p.672-688, 2005

MARTINS, Marcos Batista; SUAÍDEN, André Schmidt; PIOTTO, Raquel Ferrari; BARBOSA, Marcell. Propriedades dos ácidos graxos poliinsaturados – Omega 3 obtidos de óleo de peixe e óleo de linhaça. Rev. Inst. Ciênc. Saúde 2008;26(2):153-6. Disponível em <https://repositorio.unip.br/wpcontent/uploads/tainacanitems/34088/52160/V26_N2_2008_p153156.pdf> Acesso em 08 abr. 23.

MASSON, Daniela dos Santos. *Desenvolvimento e avaliação da estabilidade físico-química de emulsões O/A quanto à variação de umectantes e à adição de ativos despigmentantes.* 2005. 163f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.

MEDLIJ, Beatriz Caroni. *Hidratação Cutânea: aspectos fundamentais na manutenção e reparação da função barreira na pele.* In: 15º Congresso Nacional de Iniciação Científica. 2015. Disponível em: < <https://conicsemesp.org.br/anais/files/2015/trabalho-1000021210.pdf> >. Acesso em: 08 abr. 23.

NEVES, K. Nanotecnologia em cosméticos. Cosmetics & Toiletries, v. 20, jan-fev, p. 22, 2008

RAMOS, Betina Giehl Zanetti. MARTOS, Lara Martholly di. PORTO, Ledilege Cucco. ZOLDAN, Jocelane. Eficácia: a nanotecnologia como diferencial para resultados rápidos e alta eficácia. Nanovetores Review, 2020. Disponível em: < <http://www.nanovetores.com.br> >. Acesso em 18 Abr 23.

RANGEL, R. O mundo maravilhoso (e promissor) das partículas anãs. Revista Inovação em Pauta, nº4, 2008. Disponível em: <
https://www.finep.gov.br/imprensa/revista/quarta_edicao/inovacao_em_pauta_4_pag18a24_nanotecnologia.pdf
 >. Acesso em: 15 abr. 23.

RASCHE, Willian Diego. Formulação e análise de gel-creme hidratante facial. 2014. 19 f. Artigo (Técnico em Química) - Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2014.

RIBEIRO, Carla Rodrigues Gama. Efeito do Stryphnodendron Adstringens na cicatrização de feridas complexas de pessoas com pé diabético. Dissertação (Mestrado em Enfermagem) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas – MG, 2018. Disponível em:<[https://bdtd.unifalmg.edu.br:8443/bitstream/tede/1339/5/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20de%20Carla%20Rodrigu es%20Gama%20Ribeiro.pdf](https://bdtd.unifalmg.edu.br:8443/bitstream/tede/1339/5/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20de%20Carla%20Rodrigu%20es%20Gama%20Ribeiro.pdf) > , Acesso em 18 mar 23.

SARTORI, L.R.; FERREIRA, M.S.; PERAZZO, F.F.; MANDALHO LIMA, L., CARVALHO, J.C.T. Atividade antiinflamatória do granulado de calendula officinalis l. E matricaria recutita l. Revista Brasileira de Farmacognosia, 2003. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rbfar/a/39v766mNN6CLxbzMfrL38Cy/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 08 abr. 23

SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE. Distrito Federal. Grupo de Trabalho Internacional sobre Pé Diabético. Consenso Internacional sobre Pé Diabético. Brasília SES, 2001. Disponível em <
http://189.28.128.100/dab/docs/publicacoes/geral/conce_inter_pediabetico.pdf>.
 Acesso em: 11 mar. 2023

SKYLER, J. S. et al. Differentiation of Diabetes by Pathophysiology, Natural History, and Prognosis. Diabetesjournals, Virgínia, p. 1-15, dez. 2016.

TROY, Richard. O que é perda de água transepidérmica ou TEWL?. Setembro, 2021. Disponível em < O que é perda de água transepidérmica ou TEWL? - Richard Troy (ricktroy.com) >. Acesso em 03 abr. 23.

VENTURI, Ivonilce; SANT'ANNA, Lina Claudia. Nutrição aplicada à estética. Porto Alegre, RS: SAGAH, 2019. 330 p.

YADEGARINIA, D.; GACHKAR, L.; REZAEI, M.B.; TAGHIZADEH, M.; ASTANEH, S.A.; RASOOLI, I. 2006 Biochemical activities of Iranian Mentha piperita L. and Myrtus communis L. essential oils. Phytochemistry, New York, 67(12):

1249-1255.

ZEN, Heloisa Raquel Benvenuti; OESCHLER, Priscila Dos Santos; FRANCA, Ana Julia Von Borell Du Vernay. Aquaporina 3: no processo de hidratação cutânea. Santa Catarina, 2011. Disponível em <<http://siaibib01.univali.br/pdf/Heloisa%20Zen,%20Priscila%20Oeschler.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 23.

ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE COMPOSTOS DE BORRACHA RETICULADOS COMPERÓXIDOS ORGÂNICOS

Nicolas Moreno Scopim (Centro Universitário Padre Anchieta)

Natália Regina Righi (Centro Universitário Padre Anchieta)

Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)

Vanderlei Inácio de Paula (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

A borracha natural é um polímero natural e pode ser produzida através do látex extraído da seringueira (*Hevea brasiliensis*) cujas aplicações foram sendo descobertas desde séculos atrás. Com o passar do tempo, a demanda de aplicação da indústria moderna passou a exigir diferentes propriedades e novos processos foram descobertos pelos quais ela podia ser submetida, junto à adição de outros ingredientes em sua formulação, que alteraram suas propriedades químicas e físicas e possibilitaram uma nova gama de aplicação. Um desses processos de reticulação química é a vulcanização, que revolucionou a utilização da borracha, cuja combinação de fornecimento de calor e adição de enxofre produz uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas que incrementaram sua processabilidade e prolongaram sua vida útil. Diversos estudos foram produzidos para desenvolvimento da indústria da borracha, novos compostos criados sinteticamente ou misturados com a borracha natural vêm sendo chamados de elastômeros, cujo material possui uma melhor aplicabilidade para solucionar os problemas da sociedade atual, através do incremento em seu módulo de elasticidade, dureza, resistência ao corte e abrasão e outras propriedades, tornando-se mais resistente as deformações mecânicas a que podem ser submetidas. A fim de se progredir um pouco mais sobre os processos de vulcanização dos elastômeros sintéticos e obter uma taxa de cura mais rápida, novos estudos publicados avançaram um passo a mais com a descoberta da reticulação por peróxidos orgânicos, que além de aumentarem a velocidade de vulcanização, esses aditivos permitiram o surgimento das borrachas sintéticas saturadas. Devido a nova gama das mais variadas formulações e ingredientes que podem ser adicionados no processo de fabricação da borracha, é necessário estudo em laboratório para definição da formulação e todos os parâmetros do processo que influenciam nas propriedades do composto final, como por exemplo, a energia de ativação, de forma a se obter o melhor desempenho para o material conforme o objetivo de sua aplicação.

Palavras-chave: borracha; composto; reticulação; vulcanização; energia de ativação.

ABSTRACT

Natural rubber is a natural polymer and can be produced from latex extracted from the rubber tree (*Hevea brasiliensis*) whose applications were discovered centuries ago. Over time, the application demand of modern industry began to demand different properties and new processes were discovered by which it could be submitted, along with the addition of other ingredients in its formulation, which altered its chemical and physical properties and enabled a new range of application. One of these chemical cross-linking processes is vulcanization, which revolutionized the use of rubber, whose combination of providing heat and adding sulfur produces a network of crosslinks between the polymeric chains that increase its processability and extend its useful life. Several studies were produced for the development of the rubber industry, new compounds created synthetically or mixed with natural rubber have been called elastomers, whose material has a better applicability to solve the problems of today's society, through the increase in its modulus of elasticity, hardness, resistance to cutting and abrasion and other properties, making it more resistant to the mechanical deformations to which it can be subjected. In order to progress a little further on the processes of vulcanization of synthetic elastomers and obtain a faster cure rate, new published studies have advanced a step further with the discovery of crosslinking by organic peroxides, which in addition to increasing the speed of vulcanization, these additives allowed the emergence of saturated synthetic rubbers. Due to the new range of the most varied formulations and ingredients that can be added in the rubber manufacturing process, it is necessary to study in the laboratory to define the formulation and all the process parameters that influence the properties of the final compound, such as energy of activation, in order to obtain the best performance for the material according to the purpose of its application.

Keywords: rubber; compound; crosslinking; vulcanization; activation energy.

1. INTRODUÇÃO

No mundo da química orgânica há uma variedade grande de processos e reações químicas que tem sido estudado ao longo dos séculos para desenvolvimento de matérias-primas e produtos que melhor atendam e solucionem os problemas tanto das indústrias como da sociedade em geral, tem inúmeras aplicações nos setores tecnológicos, áreas do conhecimento e aplicação de material na área de engenharia. Um dos materiais estudados, a borracha, foi há séculos atrás, em sua forma natural (NR). No entanto, a sua aplicação necessitava de uma resposta elástica para melhor aplicação, pois quando submetida a esforços mecânicos ou temperaturas mais altas logo sofria deformação permanente. Este comportamento somado a pegajosidade da sua superfície eram os desafios existentes para a melhor aplicabilidade do material, não suprimindo as necessidades da época referente a utilização de compostos com propriedades mais elásticas e impermeáveis (PINHEIRO, 2001, p.07).

A descoberta do processo de vulcanização iniciou a solução das deficiências que impactavam na aplicabilidade da borracha e foi resultado do trabalho e das pesquisas realizadas por Nathaniel Hayward, Thomas Hancock e Charles Goodyear, em que ambos desenvolveram patentes do processo em 1840 (COSTA *et al.*, 2003, p.01).

Para a borracha ter aplicação tecnológica que hoje em dia necessitamos, deve ser usada na forma de um composto, cujas cadeias macromoleculares são interligadas entre si, formando uma rede mais estável (Vieira, 2013), que garante uma melhor aplicabilidade com a melhoria de suas propriedades elásticas e físicas. Portanto o processo de reticulação é indispensável para a utilização e aplicabilidade da borracha na indústria atual.

Com relação a processabilidade da borracha, no presente trabalho vamos discutir dois tipos de sistema de cura da indústria dos compostos de borracha, sendo o primeiro e mais comumente utilizado o sistema de vulcanização por enxofre.

Por definição, a vulcanização é um processo termoquímico aplicado aos polímeros elastoméricos (PINHEIRO, 2001). Esse processo provoca uma alteração nas moléculas do elastômero, unidas em vários pontos através de ligações cruzadas, consequência do aquecimento da borracha com a adição de enxofre, formando as chamadas pontes de enxofre.

O enxofre atua quando os ativadores, geralmente estearato de zinco, quebram as insaturações presentes nas cadeias do polímero, criando diversas ligações cruzadas, denominadas pontes sulfídricas, este processo acontece com uma determinada pressão e temperatura e é denominado vulcanização. Assim sendo, enxofre é convertido em

ligações poli-sulfídicas, (mono-sulfídicas, di-sulfídicas e poli-sulfídicas e sulfídicas cíclicas) e a distribuição destas depende do tipo e da quantidade do acelerador utilizado, além do tempo, temperatura, razão molar entre acelerador e enxofre e concentração do ativador (óxido de zinco em conjunto com ácido esteárico).

O estudo e definição do tempo mais adequado para a vulcanização da borracha se torna fundamental devido à influência que essa variável exerce no processo, que serão responsáveis por definir as características finais deste composto (PINHEIRO, 2001). Com o devido controle do processo, após a vulcanização as borrachas adquirem as propriedades físicas que tornam melhor a sua aplicabilidade.

A introdução dos peróxidos como agentes nos processos de reticulação foi consequência de novos estudos desenvolvidos para buscar processos mais rápidos (produtivos) e igualmente eficientes, de forma a manter as mesmas propriedades em relação a tradicional vulcanização por enxofre (VIEIRA, 2013, p.28). O que nos leva ao segundo processo de cura, denominado crosslinking, ao invés do enxofre e seus derivados, são utilizados peróxidos orgânicos na reticulação.

Nesse processo, a rede de ligações cruzadas derivada da vulcanização em presença de aceleradores orgânicos mostrou ser mais simples e com menos modificações do que a rede produzida somente com o enxofre, levando o processo a ser chamado de eficiente (COSTA *et al*, 2003, p. 01).

A reticulação via peróxidos orgânicos, conforme analisado por Chaiane (2022, p. 11), pode se mostrar uma alternativa viável, visto que este sistema pode proporcionar ao composto certa resistência mecânica, resistência ao rasgo, índice de deformação permanente e estabilidade termo oxidativa superiores quando comparados ao sistema via enxofre e aceleradores.

Os peróxidos são principalmente utilizados em compostos de borracha com base EPDM amorfos, devido a estes tipos de EPDM possuírem uma taxa de insaturação mínima, o que impossibilita a cura com enxofre e seus derivados. As moléculas de oxigênio presentes no peróxido atuam na quebra das ligações carbono hidrogênio e promovem as ligações carbono-carbono, formando por consequência grupos “OH”.

Os peróxidos possuem uma característica denominada tempo de meia vida. O tempo de meia vida é atingido quando 50% do peróxido foi decomposto. Cada tipo de peróxido possui um tempo de meia vida específico que é atingido com maior eficiência em uma faixa de temperatura específica.

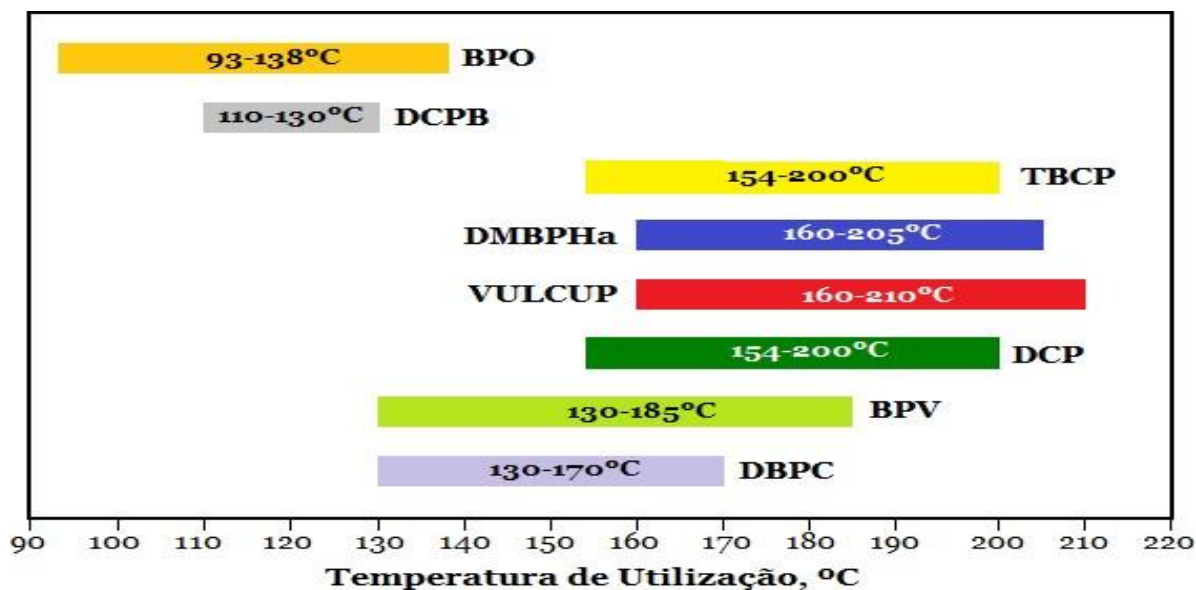


Figura 1 – Gama de temperaturas de utilização de alguns tipos de peróxidos (Caetano, 2022).

Cada faixa de temperatura para um processo possui uma classe de peróxido mais adequada.

Durante os processos de vulcanização, existe uma energia necessária para que a reação aconteça, essa energia é denominada energia de ativação. A teoria da energia de ativação foi desenvolvida por Arrhenius e é definida como a energia necessária que deve ser fornecida ao sistema para que a reação aconteça.

O presente trabalho, amparado na literatura, fará uso destes conceitos para determinar a energia de ativação de um composto de borracha com base polimérica EPDM amorfo, utilizado na fabricação de correias transportadoras, determinando assim o tipo de peróxido ideal, a quantidade necessária, e por fim analisar as diferenças das propriedades físicas e reológicas do composto antes e depois da aplicação do método.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com segundo Pinheiro (2001, p.7), foi após o descobrimento das Américas que os europeus foram gradativamente descobrindo as várias utilizações da borracha natural (NR) através da observação da sua utilização pelos aborígenes locais.

Entre suas utilizações, estavam a cobertura do látex sobre suas roupas para torná-las impermeáveis, utilização de moldes de argila para moldar acessório semelhante as botinas, e também molde de vasilhames flexíveis e seringas para armazenamento de líquidos (PINHEIRO, 2001, p.7).

A borracha natural é o elastômero extraído da seringueira: *Hevea brasiliensis*, corresponde à fórmula molecular C_5H_8 , contém dupla ligação (insaturada) e chamada de “isopreno”. De todos os compostos de borracha, sendo naturais ou sintéticos, a borracha natural é a mais elástica e pode atingir alongamento de 900% em relação ao comprimento inicial.

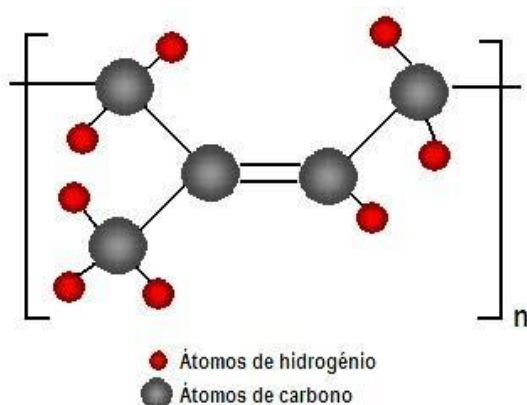


Figura 2– Borracha Natural: “Isopreno” (Caetano, 2022).

Grinson (2010, p.23) define que a faixa de temperatura que o produto de borracha natural suporta apenas entre -20°C a $+70^{\circ}\text{C}$. Devido a temperaturas acima dessa faixa o material se decompõe, com a formação de um resíduo pegajoso, seu uso ainda era muito restrito, o que levou aos pesquisadores o estudo de alternativas para melhorar a aplicação da borracha, principalmente em relação a sua resistência (CHAIANE, 2022, p. 14).

No ano de 1838, Hayward fez uma descoberta que ao misturar enxofre à borracha e expor o composto à luz do sol, a sua superfície deixava de ser pegajosa (PINHEIRO, 2001, p.10). A partir da descoberta de Hayward, Goodyear e Hancock iniciaram uma série de novos estudos observando que ao aquecer um composto de borracha e enxofre, o resultado do composto final tinha propriedades superiores às da borracha original.

O processo foi patenteado em 1841. Essa descoberta revolucionou a utilização da borracha na indústria, um grande avanço para o desenvolvimento da indústria da borracha abrindo um espaço maior com as suas amplas utilizações nas áreas de calçados, revestimentos e vestuários (CRIPA et al, 2016, p.01). A palavra vulcanização foi sugerida a Hancock como uma derivação de Vulcano, o deus do fogo, como uma forma de evidenciar que na vulcanização tanto o calor como o enxofre (que é de origem vulcânica).

Em outras palavras, conforme definido por Vieira (2013), a vulcanização é um processo de reticulação responsável por alterar a estrutura química do elastômero (borracha) pela interligação das cadeias longas do polímero, resultando numa rede tridimensional onde ficam ligadas entre si. Dessa forma, a vulcanização, também chamada de reticulação, é um processo de formação de redes tridimensionais das cadeias dos elastômeros através de ligações químicas e interações físico-químicas, inter e intramoleculares (NEUMAN, 2022, p.11).

Conforme estudo de Gabriel (2013, p.1), o processo de formação de ligações cruzadas é promovido por meio da adição de determinadas substâncias químicas. Chamamos esse processo de reticulação química, mais especificadamente quando envolve a utilização de enxofre ou compostos de enxofre o processo é denominado de vulcanização e se outros compostos são usados, denominamos por cura.

Durante o processo de vulcanização, os elastômeros recebem calor e adição de enxofre, transformando um emaranhado viscoso de moléculas de cadeia longa para uma cadeia tridimensional, unindo quimicamente (reticulação) estas moléculas entre si em vários pontos ao longo da cadeia.

A partir dessa nova formação em sua cadeia, a borracha adquire resistência mecânica através do aumento do seu módulo de elasticidade, de sua dureza, de sua resistência à fadiga e abrasão (PINHEIRO, 2001, p. 11).

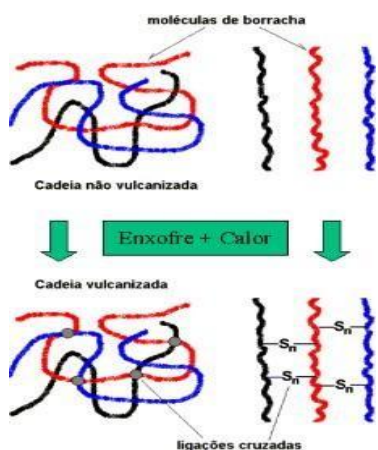


Figura 3 – Esquema da formação de rede elastomérica com enxofre (Pinheiro, 2001).

Conforme o esquema acima, podemos notar como ocorrem as alterações na estrutura química do composto, que convertem a borracha de um estado plástico (altamente deformável) para o estado elástico. A tabela abaixo ilustra a mudança nas propriedades de composto não vulcanizado para um composto vulcanizado.

Tabela 1 - Comparações entre elastômeros não vulcanizados e vulcanizados (Cripa, et al, 2016).

Composto Não Vulcanizado	Composto Vulcanizado
Termoplástico	Termo Fixo
Pegajosos	Não pegajoso
Baixa Viscosidade	Alta Viscosidade
Baixo Módulo	Alto Módulo
Alto Alongamento	Baixo Alongamento
Baixa Tensão de Ruptura	Alta Tensão de Ruptura
Baixa Dureza	Alta Dureza
Alta DPC	Baixa DPC
Baixa Resiliência	Alta Resistência
Alto Inchamento	Baixo Inchamento

Vieira (2013, p. 29) ressalta que a vulcanização de elastômeros com adição de enxofre é um processo químico complexo, engloba diversas reações simultâneas e consecutivas, de forma que as propriedades obtidas dependem da quantidade e dos tipos de ligações formadas.

Podemos admitir que o tipo de ligação de enxofre formada ocorrerá em função da temperatura, tempo e da formulação do composto. Com base no estudo consolidado por Pinheiro (2001, p. 12), os tipos de ligações formadas podem ser mono (-C-S-C-, apenas um átomo de enxofre liga duas cadeias de carbono), di (-C-S₂-C-, dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono) ou polissulfídricas (-C-S_X-C-, mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono).

O tipo, densidade e distribuição das ligações cruzadas determinarão as propriedades que o composto de borracha irá assumir, assim como podemos dizer que o comportamento do elastômero irá variar em função da natureza dessas ligações cruzadas formadas.

Podemos verificar as características conferidas aos compostos com base no tipo de ligações formadas, visto no estudado de Oliveira et al (2016, p.1), os vulcanizados que continham predominantemente ligações monossulfídicas apresentavam resistência ao calor e a reversão, devido à estabilidade da ligação C-S. Já os vulcanizados com maior teor de ligações polissulfídicas possuem maior resistência à tração e fadiga, em consequência da habilidade de ligações S-S se quebrarem e se reorganizarem, o que aliviam as altas tensões antes que se inicie a falha no material.

Com o maior consumo da borracha, iniciaram a produção de borrachas sintéticas. No setor da indústria de borracha atual, são várias as formulações e composições de borracha elaboradas, sendo ajustadas de acordo com a combinação dos parâmetros dos processos operacionais e as características do produto final que se objetiva.

Segue abaixo, de acordo com a pesquisa de Grinson (2010, p.116), a composição de alguns principais elastômeros e suas variações no teor de enxofre:

Tabela 2 – Teor de enxofre conforme tipo do elastômero

Elastômero	Teor de enxofre
NR	2,5 phr
SBR	2,0 phr
BR	2,0 phr
EPDM	1,8 phr
NBR	1,8 phr

Partindo dessas constatações, podemos verificar a importância de definir adequadamente as variáveis do processo como o tempo e a temperatura de vulcanização, que influenciarão fortemente nas propriedades finais do composto elastomérico obtido, bem como as outras condições operacionais do processo. Para isso, a análise deve ser feita fundamentalmente em função das propriedades desejadas para a aplicação do material.

Tabela 3 – Influência do grau de ligações cruzadas sobre as propriedades do vulcanizado (Pinheiro, 2001).

Propriedades	Comportamento ao aumentar as ligações cruzadas
Rigidez (módulo)	aumenta
Dureza	aumenta
Carga de Ruptura	diminui
Resiliência	aumenta
Entumescimento	diminui
Fluência	diminui
Relaxação	diminui
Resistência a Abrasão	aumenta
Resistência a Fadiga	aumenta
Alongamento	diminui
Cristalização (baixa temperatura)	diminui
Ts - transição vítrea	aumenta

Conforme constatado por Cripa, (2016, p.9), o enxofre limite-se a sua atuação como vulcanizante somente nos elastômeros insaturados, proporcionando ao composto propriedades iniciais excelentes como alta tensão de ruptura, ótima resiliência, resistência à fadiga e à abrasão, sendo o sistema comumente mais utilizado em borrachas naturais. Porém, observou-se que as propriedades de resistência ao envelhecimento térmico e relaxação de tensão ainda eram pouco satisfatórias.

As indústrias de borracha primeiramente iniciaram os processos de vulcanização com o emprego de sistemas de vulcanização à base de enxofre. Mas atualmente, há uma nova gama de aceleradores disponíveis no mercado, o que ampliou a faixa de escolha de velocidade de cura, tempo de pré-cura e propriedades finais.

Chaiane (2022, p. 11) pontua que atualmente os dois processos mais utilizados para a obtenção dos compostos vulcanizados são a vulcanização por sistema de enxofre, com o auxílio de aceleradores e ativadores, e a reticulação por peróxidos orgânicos, associados a coagentes para manutenção de um melhor desempenho.

Muitos pesquisadores tiveram interesse no desenvolvimento de materiais elastoméricos no processo de reticulação através da utilização de peróxidos devido à simplicidade da química envolvida, da rede de reticulação formada e da redução da quantidade de componentes formulados no composto elastomérico.

Outro ponto, é que a vulcanização por enxofre, quando utiliza aceleradores à base de aminas secundárias, em contato com óxidos de nitrogênio podem resultar na geração de nitrosaminas compostos considerados potencialmente cancerígenos (CHAIANE, 2022, p. 17).

Chaiane (2022, p.17) constata que a vulcanização via peróxidos orgânicos foi inicialmente descoberta por Ostromislensky em 1915, abrindo uma gama ainda maior de novos processos e formulações, visto que esse método permite a vulcanização de elastômeros insaturados e saturados, o que o sistema por enxofre não permite.

Nos sistemas via peróxidos, co-agentes muitas vezes são adicionados às formulações com o objetivo de promover a formação eficiente das reações de reticulação, conforme esquema abaixo de Vieira (2013, p.75), sendo também capazes de melhorar densidade do material (CHAIANE, 2022, p. 11).

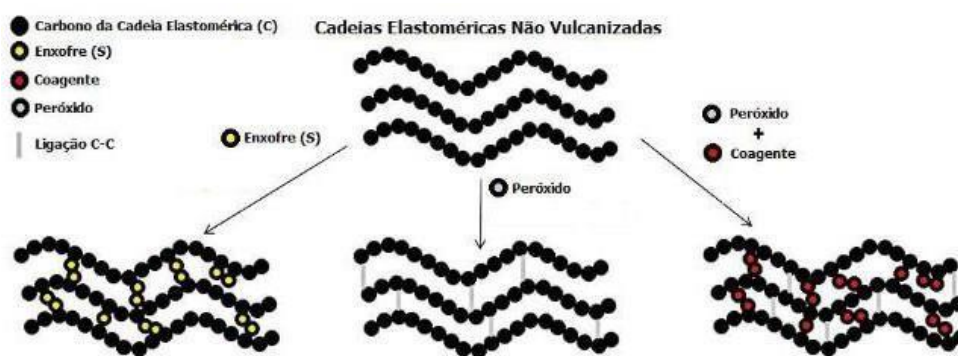


Figura 4 – Modelo simplificado proposto para o tipo de rede formada nos compostos elastoméricos reticulados com enxofre, peróxido, e peróxido/co-agente (Vieira, 2013).

Vieira (2013, p.37) analisa as vantagens e desvantagens do uso de peróxidos conforme tabela abaixo.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do uso de peróxidos como agente de reticulação de elastômeros (Vieira, 2013).

<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Tempos curtos de reticulação	Custo elevado
Formulação Simples (Poucos Componentes)	Baixa resistência mecânica
Resistência ao envelhecimento pela temperatura	Possibilidade de inibição das ligações de reticulação por ingredientes da formulação
Baixa tensão x deformação	Dificuldade de cura com ar quente
Não contamina o molde	Baixas temperaturas exigem longos tempos de vulcanização
Possibilidade de formulação de materiais	Menor resistência a abrasão
Não manchante	Dificuldade de se trabalhar com alterações de
Ausência de Nitrosaminas	Alguns peróxidos podem apresentar cheiro
Melhor Deformação Permanente à compressão	Sensíveis ao oxigênio

Pode apresentar vantagens quando comparado aos sistemas com enxofre, devido a facilidade de formulação, maior tempo sem risco de pré-vulcanização enquanto o composto está armazenado, possibilitando o uso de temperaturas mais elevadas e obtenção de melhores propriedades como: melhor resistência ao envelhecimento por calor, melhor resistência a compressão mesmo a elevadas temperaturas, boa flexibilidade a baixa temperatura, boas propriedades elétricas e não corrosão dos metais.

No entanto existem algumas desvantagens acerca do preço, sensibilidade a óleos, antioxidantes, resinas e ao oxigênio. Podem reduzir a resistência à abrasão, a tensão de ruptura e a resistência ao rasgamento comparativamente aos resultados obtidos com enxofre. Também podemos ver conforme a tabela 4 que alguns peróxidos produzem odor desagradável, existindo um risco de transferência do odor ao composto final.

A escolha do tipo de peróxido a ser utilizado na reticulação depende da temperatura, da taxa de cura, e da microestrutura da rede e das propriedades finais desejadas. Em primeiro lugar, seleciona-se o peróxido em função do polímero que será reticulado conforme as condições que o mesmo será submetido no processamento e propriedades finais desejadas.

Conforme definido por Grinson (2010, p. 80), a escolha do peróxido mais adequado para a utilização depende da definição dos seguintes fatores como o tipo de polímero, tempo de Scorch, tempo de meia-vida do peróxido, velocidade de cura, eficiência, sensibilidade às cargas, variáveis do processo e segurança no manuseio.

Já a quantidade de peróxido necessária varia conforme a estrutura do mesmo, do polímero a ser reticulado e dos demais aditivos presentes na formulação (VIEIRA, 2001, p.43):

Tabela 5 - Tipo e quantidade (phr) de peróxido utilizado em função do tipo de elastômero.

Polímero	Peroxiésteres (phr)	Dialquil (phr)	Perketal (phr)
NR/IR	4 – 6	4 – 6	5 – 8
SBR	0,8 – 3,5	0,8 – 3,5	1 – 4
NBR	4 – 6	4 – 6	5 – 8
EPM/EPDM	7 – 10	7 – 10	8 – 13
PE	1 – 3	1 – 3	2 – 5
EVA/EVM	1 – 3	1 – 3	2 – 5

Um estudo rígido com bases experimentais deve ser feito para escolha dos agentes que serão utilizados no processo de reticulação, bem como análise das quantidades a serem adicionadas, isso porque a escolha do agente e a quantidade podem impactar negativamente no resultado do produto final. Palaoro (2023, *on-line*) também comenta esse ponto destacando como a formulação de um composto de borracha é fundamental para obter sucesso no processamento e no produto final.

Reforçamos esse ponto, conforme também analisado por Pinheiro (2001, p. 16), em que cada ingrediente adicionado numa formulação introduz algum efeito na cinética da vulcanização.

Vieira (2013, p. 42) também analisa impactos negativos que outros aditivos podem realizar no composto final, materiais ácidos utilizados na vulcanização com enxofre podem retardar a reticulação com peróxido ou óleos minerais que podem reagir com os radicais livres que consomem peróxido retardando ou inibindo a cura e as propriedades finais.

Isso ressalva ainda mais que para realização de quaisquer alterações na formulação de compostos é fundamental a realização de ensaios de laboratório para conhecimento dos resultados em um novo cenário, cujas suas propriedades reológicas novas precisam ser levantadas (além das físicas), que poderiam impactar no processo de vulcanização.

Tabela 6 – Influência do excesso do agente de reticulação nas propriedades finais do vulcanizado . Fonte: Vieira, 2013.

Propriedades	Excesso de Peróxido	Excesso de Enxofre
Alongamento na ruptura	Diminui	Diminui
Tensão na ruptura	Estável	Diminui
Deformação Permanente (DPC)	Diminui (melhora) [35]	Aumenta (piora)
Envelhecimento ao calor	Estável	Aumenta (piora)
Dureza Shore	Estável	Aumenta
Tendência a eflorescência	Diminui	Aumenta
Resistência ao rasgamento	Diminui	Diminui
Termoplasticidade	Estável	Aumenta

Ao analisar a tabela cima, podemos identificar que o excesso de enxofre resulta em alterações significativas nas propriedades finais do vulcanizado, o que indica uma vantagem ao utilizar peróxidos em relação ao enxofre.

Na história da evolução da borracha, a adição de cargas foi outro avanço que se sucedeu após a descoberta pelos ingleses S. C. Mote e F. C. Mathews em 1904 sobre o efeito reforçante do negro de carbono e a utilização de cargas minerais como caulino, carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Esse avanço, conforme analisado por Caetano (2022, on-line), contribuiu para a obtenção de composições mais económicas e com melhores propriedades.

Os constantes estudos foram desenvolvendo mais produtos direcionados a melhorar o desempenho da aplicabilidade da borracha e seu processamento. O gráfico abaixo ilustra resumidamente a evolução dos tempos de vulcanização, desde sua descoberta até a presente data.

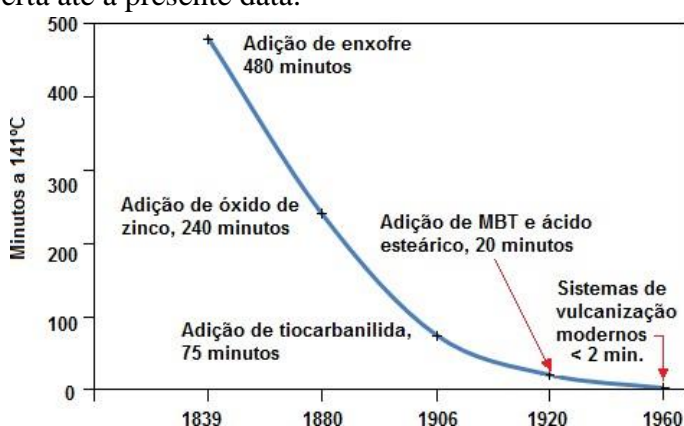


Figura 5 – Evolução dos tempos de vulcanização desde descoberta até 1960 (Caetano, 2022).

A busca pelo aperfeiçoamento da utilização da borracha e constantes modificações de suas formulações para o melhor composto final, resultou em uma vasta gama de ingredientes e aditivos disponibilizados que podem ser agrupados para os mais variados usos possíveis. O esquema abaixo exemplifica uma composição atual de uma formulação de borracha, com o intuito de ilustrar a gama de possibilidades de combinação de ingredientes no mercado atual:

Borracha Natural e/ou Sintética	100 partes
Enxofre	2 partes
Óxido de Zinco	5 partes
Ácido Esteárico	1 parte
Carga (Negro de Carbono)	60 partes
Cargas Minerais	30 partes
Plastificante	10 partes
Antioxidantes/Antiozonante	1 parte
Acelerador(es)	1,5 partes

Figura 6 – Exemplo de fórmula de um composto de borracha (Caetano, 2022).

Um dos elastômeros utilizados no mercado atual é a Etileno-Propileno-Dieno (EPDM), uma borracha sintética formada por etileno, propileno e um terceiro monômero. O tipo e a quantidade do terceiro monômero (diene) exerce influência na eficiência de cura e nas propriedades mecânicas da borracha, ao mesmo tempo em que introduz um grau de insaturação no polímero (SARTORINI, 2021, p.13). Apesar do etileno-norboneno (ENB) ser o diene mais usado comercialmente, também pode ser utilizado o 1,4 Hexadieno (1,4 HD) e o Diclopentadieno (DCPD). A figura abaixo ilustra a estrutura química do EPDM:

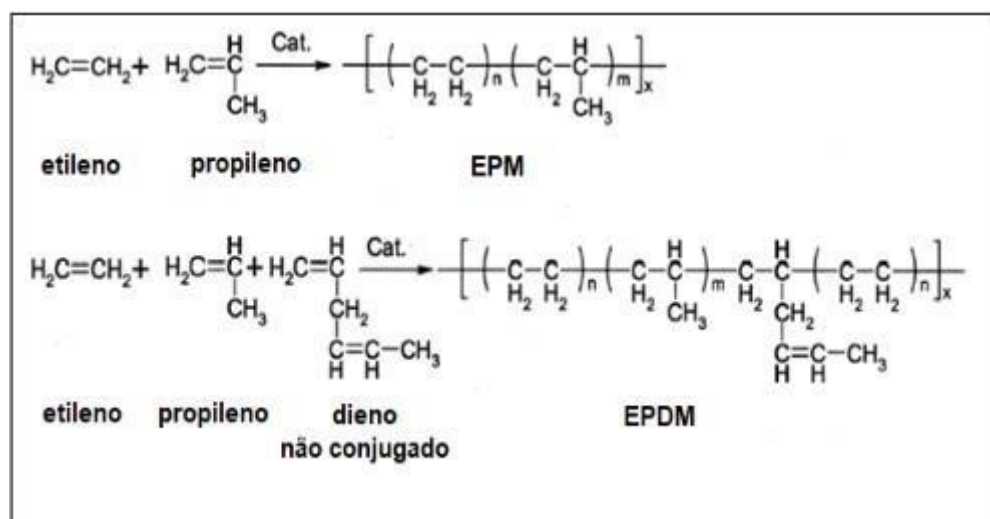
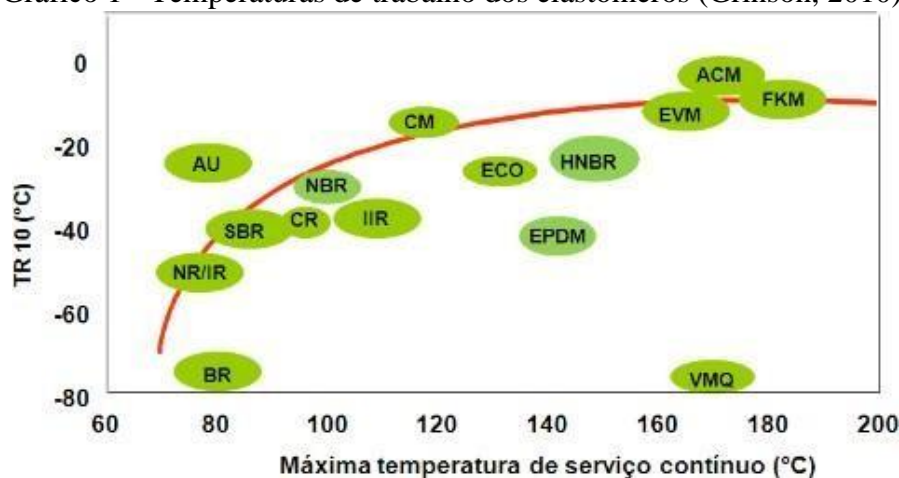


Figura 7 – Estrutura química do EPDM (Sartotini, 2021).

Esse elastômero sintético apesar de não ser resistente a derivados de petróleo, conforme aprofundado por Grison (2010, p. 25) tem resistência a ozônio, intemperismo, radiação UV e pode suportar faixas de temperaturas até 140°C. Sua faixa de temperatura de uso é de -20°C a +140°C. Analisando o gráfico abaixo, esse composto é um dos mais capazes de suportar alta temperatura.

Gráfico 1 - Temperaturas de trabalho dos elastômeros (Grinson, 2010).



Grison (2010, p.25) aponta que o EPDM é o elastômero que tem maior capacidade de incorporar cargas, a sua cura pode ser peroxídica (2,5 phr de peróxido puro ou 6,0 phr de peróxido 40%) ou com doadores de enxofre.

Sartorini (2021, p. 20) evidencia as características que tornam as borrachas de etileno/propileno utilizadas em diversas aplicações como a resistência ao ozônio, intemperismo, altas temperaturas, elasticidade e flexibilidade a baixas temperaturas, e superior resistência química, em comparação as outras borrachas existentes. Sua estrutura química de cadeia apolar saturada é o que lhe confere essas características (SARTORINI, 2021, p. 20).

As utilizações do EPDM são variadas, podendo ter sua aplicabilidade na produção de correias transportadoras, no revestimento de cilindros e de equipamentos para a indústria, folhas, membranas para impermeabilização, perfis, vedantes, cabos elétricos, mangueiras, componentes para o setor automóvel e para a indústria em geral (CAETANO, 2022, *on-line*).

Segundo Sartorini (2021, p.1) a borracha EPDM é um dos compostos que permite vulcanização com peróxidos orgânicos. Caetano (2022, *on-line*) classifica os ganhos que a utilização de peróxidos pode proporcionar como maior estabilidade térmica, baixas deformações residuais, menor sensibilidade a reversão.

O quadro comparativo abaixo ilustra a diferença da estabilidade térmica das ligações criadas com a adição de peróxido, ou seja, sua propriedade a resistir ao aumento de temperatura (resistência ao calor). Isso porque a ligação C-C exige muito mais energia para ser quebrada. Podemos também analisar a maneira muito mais simples do tipo de ligação carbono-carbono formada, são realizadas entre os átomos de cadeias adjacentes.

Resistência ao calor	Tipo de vulcanização	Tipo de ligações dominantes	Energia de ligação (Kcal/Mole)
↓	Convencional (CV)	- C - S _x - C -	<64
	Semi-eficiente (SEV)	- C - S _x - C - - C - S - S - C -	64
	Eficiente (EV)	- C - S - C -	68
	Com peróxido	- C - C -	84

Figura 8 – Tipo e energia de ligação entre átomos (Caetano, 2022).

Sartorini (2021, p. 23) elucida em seu estudo sobre o grande avanço que a utilização de peróxidos no sistema de vulcanização representou para a indústria da borracha, além de permitirem um sistema de cura de compostos saturados ou insaturados, podem ser capazes de acelerar a formação de ligações cruzadas, controlar o tempo de reação e definir o tipo de ligação que vai ser formada.

Ao longo do que foi discutido até aqui sobre a importância da definição das variáveis do processo de vulcanização, junto a escolha da formulação mais adequada, reforçamos esse argumento conforme constatado por Palaoro *et al.* (2023, *on-line*), cuja aplicação da técnica de um planejamento experimental constitui uma eficiente

metodologia mais conveniente para se obter uma estimativa mais confiável das propriedades físicas e mecânicas do composto de borracha desejado.

Por isso, a vulcanização ou cura tem sido alvo de várias pesquisas, na tentativa de definir e encontrar a melhor maneira de se descrever os fenômenos que ocorrem com os elastômeros no processo, destacam-se a determinação da ordem da reação, constante cinética de cura e a energia de ativação para que a vulcanização ocorra (GABRIEL, 2013).

Pinheiro (2001, p.35), define a energia de ativação (E_a) como a quantidade mínima de energia que deve ser fornecida para produzir uma reação química, que proporciona os choques entre partículas para sua efetivação. Dessa forma podemos assumir que a energia de ativação (E_a) depende da energia cinética das partículas em movimento, também constado por (PINHEIRO 2001, p.35). Se considerarmos que a influência da temperatura nas reações é determinada pela energia de ativação e pelo nível de temperatura), podemos admitir que quanto maior o valor de energia de ativação, um menor aumento de temperatura para duplicar a velocidade da reação será requerido.

Por isso o objetivo do presente trabalho é determinar, dentro dos testes e condições apresentados, a energia de ativação do composto estudado, caso o mesmo atenda as especificações normativas. O processo se dará pela utilização dos procedimentos laboratoriais cabíveis e posterior análise dos dados obtidos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho trata de um estudo feito visando o ganho de produtividade em um composto de borracha a base de EPDM amorfo reticulado com um peróxido orgânico. A necessidade do estudo surgiu por conta de uma alteração no processo produtivo que visa diminuir defeitos no produto final, sendo essa a determinação da energia de ativação individual de cada composto, diferindo do processo antigo onde era utilizado um valor fixo.

A metodologia aplicada neste projeto foi desenvolvida se baseando em comparação de resultados e especificações do composto já homologado no mercado, sendo assim, o objetivo do projeto é realizar a substituição do sistema de aceleração atual, peróxido DCP, que se decompõe com alta eficiência a 180 °C, por um peróxido que se decompõe com alta eficiência a 165 °C.

Após a substituição, o composto modificado será submetido a todos os testes de qualidade que o composto original é submetido atualmente, sendo estes:

- Propriedades reológicas: Reometria a 165 °C, Viscosidade Mooney (ML 1+4) a 100 °C e Mooney Scorch (ML 0+15) a 145 °C.
- Propriedades físicas: Tensão de ruptura, alongamento à ruptura, rasgamento, abrasão, densidade e dureza.
- Envelhecimento térmico - 70 h a 250 °C, sendo avaliadas todas as propriedades físicas novamente para determinar o percentual de degradação do composto.

Os testes foram feitos utilizando um Banbury de 1,5 L e um moinho de laboratório para misturar os componentes dos compostos.

Após os testes de reologia conforme as normas ASTM D2084 e ASTM D1646, foram vulcanizados os corpos de prova de para ensaio de tensão de ruptura e alongamento a ruptura, rasgo, abrasão, densidade e dureza (Shore A), conforme as normas ASTM D412, ASTM D624, DIN ISSO 4649, ASTM D297 e ASTM D2240 respectivamente. Os testes de envelhecimento foram realizados conforme norma ASTM D2000.

- Equipamentos utilizados: Reômetro ODC, viscosímetro Mooney, balança analítica, estufa com ventilação mecânica, prensa de laboratório, matrizes de vulcanização, vazador pneumático, abrasímetro, paquímetro digital, durômetro (Shore A), medidor de espessura, matrizes de cunho para corpo de prova de tensão de ruptura e rasgamento, densímetro, máquina de tração (50 kgf), moinho de cilindros para laboratório, Banbury 1,5 L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante o processo de determinar a energia de ativação (E_a) de cada composto, foi evidenciado que o método para cálculo atual, dentro da especificação produtiva, não funcionaria, devido ao longo tempo de decomposição do peróxido atualmente utilizado para a reticulação do composto em questão, já que sua faixa de eficiência de consumo é de 180°C e as tubulações das linhas de vapor só suportam no máximo 170 °C e, por questões de segurança, o processo fica estabilizado de 155 °C a 165 °C.

Para fins de comparação, em nível laboratorial, um composto vulcanizado com enxofre, varia de 3 a 10 minutos em média quando falamos em tempo de vulcanização. O composto reticulado com peróxido leva em média de 22 a 30 minutos para atingir o grau de reticulação adequado.

Para o cálculo da E_a , é utilizado um fator N que se deve manter próximo ou igual a 1. Este fator é encontrado pela seguinte equação e é diretamente influenciado pelas temperaturas utilizadas no processo.

$$N = \frac{T_1 \cdot T_2}{17905,6 \cdot (T_1 - T_2)}$$

Sendo T_1 a maior temperatura do processo e T_2 a menor temperatura do processo, sendo estas expressas em graus Kelvin.

Após determinar o fator N, é possível aplicar o cálculo do coeficiente de temperatura (TC) e posteriormente de E_a pelas seguintes equações:

$$TC = \frac{[(T_{90} - T_{50})]^N}{[(T_{90} - T_{50})]} \quad \begin{array}{l} \text{(Tempos em } T_2) \\ \text{(Tempos em } T_1) \end{array}$$

Sendo T_{50} o tempo quando o nível de vulcanização/reticulação atinge 50% e o tempo quando o nível de vulcanização/reticulação atinge 90%.

$$E_a = \frac{\ln TC \cdot R}{[(1/T_2) - (1/T_1)]}$$

Sendo R a constante universal dos gases em cal/mol.K = 1,987.

O cálculo funciona da seguinte maneira, calculando o fator N em relação às temperaturas 155 °C e 165 °C e tendo em mãos os T_{50} e T_{90} respectivos, é possível determinar a E_a de um composto vulcanizado com enxofre.

Supondo que temos um composto que após analisado nas temperaturas 155 °C e 165 °C o reômetro fornece os seguintes dados:

T50 e T90 a 155 °C respectivamente: 7,35' e 11,62' T50 e T90 a 165 °C respectivamente: 4,40' e 7,19'

Calculando o fator N utilizando as 2 temperaturas temos:

$$N = \frac{438,15 \cdot 428,15}{17905,6 \cdot (438,15 - 428,15)} = 1,048$$

Aplicando o fator N na fórmula do coeficiente de temperatura (TC) temos:

$$TC = \frac{[(11,62 - 7,35)]^{1,048}}{[(7,19 - 4,40)]} = 1,64$$

Por fim, aplicando o coeficiente de temperatura na equação de energia de ativação é possível determinar a mesma para este composto:

$$Ea = \frac{(\ln 1,64) \cdot (1,987)}{[(1/428,15) - (1/438,15)]} = 17519,35 \text{ cal/mol}$$

No caso do composto reticulado com peróxido, não é possível obter o T50 e T90 real, já que é necessário aplicar o cálculo de meia vida de consumo do peróxido para compensar o tempo de consumo do peróxido, por conta de não ser possível atingir a temperatura ideal de processo a 180°C. Para determinar o TVA do composto, baseado no T97 é utilizada a seguinte equação:

$$TVA = \frac{(T97 \cdot 8,5)}{4,35}$$

Sendo TVA definido como o tempo de vulcanização/reticulação adequado e T97 o tempo quando o nível de vulcanização/reticulação atinge 97%.

Por não ser possível determinar o T50 e T90 real, a alternativa apresentada foi de substituir o peróxido atual, grupo DCP, por um do grupo DBPC, que tem faixa de eficiência de consumo próxima dos 165°C.

No tempo hábil para o estudo, foram executadas 3 variações do composto em questão, alterando somente o tipo de peróxido e os níveis em PHR do ativador e do peróxido em si, mantendo o composto sem alterações. Após o fim dos testes foram compilados os resultados e comparados com o composto original.

As variações estudadas foram:

- T1 – 7,0 PHR DBPC + 2,3 PHR Ativador • T2 – 5,0 PHR DBPC + 1,3 PHR Ativador
- T3 – 5,0 PHR DPBC + 2,3 PHR Ativador

Abaixo estão representados os resultados encontrados nos testes em comparação ao composto original. Vale ressaltar que, por se tratar de um segredo industrial da Correias Mercúrio, a especificação da formulação e das propriedades do composto, assim como dados de curvas reológicas e gráficos dos demais ensaios não serão exibidos.

Tabela 7 – Resultados obtidos (Próprios autores).

Propriedades composto EPDM reticulado com peróxido DCP (Normal) X DBPC (T1, T2 e T3)		Norma Referência	Normal	T1	T2	T3	DIF (%) Normal x T1	DIF (%) Normal x T2	DIF (%) Normal x T3
ML (Lb/in)	ODC (165 °C)	ASTM D2084	2,40	2,95	3,26	3,42	22,92	35,83	42,50
MH (Lb/in)			14,00	15,46	13,34	13,99	10,43	-4,71	-0,07
TS2 (min.)			1,00	0,34	0,42	0,37	-66,00	-58,00	-63,00
T90 (min.)			7,00	1,05	1,45	1,49	-85,00	-79,29	-78,71
Visco. Mooney (ML 1+4) - 100 °C	M.i	ASTM D1646	103,70	96,90	95,40	97,00	-6,56	-8,00	-6,46
	M.v		74,40	77,00	75,20	79,10	3,49	1,08	6,32
Mooney Scorch (ML 0+15) - 145 °C	M.i		126,70	88,90	89,10	83,40	-29,83	-29,68	-34,18
	T5 (min.)		5,00	2,57	2,61	2,59	-48,60	-47,80	-48,20
	T35 (min.)	9,00	3,73	3,86	3,81	-58,56	-57,11	-57,67	
Dureza (Shore - A)		ASTM D2240	63,00	70,00	70,00	69,00	11,11	11,11	9,52
Tensão de ruptura (MPa)		ASTM D412	9,40	9,70	8,40	8,90	3,19	-10,64	-5,32
Alongamento à ruptura (%)			540,00	530,00	670,00	620,00	-1,85	24,07	14,81
Rasgamento (kN/m)		ASTM D624	41,00	41,00	50,00	48,00	0,00	21,95	17,07
Densidade (g/cm ³)		ASTM D297	1,11	1,11	1,11	1,11	0,00	0,00	0,00
Abrasão (mm ³)		DIN ISO 4649	127,00	115,00	115,00	114,00	-9,45	-9,45	-10,24

Sendo os termos:

- ML, MH e TS2: Torque mínimo, torque máximo e tempo de segurança.
- M.i e M.v: Torque inicial e Viscosidade Mooney.
- Viscosidade Mooney - ML 1+4: Viscosidade em rotor “Large” com 1 minuto de escoamento e 4 de análise, a temperatura de 100 °C.
- Mooney Scorch - ML 0+15: Pré-vulcanização em rotor “Large” com 15 minutos de análise, sem tempo de escoamento, a temperatura de 145 °C.

Analisando os dados é possível avaliar que há um aumento do torque mínimo (ML) em todos as 3 formulações quando se reticula o composto com o peróxido DBPC. No

caso do torque máximo (MH) é evidenciado um aumento de 10,43% na formulação T1 em relação ao teste normal, o que já não ocorre na formulação T3. Na formulação T2, há uma perda de 4,71% no MH comparando com a formulação original, o que leva a concluir que a concentração do ativador deve ser mantida em 2,3 PHR.

A mudança foi feita inicialmente de 7,0 PHR de DBPC e 2,3 PHR do ativador na formulação T1 para 5,0 PHR de DBPC e 1,3 PHR do ativador na formulação T2, visando uma aproximação do MH e dos tempos com a formulação normal, porém foi evidenciado tanto pelo parâmetro de MH quanto pelo parâmetro de tensão de ruptura que utilizar o ativador em uma quantidade mais baixa provoca uma perda nas propriedades do composto como um todo. Na formulação T3, foi analisado o efeito de um sistema de aceleração com 5,0 PHR de DBPC e 2,3 PHR de ativador, o que provocou uma estabilidade do MH em relação a formulação normal e aproximação do parâmetro de tensão de ruptura. Há um ganho de alongamento nas formulações T2 e T3 em relação a T1 e normal, já que neste caso quanto menor a tensão de ruptura, maior o alongamento do material.

Analisando os parâmetros de rasgamento e abrasão, é possível evidenciar um ganho de propriedade, o que leva a concluir que o EPDM utilizado na formulação tem uma afinidade maior com um sistema de aceleração utilizando o peróxido do grupo DBPC.

Com relação a todos os parâmetros que envolvem tempos, é notória a brusca queda dos tempos do composto, desde o tempo de segurança e dos níveis de reticulação. O peróxido DBPC causa uma aceleração muito maior no meio por conta de a temperatura do processo ser equivalente a temperatura de eficiência de consumo/decomposição do peróxido DBPC quando comparamos com o DCP.

Analisando os resultados do envelhecimento térmico, é evidente que a alta cinética da reação de cura quando se usa o peróxido DBPC prejudica extremamente o composto.

Tabela 8 – Comparação pré x pós teste de envelhecimento térmico (Próprios autores).

Propriedades composto EPDM reticulado com peróxido DCP (Normal) X DBPC (T1, T2 e T3)	Norma Referência	Espec. Norma ASTM D2000	Normal	Normal - Envelhecido	DIF (%) Normal
Dureza (Shore - A)	ASTM D2240	máx. +15	69,00	82,00	18,84
Tensão de ruptura (MPa)	ASTM D412	máx. -30%	9,40	6,80	-27,66
Alongamento à ruptura (%)		máx. -50%	540,00	310,00	-42,59
Rasgamento (kN/m)	ASTM D624	máx. -30%	41,00	33,00	-19,51
Densidade (g/cm ³)	ASTM D297	-	1,11	1,10	-0,90
Abrasão (mm ³)	DIN ISO 4649	-	127,00	150,00	18,11

Propriedades composto EPDM reticulado com peróxido DCP (Normal) X DBPC (T1, T2 e T3)	Norma Referência	Espec. Norma ASTM D2000	T1	T1 - Envelhecido	DIF (%) T1
Dureza (Shore - A)	ASTM D2240	máx. +15	70,00	88,00	25,71
Tensão de ruptura (MPa)	ASTM D412	máx. -30%	9,70	2,20	-77,32
Alongamento à ruptura (%)		máx. -50%	530,00	13,00	-97,55
Rasgamento (kN/m)	ASTM D624	máx. -30%	41,00	7,00	-82,93
Densidade (g/cm ³)	ASTM D297	-	1,11	1,02	-8,11
Abrasão (mm ³)	DIN ISO 4649	-	115,00	192,00	66,96

Propriedades composto EPDM reticulado com peróxido DCP (Normal) X DBPC (T1, T2 e T3)	Norma Referência	Espec. Norma ASTM D2000	T2	T2 - Envelhecido	DIF (%) T2
Dureza (Shore - A)	ASTM D2240	máx. +15	70,00	87,00	24,29
Tensão de ruptura (MPa)	ASTM D412	máx. -30%	8,40	2,20	-73,81
Alongamento à ruptura (%)		máx. -50%	670,00	11,80	-98,24
Rasgamento (kN/m)	ASTM D624	máx. -30%	50,00	11,50	-77,00
Densidade (g/cm ³)	ASTM D297	-	1,11	0,77	-30,63
Abrasão (mm ³)	DIN ISO 4649	-	115,00	314,00	173,04

Propriedades composto EPDM reticulado com peróxido DCP (Normal) X DBPC (T1, T2 e T3)	Norma Referência	Espec. Norma ASTM D2000	T3	T3 - Envelhecido	DIF (%) T3
Dureza (Shore - A)	ASTM D2240	máx. +15	69,00	89,00	28,99
Tensão de ruptura (MPa)	ASTM D412	máx. -30%	8,90	2,40	-73,03
Alongamento à ruptura (%)		máx. -50%	620,00	12,40	-98,00
Rasgamento (kN/m)	ASTM D624	máx. -30%	48,00	13,10	-72,71
Densidade (g/cm ³)	ASTM D297	-	1,11	1,01	-9,01
Abrasão (mm ³)	DIN ISO 4649	-	114,00	217,00	90,35

Os resultados mostram que a formulação normal atende os requisitos da norma ASTM D2000, que estipula uma perda de no máximo 30% em tensão de ruptura e no rasgamento, no máximo 50% de perda em alongamento e no máximo um aumento de 15 pontos de dureza.

Comparando os resultados obtidos, temos uma perda de 27,66% no parâmetro de tensão de ruptura, 42,59% de perda no alongamento e 19,51% de perda no rasgo, na formulação normal utilizando o peróxido DCP, enquanto nas demais formulações onde foi feito uso do peróxido DBPC o envelhecimento causou uma perda de mais de 70% na tensão de ruptura, mais de 97% no alongamento e mais de 70% no rasgo.

O parâmetro de dureza também não foi atendido nas formulações teste. Os parâmetros não estipulados pela norma também sofreram perda de suas propriedades, com a abrasão subindo e densidade caindo muito, evidenciando a fragilidade do material resultante.



Figura 9 – Corpo de prova de ruptura e rasgo respectivamente (Próprios autores).



Figura 10 – Corpo de prova ensaiado. Ruptura, rasgo e abrasão respectivamente (Próprios autores).



Figura 11 – Corpo de prova envelhecido, ruptura e rasgo respectivamente (Próprios autores).



Figura 12 – Corpo de prova envelhecido ensaiado. Ruptura e rasgo respectivamente (Próprios autores).



Figura 13 – Corpo de prova envelhecido ensaiado. Abrasão (Próprios autores).

Com base na análise dos dados, fica evidente que o peróxido DBPC reage muito rapidamente na temperatura de processo de 165°C, não atendendo a especificação hoje homologada no mercado, já que o produto final onde este composto é utilizado deve resistir a temperaturas em torno dos 250 °C.

Com os presentes resultados não é cabível o cálculo de determinação da energia de ativação, já que nenhuma das formulações teste apresentou resultados satisfatórios comparando com a formulação original. Isso se deve, como já mencionado anteriormente, a alta velocidade de reticulação que o sistema de aceleração proporcionou ao composto, causando uma grande reversão, o que resultou em falha total das propriedades físicas pós-envelhecimento.

5. CONCLUSÃO

Conforme discutimos ao longo do trabalho, a fim de melhorar as propriedades do elastômero e de atingir maior desempenho em sua aplicabilidade, é fundamental o domínio do processo de reticulação do composto, pois é nela que o elastômero desenvolverá suas propriedades finais.

É preciso antecipadamente estudar a compatibilidade do composto inicial e associar com o sistema de vulcanização escolhido, seja via enxofre ou peróxidos, bem como as variáveis que controlarão o processo e o maior domínio possível dos efeitos da quantidade dos componentes que serão adicionados à formulação dos elastômeros, especialmente dos componentes que irão interferir diretamente na cinética de sua vulcanização.

O segundo passo é o procedimento em laboratório. Uma das variáveis que experimentalmente necessita ser definida para o processo de vulcanização de um composto de borracha é a energia de ativação. Visto que um ciclo de cura demasiadamente curto pode não permitir à borracha atingir as suas propriedades físicas e químicas desejadas, o que prejudicaria a qualidade do composto final. Já um ciclo de cura maior que o necessário para o processo representa desperdício de energia, redução da capacidade produtiva, aumento de custo de produção e queda das propriedades do composto de borracha.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAETANO, Mário. **Peróxidos**. Ciência e Tecnologia da Borracha, 2022. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/peroxidos/>>. Acesso em: 15/08/2022

CAETANO, Mário. **Borracha Natural**. Ciência e Tecnologia da Borracha, 2022. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintesehistorica/materias-primas/borrachas/borracha-natural/>>. Acesso em: 22/04/2022.

CAETANO, Mário. **Borrachas de Etileno Propileno (EPM e EPDM)**. Ciência e Tecnologia da Borracha, 2022. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintesehistorica/materias-primas/borrachas/borrachassinteticas/5279-2/>>. Acesso em: 22/04/2022.

CAETANO, Mário. **Compostos de Borracha e Sua Evolução**. Ciência e Tecnologia da Borracha, 2022. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachassinteticas/5279-2/>>. Acesso em: 24/04/2022.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G.
Aspectos históricos da vulcanização. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

CRIPA, Bruno Henrique da Silva et al. **Vulcanização da Borracha Natural com Enxofre**. Gestão em foco, 2016.

GABRIEL, Cléverson FS et al. **Estudo da cinética de vulcanização de composições com diferentes tipos de borracha nitrílica**. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis-SC. 2013.

GRISON, Élyo Caetano. **Borrachas e seus aditivos – Componentes, Influências e Segredos**. 1ª Ed. Porto Alegre: Editora Suliani, 2010.

PALAORO, Denilso et al. UDESC–Joinville, S. C. **Efeito do conteúdo de carga inerte, óleo e acelerador de vulcanização nas propriedades mecânicas de compostos de borracha EPDM**. 12º Congresso Brasileiro de Polímero. Joinville, Brasil.

Disponível em:
<<http://edemocracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6ESF.pdf>>.
Acesso em: 23/04/2022.

NETO, Abel Cardoso Gonzaga. **Avaliação do mecanismo de vulcanização de compostos de EPDM com e sem adição de nanopartículas de óxido de grafeno**. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 2021.

NEUMANN, Chaiane. **Interação entre coagentes tipos I e II e isômeros de polibutadieno em sistemas de reticulação via peróxido orgânico**. Tese de Mestrado, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul. Feliz, 2022.

OLIVEIRA, Maria Aparecida de Souza; CASSU, Silvana Navarro; MELLO, Sandra Aparecida Coelho de; DUTRA, Jorge Carlos Narciso. **Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural**. *Polímeros: ciência e Tecnologia*, v. 26, p. 43-48, 2016.

PINHEIRO, Eduardo Gonçalves. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**. Universidade de São Paulo, 2001.

SARTORINI, Cibele de Moares Lima. **Efeito do teor de dieno na cura da borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)**. Tese de mestrado – Unesp, Faculdade de Ciência e Tecnologia de Presidente Prudente, 2021.

SOUZA, Sérgio Gomes de; HERBST, Giulia; SILVEIRA, Marcia Luciane Lange; KUREK, Ana Paula; SELLIN, Noeli. **Avaliação de diferentes formulações de compostos elastoméricos SBR/NR visando minimizar a pré-vulcanização**. Matéria (Rio J.). 2018. Vol. 23(4).

[VIEIRA, Eleno Rodrigues](#). **Reticulação peroxídica de compostos elastoméricos utilizados na indústria de pneus**. 2013. Tese (Doutorado) - Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

**ESTUDO SOBRE INEFICIÊNCIAS EM SISTEMA DE AR
COMPRIMIDO PARA SOPRAGENS EM TUBULAÇÕES DE
ÓLEOS E GORDURAS A FIM DE EVITAR ATRASOS NA PRODUÇÃO
PROVENIENTE DE OBSTRUÇÕES EM TUBULAÇÕES.**

Bianca Azevedo Silva (Centro Universitário Padre Anchieta)

Robson Ferreira Santos (Centro Universitário Padre Anchieta)

Tatiana Lança (Centro Universitário Padre Anchieta)

Flávio Gramolelli Junior (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

Neste trabalho estudamos o caso de uma fábrica produtora de derivados vegetais, que possui um sistema automatizado de sopragens de tubulações em seu parque de tanques, utilizando-se o ar comprimido. Consideramos como principal objetivo deste trabalho a identificação da origem do acúmulo de gorduras e óleos nas linhas de sopragem. Avaliamos o sistema de sopragem, cuja função é manter-se pressurizado e impedir a entrada de produtos indesejados. Buscaremos apontar soluções emergenciais por meio de estudos de campo, incluindo inspeções internas e externas em equipamentos, na tentativa de eliminar os riscos de acidentes que têm ocorrido. Utiliza-se o ar comprimido justamente por se tratar de produtos ainda não acabados, que necessitam passar por outras modificações e transformações em seus processos antes de serem desodorizados.

Palavras-chave: gorduras; óleos; obstruções; queimaduras; segurança; sopragem..

ABSTRACT

In this work we study the case of a factory producing vegetable derivatives, which has an automated system for blowing pipes in its tank park, using compressed air. We consider the main objective of this work to be the identification of the origin of the accumulation of fats and oils in the blowing lines. We evaluate the blowing system, whose function is to remain pressurized and prevent the entry of unwanted products. We will seek to identify emergency solutions through field studies, including internal and external inspections of equipment, in an attempt to eliminate the risks of accidents that have occurred. Compressed air is used precisely because these products are not yet finished, which need to be passed by other modifications and transformations in their processes before being deodorized.

Keywords: fats; oils; obstructions; burns; security; blowing.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como tema o estudo sobre ineficiências em sistema de ar comprimido para sopragens em tubulações de óleos e gorduras. Foi realizado um estudo a fim de identificar a/s causa/s para evitar atrasos na produção proveniente de obstruções em tubulações. No caso específico, tratamos de uma fábrica produtora de derivados vegetais, que possui um sistema automatizado de sopragens de tubulações em seu parque de tanques, utilizando-se o ar comprimido. Utiliza-se o ar comprimido justamente por se tratar de produtos ainda não acabados, que necessitam passar por outras modificações e transformações em seus processos antes de serem desodorizados.

Por serem utilizados produtos muito viscosos nos processos, tais como gorduras hidrogenadas interesterificadas e alguns tipos de óleos, que demandam de muita energia ao longo das tubulações para que sejam mantidos na sua forma líquida e não passem para a fase sólida.

Foi realizado um trabalho para identificar os motivos das obstruções que ocorriam nessa unidade produtora, provenientes da não realização da sopragem com ar comprimido, que por sua vez deveria manter as tubulações isentas de produto. Esses atrasos chegavam a durar 20 horas, ocasionando longas paradas de plantas, atraso nas entregas de produtos e um aumento no risco de acidentes com queimadura devido ao uso do vapor e/ou água superaquecidas e quedas na atividade de desobstrução, que causavam queimaduras.

Diante do que foi exposto, consideramos como objetivo do trabalho, primeiramente, identificar a causa do enchimento das linhas de sopragem com gorduras e óleos, avaliando o sistema de sopragem que deveria estar pressurizado e evitar a entrada de produto. Apontar soluções de maneira emergencial através de estudos em campo com inspeções internas e externas em equipamentos como tentativa de eliminar os riscos de acidente que ocorriam.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos séculos XVI e XVII a indústria nascente utilizava como força motriz o vapor. As máquinas a vapor contribuíram para o aumento da produção e da lucratividade. Nesse momento passou a ser necessário melhorar a resistência dos materiais, tecnologia e métodos de trabalho (BERNAL, 1973).

Pensando nisso, o trabalho tem importância quando se pensa na produção industrial e também na relevância de se entender os aspectos da termodinâmica e dos fluidos.

Neste item trataremos simplificadaamente do comportamento do ar comprimido em tubulação. Para entendermos um pouco sobre o ar comprimido, que foi criado a partir da necessidade de uma fonte de ar extra para determinados serviços no passado, podendo-se concluir que o ar comprimido é, provavelmente, umas das mais antigas formas de energia. Para seu controle, o homem servia-se já do seu próprio sistema de produção, onde ar sob pressão (os pulmões), criando assim o primeiro compressor.

Fluido é considerado uma substância que se deforma continuamente quando sujeita a uma força tangencial constante (BRUNETTI, 2008).

O ar comprimido é uma importante forma de energia, que em diversas atividades produtivas complementa ou substitui com vantagens a energia elétrica. O ar comprimido possibilita uma rápida movimentação de [atuadores](#), com velocidade controlada e uma razoável precisão de posicionamento e, apesar de não ter a mesma velocidade de processamento de informações que a elétrica ou a eletrônica pode, em ambientes que assim o permitem, receber estas formas de comando, permite com isso uma redução de custos e incremento na versatilidade (COELHO, 2016).

Na indústria há utilização do ar comprimido como energia, para a realização de trabalhos mecânicos, como nos equipamentos pneumáticos e mandris pneumáticos; na limpeza de peças sob pressão e no transporte e resfriamento de componentes da produção.

Nesse caso em questão, as tubulações obstruíam com os óleos e/ou gorduras pela não realização das sopragens com o ar comprimido, problema esse que só era identificado quando na necessidade de utilizar o mesmo trecho de alimentação de processos, quando se dava início a um determinado processo e o produto não escoava do tanque .

De imediato, a operação interrompia a alimentação do processo ,mantendo o alinhamento tanque/processo, realizavam testes utilizando a sopragem de linha para saber onde estava a obstrução, realizavam sopragem da linha para o tanque, fazendo o percurso contrário da alimentação, e, em seguida, da sopragem de linha para o tanque ou processo destino. Evidenciando obstrução em algum ponto, iniciava-se o aquecimento manual, o qual colocava a operação ao risco de queimadura. Em determinadas situações, apenas com abertura de tubulações e remoção do produto cristalizado.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os estudos foram realizados afim de se obter maior entendimento sobre os acontecimentos e causas de obstruções nas tubulações. Foram feitas buscas por informações através de literatura e não foram encontradas pesquisas que faziam menções sobre o problema que estava ocorrendo.

Todo material encontrado, limitava-se apenas a instalações de tubulações de ar comprimido, e não informações que descrevessem sobre as obstruções ocorridas em linhas de ar comprimido.

O conteúdo do trabalho apoia-se exclusivamente em informações de pesquisas obtidas em campo, durante acompanhamento aos funcionários da fábrica nos momentos de desobstrução das tubulações para dar andamento a produção. Essas informações coletadas nos deram condições para posteriores análises já com os processos retomados.

Para a pesquisa documental, foi estudado material disponibilizado pela faculdade durante as aulas, como forma de análise de dados a fim de construir uma linha de conhecimento para as investigações sobre as condições do processo que ocasionavam os problemas(LANÇA,2018).

Durante os estudos que estavam sendo realizados nas tubulações, foi dado apoio aos funcionários, para que, em conjunto, buscasse formas de entendimentos do problema que faziam as tubulações permanecerem com gordura, mesmo após a sequência de sopragem realizada automaticamente.

Para se iniciar a coleta de dados, o sistema foi deixado em suas condições normais de trabalho, para garantir que linhas de produto e sopragem estivessem livres de produto solidificado, conforme Figuras 1 e 2 a seguir.



Figura 1: Pressão no tanque principal não reduzia durante sopragem, havendo uma oscilção desconsiderável. Fonte: Dos autores, 2023



Figura 2: Imagem de duas tubulações abertas para limpeza. Produto parado e cristalizado nas tubulações por ineficiência das sopragens, ocasionando obstrução e contaminação cruzada entre os produtos alterando os padrões e gerando reprocessos. Fonte: Dos autores, 2023.

Para o estudo de caso realizado nesse trabalho, foram utilizados materiais advindos de registros feitos de forma documental baseando-se em desenhos realizados pelos alunos do curso, cálculos, imagens de instrumentos de medição, cálculo de vazão, densidade dos produtos e fotos dos locais obstruídos e abertos para inspeção e desobstrução (tubulação, retenção, válvula) apresentados no itens resultados e discussões e foram gerados pelos próprios autores.

Os materiais utilizados foram essenciais para uma investigação mais detalhada, para que chegasse a uma solução de curto prazo para os problemas existentes nas tubulações e eliminação dos riscos de acidentes que elas traziam.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos e medições das atividades feitas diariamente, foram realizados sobre a fábrica em suas condições normais. Nos períodos de testes foi observado que a fábrica rodava normalmente por um tempo, mas, inesperadamente, apresentava obstrução nas tubulações, onde era necessárias manobras para a desobstrução. Nesse processo de desobstrução eram realizados aquecimentos, remoção de retenção e limpeza nas tubulações de sopragem e produto.

As Figuras 3 e 4 a seguir mostram as linhas das tubulações abertas para verificação da obstrução que estava sendo causada pelas gorduras.



Figura 3: Remoção da retenção para desobstrução da linha de sopagem. Produto encontrava-se solidificado nas tubulações de ar comprimido. Fonte: Dos autores, 2023.



Figura 4- Tubulação de ar comprimido com produto solidificado. Local que não deveria haver gordura. Fonte: Dos autores, 2023..

Com o problema ocorrendo em momentos ainda desconhecidos, passou-se a mapear todo o sistema de ar comprimido que havia no parque de tanques, através de desenhos em escala, para se entender a dinâmica da atividade, do início ao fim do sistema.

A Figura 5 representa o tanque de ar comprimido:

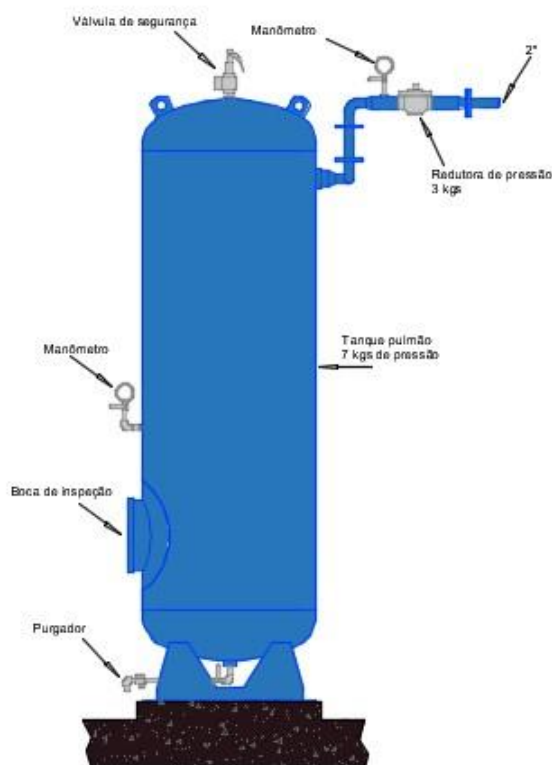


Figura 5 - Tanque pulmão de ar comprimido com os instrumentos. Fonte: Dos autores, 2023.

A Figura 6 mostra o trajeto feito pelo ar comprimido que sai do tanque pulmão, seguindo para a tubulação de cor amarela de 2" que envia pra todos os pontos de sopragem. A tubulação laranja, é uma das ramificações que realiza a sopragem quando ocorria obstrução nas linhas identificadas pela cor cinza, que são enviadas para os tanques. A Figura 7 mostra a representação da Figura 6 com mais detalhes.

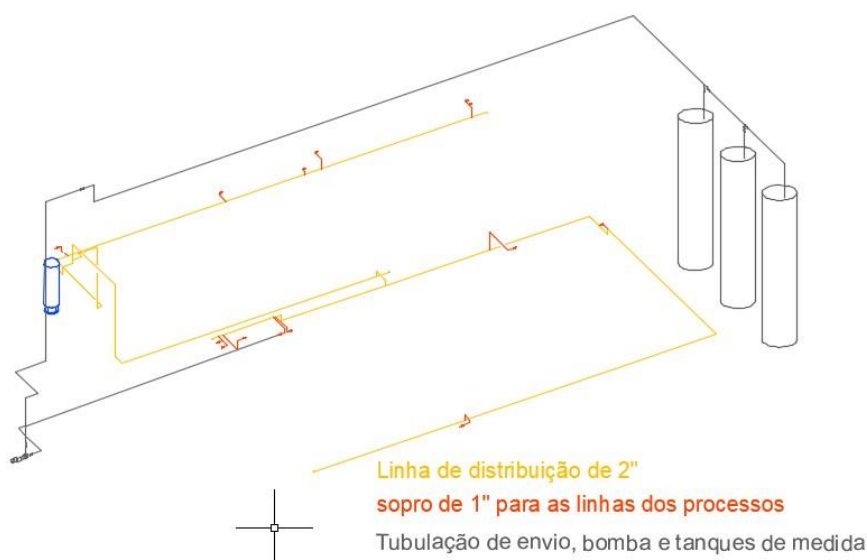


Figura 6: Amostragem do trajeto feito pelo ar comprimido. Fonte: Os autores, 2023.

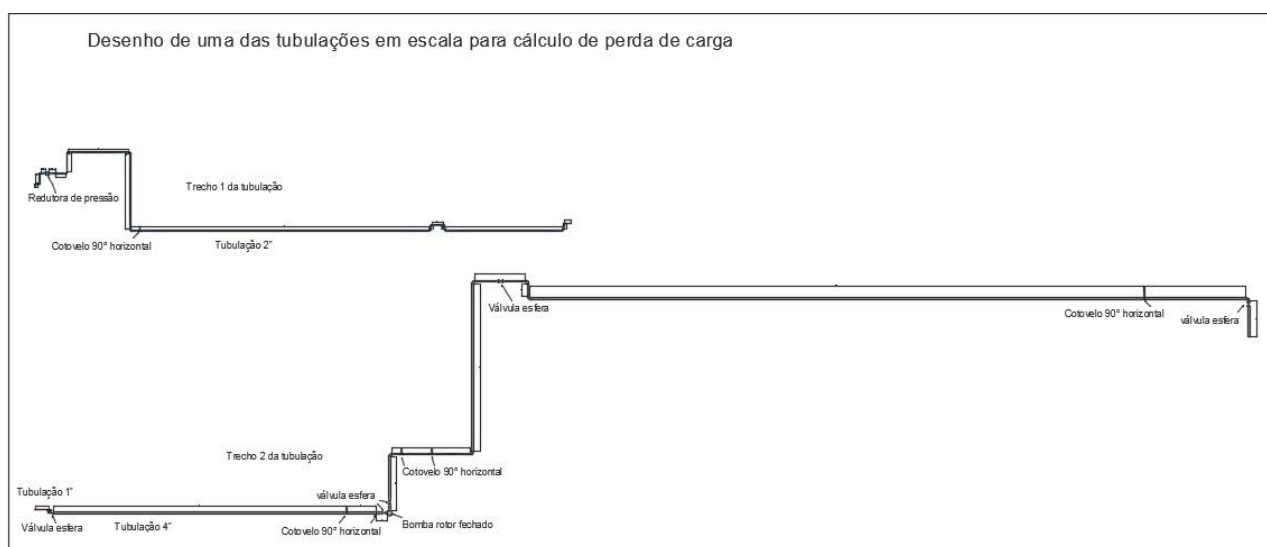


Figura 7: Representação da Figura 6 mais detalhada, mostrando as tubulações desde a saída do tanque pulmão até a chegada final nos tanques. Fonte: Dos autores, 2023.

No período das coletas de dado nas tubulações de sopragem, foi identificado que, a tubulação que saía do tanque pulmão de ar comprimido era de 3 polegadas chegando na linha principal com 1 polegada, que após passar por uma controladora de pressão se reduzia de 7 kgf/cm^2 para 3 kgf/cm^2 , estando ligada a tubulação principal de 4 polegadas.

Com base nessas coletas, foi realizado cálculos de vazão para entender se o ar comprimido que estava sendo direcionado para as tubulações estava dimensionado para essa tarefa.

Após a realização dos cálculos, observou-se que o ar comprimido atendia a função de sopragem na tubulação, mas em determinados momentos, retornava produto para dentro da linha de ar comprimido como se não houvesse ar na linha mesmo que o tanque pulmão não apresentasse oscilação considerável na pressão. A Figura 8 representa a controladora de pressão.



Figura 8: Controladora de pressão, reduzindo a pressão para 3 kgf/cm².

Fonte: Dos autores,2023.

A seguir temos, na Figura 9, a representação sem escala da tubulação utilizada para o estudo.

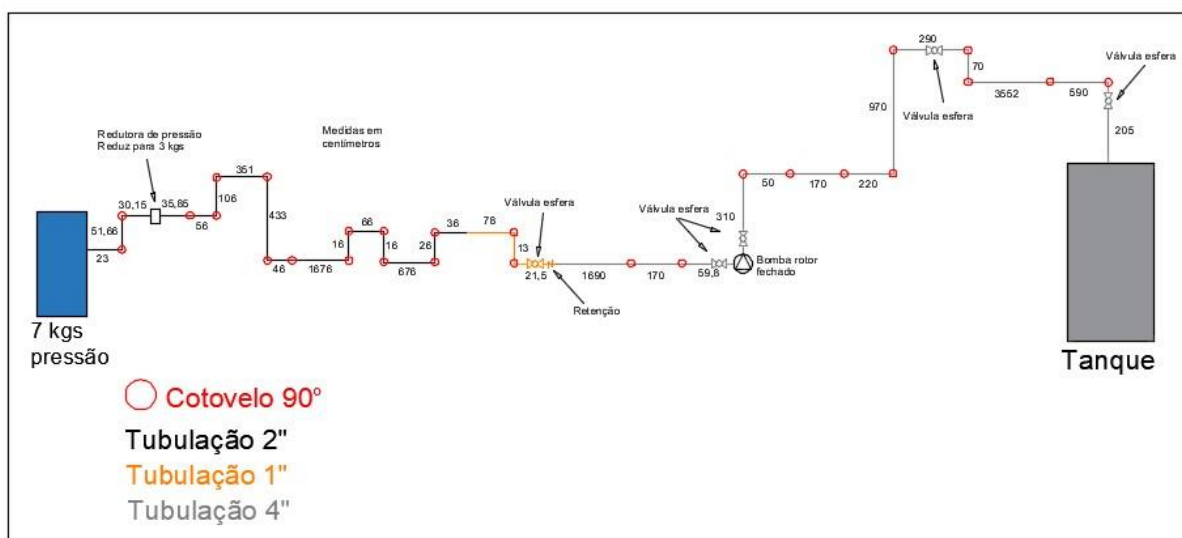


Figura 9: Representação sem escala de tubulação utilizada para estudo. Fonte:

Dos autores,2023.

Com os estudos que estavam sendo realizados foi observado que em determinado momento, enquanto se acompanhava a sopragem de uma das tubulações, outro sistema de sopragem próximo que utilizava do mesmo sistema de ar comprimido passou a funcionar, então, entendeu-se que a pressão no sistema era dividida, pelo fato do parque de tanques alimentar diversos processos simultaneamente, chegando a identificação do motivo de retorno da gordura para o sistema.

As Figuras 10 e 11 mostram o produto solidificado que foi retirado com a vedação e o processo operacional, respectivamente.



Figura 10: Produto solidificado que foi retirado com a vedação. Fonte: Dos autores,2023.



Figura 11: Sistema operacional do processo, indicando pelas setas a sopragem nas tubulações sendo realizadas simultaneamente com o sistema automático.

Fonte: Dos autores,2023.

Após se encontrar um dos possíveis motivos que causava a obstrução das linhas de alimentação, foi apresentado um projeto onde a linha de ar comprimido de dentro do parque de tanques, passaria a ter 4 polegadas ao invés de 2 polegadas, que funcionaria como um segundo pulmão aumentando a quantidade de ar comprimido dentro do parque de tanques, porém não foi aceito, por conta dos custos que iriam gerar com a troca da tubulação e tempo de fábrica parada para a substituição da linha de ar.

Apresentado então, um segundo projeto, que não envolveriam custos, e que o projeto seria realizado pelo programador que colocaria na rede uma condição em que os sopros nas tubulações seriam realizados um por vez, não havendo mais sopragens em conjunto, garantindo assim a disponibilização do ar apenas para um sistema de sopro, e os processos seguintes aguardariam os tempos de sopragens individuais para dar sequência. O projeto proposto foi aprovado, por ser de rápida aplicação, não acarretar em parada de planta, altos investimentos financeiros e por não trazer risco para o processo.

Com esse trabalho implantado, não houve mais intercorrências causadas por obstrução nas linhas ocasionadas pelo retorno de produto nas linhas de sopragem, porém, com os produtos mais sólidos, as obstruções passavam a voltar.

Retornou-se com o trabalho de levantamento de dados, e foi observado que na tubulação de sopro não havia gordura, somente nas retenções. Acreditando se tratar de retenções fora do padrão, realizou-se a troca de todas as retenções do parque de tanques, que não resolveu o problema, pois elas não conseguiam reter a gordura, que demandava de muita energia para realizar esse trabalho de retenção, causando a obstrução apenas do ponto de tubulação da retenção, impedindo a sopragem de linha.

A Figura 12 mostra a inversão da retenção.



Figura 12: Inversão da retenção com válvula ON/OFF mantendo a válvula próxima da linha principal.

Fonte: Dos autores,2023.



Figura 13: Produto solidificado na retenção de ar comprimido.

Fonte: Dos autores,2023.

Com um novo problema em vista para se resolver envolvendo as retenções, foi apresentado um terceiro projeto onde, essas retenções seriam substituídas por válvulas ON/OFF de sopragem.

Com as válvulas ON/OFF próximo da linha principal, ela impediria a passagem de produto por haver uma esfera em seu interior, conforme Figura 14.

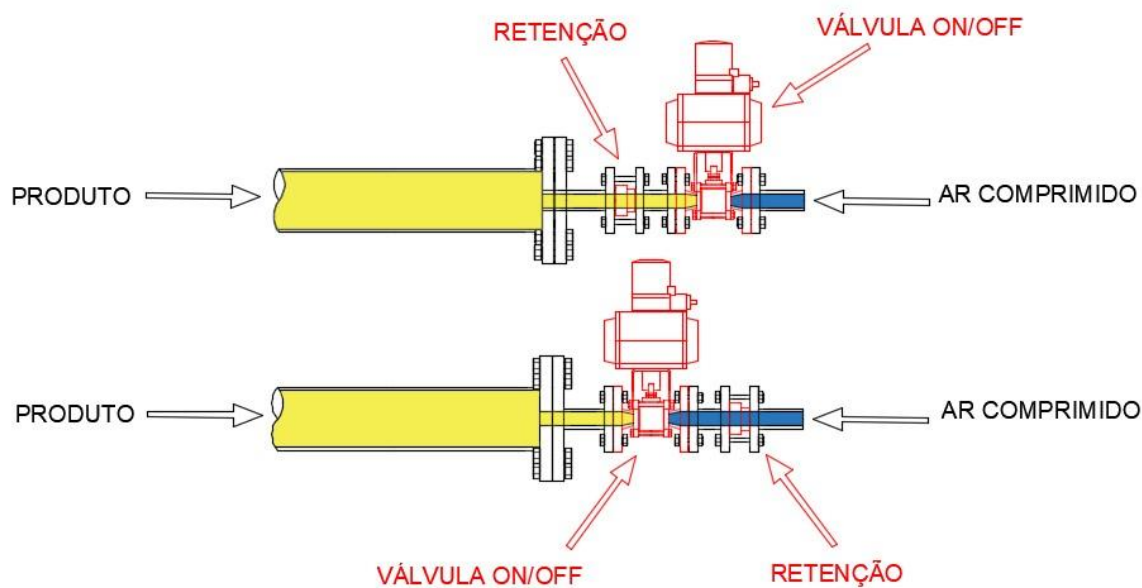


Figura 14: Vista interna de ocupação da gordura antes da mudança do local da retenção.

Fonte: Dos autores, 2023.

O resultado obtido, após implantação do trabalho, foi a não ocorrência dos problemas com a obstrução nas linhas de produto, ocasionando o fim das paradas de fábrica para manutenções diariamente, eliminação do risco acidentes (queimaduras) pelo manuseio de água quente superaquecida e/ou vapor, com isso os isolamentos das tubulações foram refeitos por não mais haver a necessidade de rompimento para inserção de mangueiras.

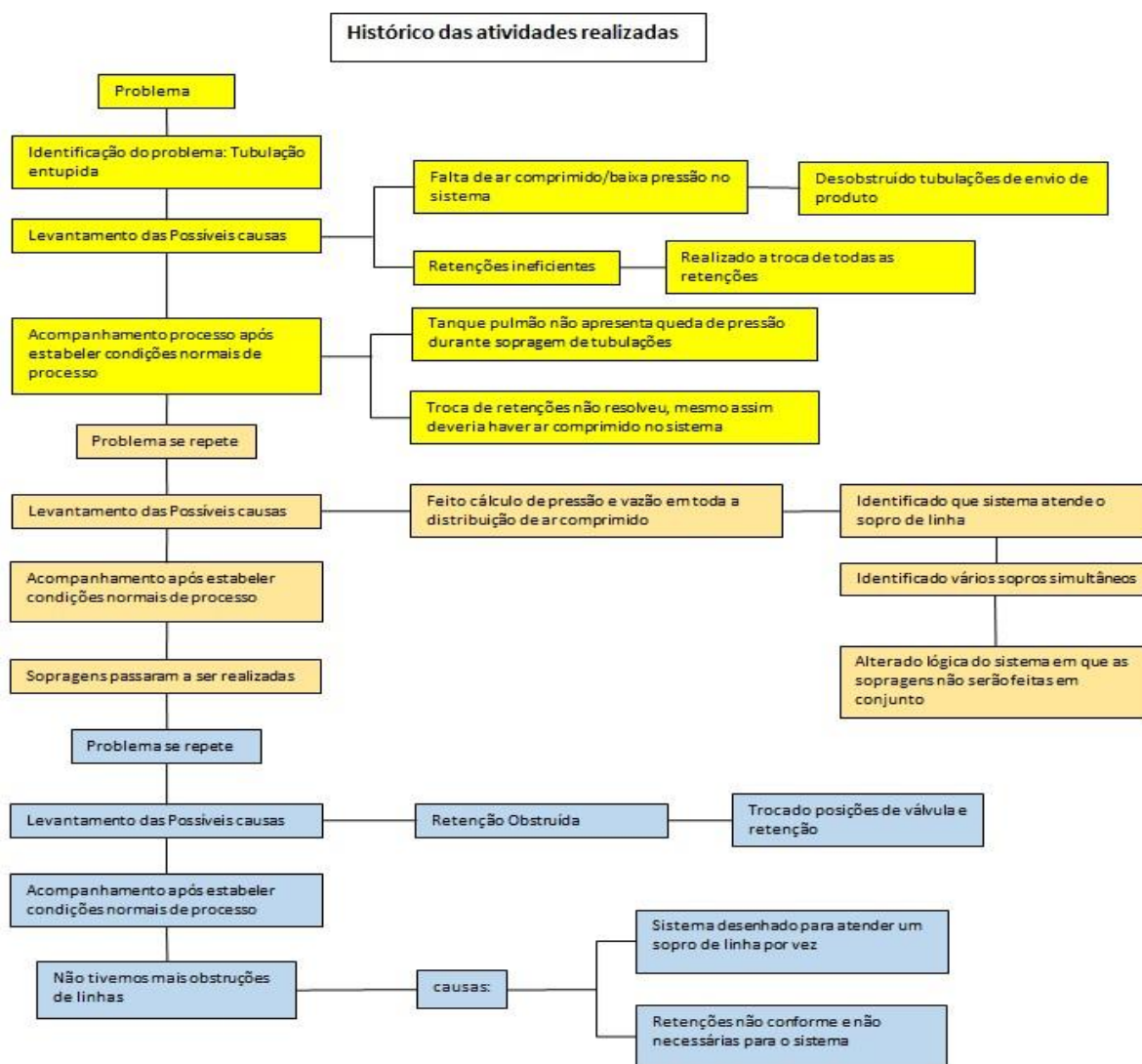


Figura 15: Histórico do passo-a-passo.

Fonte: Dos autores,2023.

A Figura 15 mostra em amarelo quando iniciou-se o levantamento de informações aplicando um conceito básico que é o de “manter o equipamento em suas condições normais de trabalho”. Em laranja, identificado, por cálculos, que o sistema atendia o que era desejado mas não vários sopros simultâneos. Em azul, a inversão da posição das retenções, reduzindo o espaço ocupado pelos produtos.

5. CONCLUSÃO

Através do estudo realizado, conclui-se que não havia um erro no projeto realizado, e não se esperava que o sistema utilizasse diversas sopragens simultaneamente na sua concepção, apenas uma por vez. Essa condição foi resolvida

com o redesenho da lógica do sistema e modificação da posição das retenções, na qual foi discutido a real importância das retenções no processo.

Com a solução do problema, a fábrica tornou-se um local mais seguro para a operação e um aumento de confiabilidade para entrega de produtos dentro do tempo estimado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNAL, J. D. Ciencia e indústria em el siglo XIX. Ediciones Martinez Roca, 1973.

BRUNETTI, F. Mecânica dos Fluidos. Pearson, 2 ed. 2008.

COELHO, João Carlos M. Energia e Fluidos: Mecânica dos fluido. Editora Blucher, 2016. E-book. ISBN 9788521209485. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521209485/>. Acesso em: 14 mai. 2023.

LANÇA, T. Sentidos Produzidos no Desenvolvimento de uma Unidade de Ensino sobre Termodinâmica num Curso de Engenharia de Produção, 2018 . <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2018.1063778>.

MORINGA OLEIFERA COMO ALTERNATIVA AO SULFATO DE ALUMÍNIO NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Marcos Antônio dos Santos (Centro Universitário Padre Anchieta)
Raquel Carnivalle Silva Mellilo (Centro Universitário Padre Anchieta)
Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)
Cristiane Rochi de Oliveira (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

O acesso ao saneamento básico, especialmente à água de qualidade, representa um desafio constante para a sociedade. No contexto do tratamento de água, o sulfato de alumínio emergiu como o produto mais amplamente utilizado em uma das etapas cruciais do processo, a coagulação. No entanto, além das preocupações com o custo, este composto químico tem sido associado a alguns problemas de saúde. O propósito deste estudo é apresentar uma comparação entre o sulfato de alumínio e a *Moringa oleifera*, uma planta reconhecida por suas propriedades coagulantes e antibacterianas. Amostras de água bruta, com diferentes níveis de turbidez, foram coletadas e tratadas com ambos os coagulantes. Os resultados revelaram a eficácia do tratamento com a Moringa, destacando-a como uma alternativa viável para um processo de tratamento mais acessível e seguro.

Palavras-chave: tratamento de água; coagulante; turbidez; *Moringa oleifera*

ABSTRACT

Access to basic sanitation, especially quality water, poses a constant challenge for society. In the context of water treatment, aluminum sulfate has emerged as the most widely used product in one of the crucial stages of the process, coagulation. However, in addition to concerns about cost, this chemical compound has been associated with some health issues. The purpose of this study is to present a comparison between aluminum sulfate and *Moringa oleifera*, a plant recognized for its coagulant and antibacterial properties. Raw water samples, with varying levels of turbidity, were collected and treated with both coagulants. The results revealed the effectiveness of treatment with Moringa, highlighting it as a viable alternative for a more affordable and safer treatment process.

Keywords: water treatment; coagulation; turbidity; *Moringa oleifera*

1.INTRODUÇÃO

O saneamento é um tema cada vez mais relevante na história recente, especialmente com a descoberta de agentes e meios de disseminação de doenças antes desconhecidos ou negligenciados. Embora seja reconhecido que o desenvolvimento do saneamento está intrinsecamente ligado à evolução da sociedade, é frequente que esse tema crucial seja relegado a segundo plano, apesar de seu impacto no ambiente, políticas e economia.

De acordo com dados divulgados pela Agência Senado (2022), com base em informações de 2022, enquanto 99,07% da população dos 20 melhores municípios classificados no país têm acesso a redes de água potável, apenas 82,52% da população nos 20 piores municípios desfrutam desse serviço.

Os serviços de saneamento básico são fundamentais para garantir a qualidade de vida, pois o tratamento inadequado ou a ausência de tratamento da água podem resultar em doenças e agravamento de comorbidades.

A água é considerada potável quando é incolor, inodora, insípida e insossa, ou seja, própria para consumo. Além disso, deve conter uma quantidade adequada de sais minerais dissolvidos, essenciais para a saúde, e estar livre de materiais tóxicos e micro-organismos, como bactérias e protozoários (CESAR et al, 2019).

Uma etapa crucial no tratamento da água nas Estações de Tratamento (ETAs) é a coagulação/floculação. Esse processo permite a decantação de partículas coloidais com diâmetro médio entre 1 e 1000 nm. Devido ao tamanho muito pequeno dessas partículas, elas não decantam naturalmente pela gravidade, portanto, é necessário adicionar um coagulante químico. No Brasil, o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) é amplamente utilizado como coagulante nas estações de tratamento.

Quando adicionado à água, o sulfato de alumínio se transforma em hidróxido de alumínio (um coloide carregado positivamente), que atrai as impurezas carregadas negativamente, fazendo-as aglutinar e formar flocos maiores, que são mais facilmente decantados. No entanto, durante esse processo nas ETAs, o sulfato de alumínio altera o pH da água, exigindo a adição de mais produtos químicos para corrigir o pH.

O uso inadequado desse coagulante pode acarretar vários riscos. O lodo descartado das ETAs contém alumínio, que pode contaminar o solo e corpos d'água. Em alguns casos, esse lodo é descartado na própria represa de captação de água, criando um ciclo. Além

disso, estudos da Keeley University apontam que o alumínio é um fator de risco associado à doença de Alzheimer (EXLEY, C. 2014).

Diante desses desafios, muitos estudos começam a buscar alternativas, como a Acácia Branca (*Moringa oleifera*), uma planta da família *Moringaceae*, conhecida por suas propriedades coagulantes. A *Moringa oleifera* é uma planta tropical cujas sementes contêm um óleo comestível e uma substância solúvel em água que possui excelentes propriedades de coagulação. O mecanismo de coagulação do extrato da *Moringa oleifera* parece consistir na adsorção e neutralização das cargas coloidais.

A *Moringa* não é tóxica, é biodegradável e, ao contrário do sulfato de alumínio, não afeta significativamente o pH e a condutividade da água após o tratamento. Além disso, o resíduo produzido pela sua coagulação é inócuo e gera pouco volume (NDABIGENGESERE et al, 1995). Extratos da semente dessa planta podem ser alternativas promissoras ao tratamento químico e antibacteriano da água.

O baixo custo e a alta disponibilidade do extrato em muitas regiões também representam uma oportunidade importante no desenvolvimento sustentável da purificação da água, tornando a *Moringa oleifera* um potencial substituto ao sulfato de alumínio.

Envolvido em um processo tão primordial como o tratamento de água para consumo humano, é fundamental buscar alternativas ao sulfato de alumínio, visando não apenas a segurança contra contaminações e doenças relacionadas ao químico, mas também a busca por um composto mais acessível, de manuseio simples e, se possível, natural, como é o caso da *Moringa oleifera*.

Além disso, as propriedades da *Moringa oleifera* podem reduzir os custos do processo, pois não interferem no pH da água, reduzindo assim o uso de produtos químicos. Isso pode beneficiar especialmente as populações mais carentes, onde a instalação de uma ETA convencional pode não ser viável.

O objetivo principal deste trabalho foi comparar a eficácia da coagulação da *Moringa oleifera* com a do sulfato de alumínio no tratamento da água e, com base nos resultados obtidos, avaliar a substituição do químico pela *Moringa oleifera*, visando assim reduzir os custos do processo e a contaminação do solo e corpos d'água pelo lodo de decantação descartado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma estação de tratamento de água convencional, é composta pelas seguintes etapas: coagulação/floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (CAESB 2023).

Nesse estudo, visamos entender melhor e buscar soluções para a primeira etapa desse processo, a coagulação. A coagulação é um processo no tratamento de água usado para remover sólidos, por meio da manipulação de cargas eletrostáticas de partículas suspensas na água.

Este processo introduz moléculas pequenas e altamente carregadas na água para desestabilizar as cargas em partículas, coloidais ou materiais oleosos em suspensão (RICHARDSON *et al*, 2002).

A seleção do coagulante certo para um sistema aumentará o desempenho geral do sistema e, principalmente, melhora a eficiência da remoção de sólidos, aprimorando o desempenho do filtro e do clarificador.

Existem muitas aplicações de tratamento de águas residuais que requerem reações de coagulação, como a remoção de sólidos coloidais da água, desimulsificação de emulsões de óleo (“quebra de emulsão”) e remoção de tinta. Existem também muitos tipos de coagulantes disponíveis para atender às necessidades específicas de um processo de tratamento. Em geral, a coagulação precede a floculação em um processo de tratamento de água (BRADLEY, 2022).

As partículas na água carregam uma carga eletrostática em sua superfície, alguns exemplos comuns disso são a argila, sílica, ferro, tintas e até óleo. Essas pequenas partículas suspensas são estabilizadas em suspensão e difíceis de remover por métodos mecânicos.

Partículas com mais de 100 μ m são geralmente consideradas “sólidos sedimentáveis” e geralmente se soltam da suspensão e decantam, já as partículas com tamanho de 10-100 μ m são geralmente consideradas “turbidez” e são frequentemente tratadas em um sistema de tratamento de águas residuais com a coagulação.

Partículas menores que 10 μ m são “partículas coloidais”, que quase sempre são tratadas com a coagulação porque é muito caro remover pequenas partículas usando apenas tratamento mecânico de água como filtração. As cargas das partículas na água

funcionam como o magnetismo: “Semelhantes se repelem e os opostos se atraem” (CARNEIRO *et al*, 2022).

Os termos usados para descrever as cargas são “Catiônico” que se refere a uma carga positiva e “Aniônico” que se refere a uma carga negativa.

Devido à química da água, a maioria das partículas carrega uma carga negativa. Além do caráter positivo ou negativo de uma carga, a força dessa carga eletrostática é chamada de “potencial Zeta”.

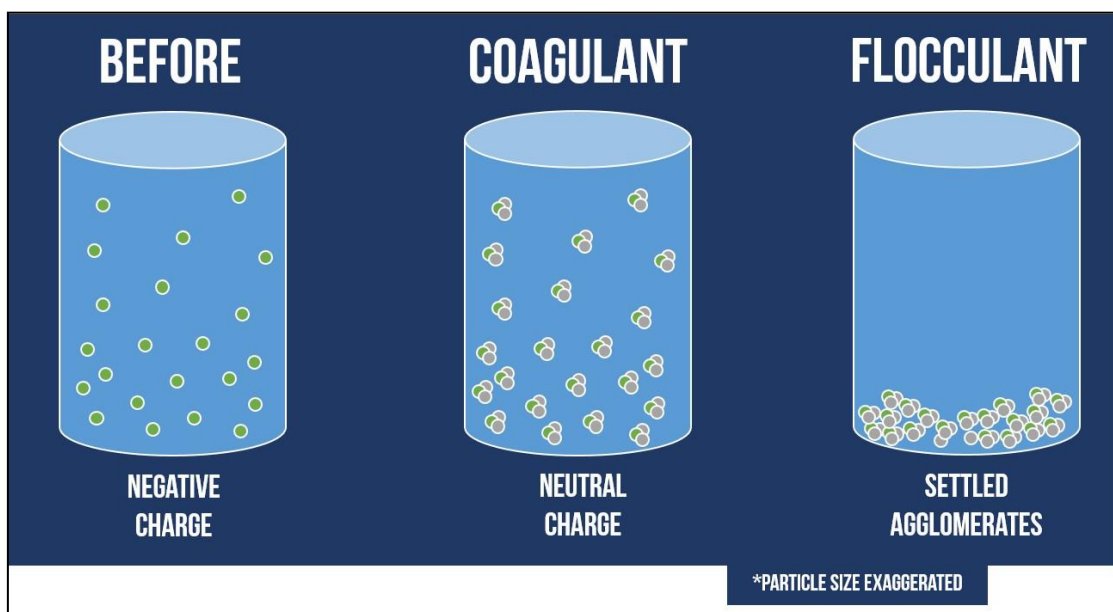


Figura 1. Esquema do processo de coagulação (BRADLEY, 2022).

A força de uma carga é muito importante no tratamento de águas residuais porque cargas mais fortes criam uma suspensão mais estável de partículas na água.

O potencial Zeta é medido em uma escala de $-61 \rightarrow +61$, onde além de 0 está uma carga negativa ou positiva mais forte com uma suspensão mais estável em água, já em cargas perto de 0, as partículas cairão facilmente da suspensão, enquanto cargas muito além de ± 10 exigirá coagulação (BRADLEY, 2022).

Os principais coagulantes utilizados no mercado para o tratamento de água são: sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxicloreto de alumínio e sulfato férrico, sendo o sulfato de alumínio o mais utilizado no Brasil.

Conhecendo os riscos de uso de produtos químicos, como intoxicação por super dosagem, danos para a saúde a longo prazo ou até mesmo identificar uma forma de simplificar o processo a fim de atingir um maior número de pessoas, as empresas estão cada vez mais buscando alternativas naturais, também conhecidas como parte da chamada "Química Verde". Dentre outras ações, buscam encontrar na natureza, uma forma de realizar o trabalho dos químicos, porém com uma maior segurança tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente.

A *Moringa oleifera* vem sendo amplamente explorada para estudos no processo do tratamento de água, esse uso foi observado pela primeira vez no vale do rio Nilo, onde observado que a proteína das sementes é um coagulante efetivo.

Estudos mostraram adsorção a vários materiais e foi demonstrado que, mesmo as moléculas sendo pequenas, elas são efetivas se ligando a várias impurezas em potencial, além de se ligar para que ocorra o processo de floculação.

O extrato da *Moringa* clarifica eficazmente amostras de água com impurezas como partículas minerais, algas e até bactérias. Essas sementes também são uma fonte rica de óleo e outras partes da planta são amplamente usadas na nutrição e medicina em muitos países, sendo assim mais fácil a aceitação para uso no tratamento de água potável.

As proteínas da semente de *Moringa* foram, portanto, propostas para uso mais amplo como substitutos biodegradáveis, de baixa toxicidade, baixo custo e sustentáveis para os materiais sintéticos usuais e podem ser usados de maneira simples sem supervisão técnica treinada.

Já foram exploradas e testados mais de cem coagulantes naturais e suas proteínas, de forma semelhante, porém esses estudos mostram que a proteína da *Moringa* é mais eficaz (JUHAIMI *et al*, 2016), existem treze espécies conhecidas de *Moringa* que são nativas da África, Ásia, Oriente Médio e Madagascar, mas algumas delas estão distribuídas em várias regiões do mundo. Com a recente atenção entre os coagulantes de origem vegetal, estudos buscam entender melhor seu mecanismo de ação.

O composto ativo presente nas sementes de *Moringa* responsável pela atividade coagulante é formado por proteínas catiônicas solúveis em água, e acredita-se que o mecanismo de coagulação dominante seja consistente com adsorção e neutralização de carga (NOUHI *et al*, 2019).

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e amostragem

Para o experimento foram coletadas 6 amostras de água bruta em 3 diferentes pontos da cidade de Jundiaí, São Paulo. Foram coletados 4 litros de água bruta em cada ponto, no experimento foram utilizados 2 litros para cada coagulante, por ponto de coleta.

A primeira amostra foi coletada em um lago no bairro Terra Nova, com o intuito de conseguir uma água turva com alta concentração de matéria orgânica, devido ao grande número de árvores e plantas a volta do lago, além da presença de animais. A segunda amostra foi coletada do Ribeirão Cachoeira, riacho que corta a Serra do Japi, a ideia nesse caso foi coletar uma amostra de água corrente, com sedimentos e argila dissolvida (água barrenta).

Por fim, a terceira amostra foi coletada na represa de abastecimento de água da cidade (Represa do DAE), no bairro do Pinheirinho.

As amostras foram coletadas em dia chuvoso, assim as condições ambientais seriam as mais complicadas possíveis, a fim de conseguir uma amostra de água realmente turva, de forma natural, conforme imagem abaixo.



Figura 2. Coleta no ponto 1, bairro Terra Nova.

Fonte: Dos autores (2023).

Todas as coletas foram feitas seguindo protocolos de coleta e amostragem, utilizando recipiente de inox para coleta, armazenamento em frascos apropriados e procedimentos de transporte para preservação da amostra (CETESB, 2012). Ainda em campo foram coletados dados de temperatura e pH.

3.2 Processo

A árvore para obtenção das sementes de moringa não é facilmente encontrada nas regiões sul e sudeste do Brasil a não ser em algumas áreas específicas para estudos e pesquisas, sendo mais amplamente conhecida e encontrada na região nordeste do país. Para o experimento foi adquirida uma quantidade de 100 gramas de sementes, de um viveiro de plantas especializado na cidade de Birigui, interior de São Paulo.

No caso da Moringa foi observado melhor rendimento do pó, ao invés da semente inteira “polpa + casca”. Porém, sem os equipamentos adequados poderia ocorrer de perder as propriedades da semente durante o processo, então, para esse estudo foi selecionado o método baseado na trituração das sementes em processador, e sua diluição.

Foram utilizadas 0,650g da polpa da semente de Moringa (3 sementes sem casca) para cada 2 litros de água a ser tratada (PATERNIANI *et al*, 2019).

As sementes foram trituradas em processador com 20 ml de água destilada e peneiradas para retenção de grânulos maiores, essa solução foi adicionada à água bruta, esse processo foi repetido para cada amostra (FRANCO *et al*, 2017).



Figura 3. Sementes de Moringa. Fonte: Dos autores (2023).

As amostras com a solução da semente de Moringa, foram homogeneizadas e agitadas vigorosamente por 2 minutos e, em seguida, deixadas em descanso para decantação.

Para o tratamento das amostras com o sulfato de alumínio, foi preparada uma solução de 0,940g de sulfato de alumínio diluídos em 20 ml de água destilada, para cada 2 litros de água a ser tratada, em seguida a solução foi adicionada a amostra de água bruta (DE PAULA *et al*, 2018).

As amostras também foram homogeneizadas e agitadas, então deixadas em descanso, por cerca de 4 horas. Foram retirados 50 ml de cada amostra e colocados em béqueres, para facilitar a visualização do processo e conseguir algumas imagens para o trabalho.

A partir de 10 minutos do início do descanso (decantação) já foi possível notar redução nos parâmetros físicos cor e turbidez nas amostras de ambos os coagulantes. Foi possível visualizar as fases do processo de coagulação e decantação da amostra nº2, com o coagulante natural.



Figura 4. Início do processo de coagulação. Fonte: Dos autores (2023).

Foi possível observar também as diferenças no lodo formado de cada coagulante, enquanto o lodo da amostra com sulfato é esbranquiçado e tem maior volume, na amostra com Moringa, o lodo além de ter menor volume, não apresenta mudança de cor, é como se os sedimentos tivessem sido decantados apenas pela gravidade.



Figura 5. Lodo formado após a coagulação. Fonte: Dos autores (2023).

Na imagem a seguir é clara a diferença na quantidade de lodo, enquanto no béquer da esquerda tratado com sulfato de alumínio, é possível ver uma grande quantidade formada além da cor esbranquiçada, no béquer da direita tratado com a Moringa é formado um pequeno “amontoado” de partículas no centro do béquer e apenas “pó” ao redor.



Figura 6. Diferença no lodo formado. Fonte: Dos autores (2023).

Após esse período de decantação, é possível notar a eficiência de ambos na coagulação das diferentes amostras, abaixo um demonstrativo da amostra bruta nº 2 (Ribeirão Cachoeira) e seu tratamento com sulfato e a Moringa.

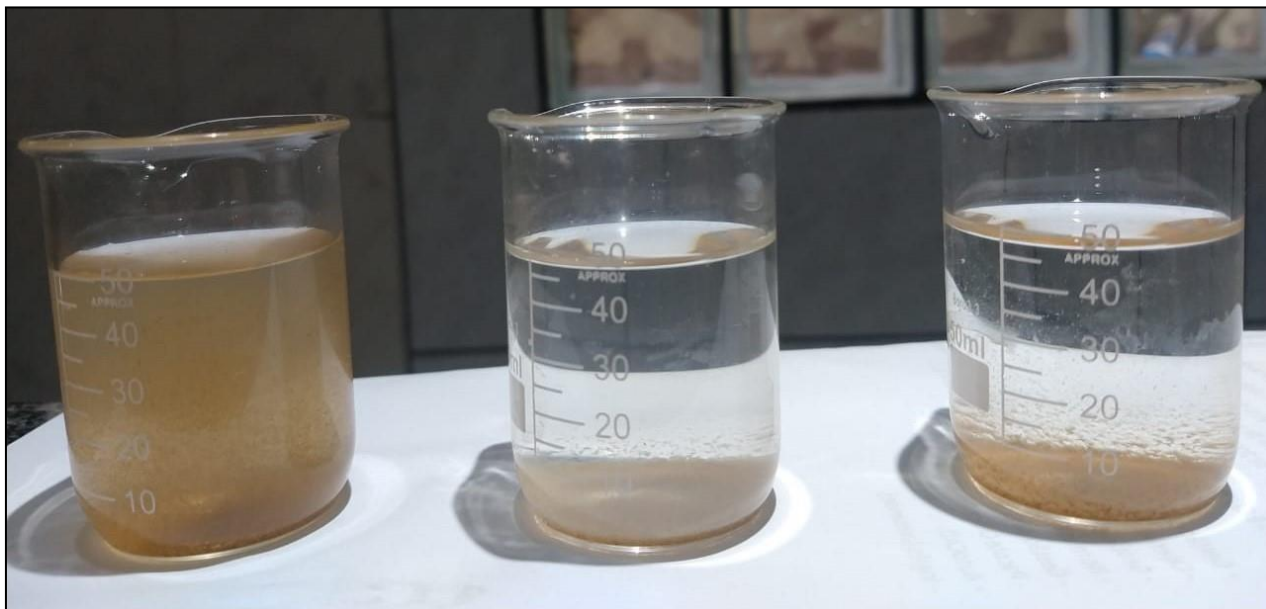


Figura 7. Amostras Ribeirão Cachoeira. Fonte: Dos autores (2023).

Com essa fase terminada foram realizadas análises físico-químicas nas amostras brutas, tratadas com sulfato e *M. oleifera*.

4.RESULTADOS

Esse experimento teve como objetivo principal, o comparativo entre os dois coagulantes, principalmente nos parâmetros físicos do tratamento de água, cor e turbidez. Para isso as amostras passaram por análises em bancada.

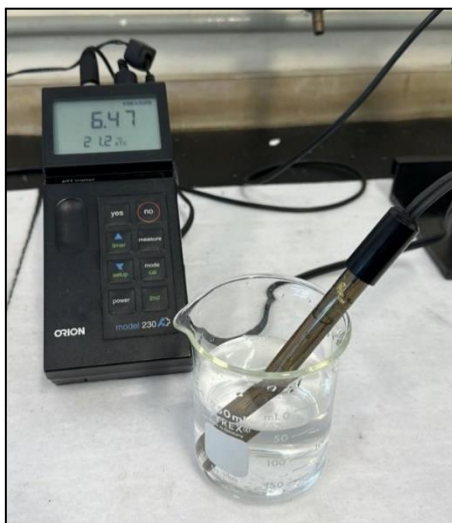


Figura 8. Análise de pH. Fonte: Dos autores (2023).

Na tabela 1, podemos ver que ambos os coagulantes tiveram bons resultados na redução da turbidez e cor se comparado a amostra bruta, porém a amostra tratada com Moringa, manteve o pH mais próximo da amostra bruta original, enquanto a amostra tratada com sulfato de alumínio fez baixar o nível do pH.

Tabela 1. Amostra nº1: Lago no Bairro Terra Nova, Jundiaí.

<u>Parâmetros</u>	<u>Água Bruta</u> <u>(Lago)</u>	<u>Tratada com</u> <u>Sulfato</u>	<u>Tratada com</u> <u>Moringa</u>	<u>UN.</u>
<u>pH</u>	<u>5,97</u>	<u>4,18</u>	<u>5,99</u>	<u>-</u>
<u>Turbidez</u>	<u>7,81</u>	<u>1,88</u>	<u>2,03</u>	<u>NTU</u>
<u>Cor</u>	<u>132</u>	<u>44</u>	<u>47</u>	<u>uC</u>
<u>Temperatura</u>	<u>18,2</u>	<u>23,3</u>	<u>23,3</u>	<u>°C</u>

A tabela 2 mostra resultados parecidos com a tabela 1, onde ambos foram eficientes na diminuição de cor e turbidez e o tratamento com sulfato baixou o pH da amostra.

Tabela 2. Amostra nº2: Ribeirão Cachoeira, Jundiaí.

<u>Parâmetros</u>	<u>Água Bruta</u> <u>(Rio)</u>	<u>Tratada com</u> <u>Sulfato</u>	<u>Tratada com</u> <u>Moringa</u>	<u>UN.</u>
<u>pH</u>	<u>5,89</u>	<u>4,06</u>	<u>5,94</u>	<u>-</u>
<u>Turbidez</u>	<u>274</u>	<u>2,66</u>	<u>2,70</u>	<u>NTU</u>

<u>Cor</u>	<u>1002</u>	<u>49</u>	<u>51</u>	<u>uC</u>
<u>Temperatura</u>	<u>16,5</u>	<u>23,3</u>	<u>23,3</u>	<u>°C</u>

Reforçando os resultados obtidos nas primeiras amostras, a tabela 3 mostra que o sulfato de alumínio na amostra retirada da represa de abastecimento da cidade, fez com que o pH baixasse significativamente, por outro lado os parâmetros de cor e turbidez mantiveram-se próximos.

Tabela 3. Amostra n°3: Represa de Abastecimento DAE, Jundiaí.

<u>Parâmetros</u>	<u>Água Bruta</u> <u>(DAE)</u>	<u>Tratada com</u> <u>Sulfato</u>	<u>Tratada com</u> <u>Moringa</u>	<u>UN.</u>
<u>pH</u>	<u>6,28</u>	<u>4,17</u>	<u>6,33</u>	<u>-</u>
<u>Turbidez</u>	<u>23,9</u>	<u>5,61</u>	<u>5,77</u>	<u>NTU</u>
<u>Cor</u>	<u>123</u>	<u>87</u>	<u>94</u>	<u>uC</u>
<u>Temperatura</u>	<u>21</u>	<u>23,3</u>	<u>23,3</u>	<u>°C</u>

Vale lembrar, que o pH é um parâmetro muito importante, é ele que determina se a água é alcalina ou ácida, isso compromete o processo e também garante um controle para manutenção de equipamentos e tubulações evitando corrosões por exemplo. Dependendo da sua faixa os produtos utilizados no tratamento conseguem maior ou menor eficiência, por esse fato o tratamento com o sulfato de alumínio necessita na maioria das vezes de correção do pH antes da sua adição e após, pela sua característica de baixar o pH da água. A faixa de pH recomendada na água distribuída é de 6,0 a 9,5 (SABESP).

Com as análises é possível afirmar a eficiência do coagulante natural se comparado ao amplamente usado sulfato de alumínio, como pudemos ver nas tabelas acima.

Além disso, com os resultados obtidos, nota-se a eficiência do coagulante natural, que mostrou ser tão efetivo quanto o sulfato amplamente utilizado, no seu poder na redução dos parâmetros físicos (cor e turbidez), como podemos ver abaixo nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Porcentagem de redução de parâmetros das amostras tratadas com Sulfato de alumínio

<u>Parâmetros</u>	<u>Amostra n°1</u>	<u>Amostra n°2</u>	<u>Amostra n°3</u>	<u>un.</u>
<u>Turbidez</u>	<u>71,9</u>	<u>99</u>	<u>76,5</u>	<u>%</u>

<u>Cor</u>	<u>66,5</u>	<u>95,1</u>	<u>29</u>	<u>%</u>
------------	-------------	-------------	-----------	----------

Tabela 5. Porcentagem de redução de parâmetros das amostras tratadas com *Moringa oleifera*

<u>Parâmetros</u>	<u>Amostra n°1</u>	<u>Amostra n°2</u>	<u>Amostra n°3</u>	<u>un.</u>
<u>Turbidez</u>	<u>74</u>	<u>99</u>	<u>76</u>	<u>%</u>
<u>Cor</u>	<u>64,4</u>	<u>94,9</u>	<u>23,5</u>	<u>%</u>

Com base nos resultados, é evidente que o tratamento com *Moringa* apresenta uma eficácia comparável ao sulfato de alumínio na redução da cor e turbidez da água, além de uma leve alteração no pH em comparação com o sulfato de alumínio, que resultou em uma queda significativa no pH das amostras, em média 31,5%.

É importante ressaltar que o sulfato de alumínio demonstra uma eficácia superior em águas com pH entre 7,2 e 7,6, muitas vezes exigindo a correção do pH antes e após o tratamento, o que aumenta o uso de produtos químicos e os custos associados. Por outro lado, a *Moringa* opera efetivamente em um intervalo de pH entre 7 e 9 (DESTA ; BOTE, 2021).

É relevante mencionar que as amostras neste experimento foram coletadas naturalmente, sem preparação para o tratamento, e nenhuma delas estava dentro da faixa ideal de pH para os coagulantes. Portanto, o pH não foi ajustado para o uso de sulfato ou *Moringa*.

A *Moringa* é reconhecida por suas propriedades únicas de purificação, com o extrato da semente não processado capaz de eliminar cerca de 90% das bactérias presentes na água bruta (RENNIE, 2010). Além da coagulação e ação antibacteriana, o lodo gerado no processo de tratamento com *Moringa* possui um volume menor e é seguro, podendo ser facilmente descartado ou utilizado como fertilizante.

Ademais, a *Moringa* é um coagulante seguro que permite doses elevadas sem afetar o processo, não exigindo equipamentos sofisticados. Ela é uma opção natural,

ambientalmente sustentável, economicamente viável e de processo simples, podendo ser empregada em comunidades rurais ou locais carentes de infraestrutura de saneamento.

5.CONCLUSÃO

Como evidenciado pelos resultados deste estudo, o tratamento com *Moringa oleifera* demonstrou eficácia comparável ao uso de sulfato de alumínio na redução da cor e turbidez da água. Além disso, observou-se uma leve alteração no pH nas amostras tratadas com Moringa, em contraste com a significativa diminuição do pH nas amostras tratadas com sulfato de alumínio. Esses resultados ressaltam o potencial da Moringa como um coagulante natural promissor para o tratamento de água.

É importante ressaltar que, embora o sulfato de alumínio apresente uma eficácia superior em águas com pH específico, sua utilização muitas vezes requer correção do pH antes e após o tratamento, resultando em custos adicionais e maior uso de produtos químicos. Por outro lado, a Moringa demonstrou funcionar bem em uma faixa de pH mais ampla, tornando-a uma opção mais versátil e econômica.

Além disso, os benefícios adicionais da Moringa incluem sua capacidade de purificar a água de forma eficaz, com extratos de sementes não processados podendo eliminar até 90% das bactérias presentes na água bruta. O lodo gerado durante o processo de coagulação com Moringa é seguro e pode ser facilmente descartado ou utilizado como fertilizante, contribuindo para a sustentabilidade ambiental.

Embora existam alguns desafios associados ao uso da Moringa, como a necessidade de garantir a qualidade e disponibilidade da matéria-prima e o controle adequado durante o processamento industrial, seus benefícios potenciais superam essas preocupações. A utilização da Moringa como coagulante natural não só oferece uma alternativa segura e eficaz ao sulfato de alumínio, mas também promove a sustentabilidade, acessibilidade e simplicidade no tratamento de água, especialmente em comunidades rurais ou áreas sem infraestrutura de saneamento adequada.

Portanto, com base nos resultados deste estudo, é possível afirmar que a *Moringa oleifera* surge como uma solução viável e promissora para o tratamento de água, com o potencial de transformar positivamente a maneira como enfrentamos os desafios relacionados ao saneamento e à saúde pública.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRADLEY, E. Wastewater Coagulation. Disponível em: <https://www.dober.com/watertreatment/resources/wastewater-coagulation>. Acesso em: 20 jan. 2023.

CARNEIRO, B. E; TOFOLI, E; FAJNZYLBBER, J. P; PINTO, P. M. Análise do processo de tratamento de efluentes de uma indústria de tintas e da viabilidade do tratamento anaeróbio. Disponível em: <https://repositorio.maua.br/bitstream/handle/MAUA/407/Bruna%20Esposti%20Carneiro.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 14 jan. 2023

Como a Água é tratada. Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/como-a-agua-etratada.html>. Acesso em: 14 jan. 2023.

DE PAULA,H; ILHA,M; SARMENTO,A; ANDRADE,S. Dosage optimization of Moringa oleifera seed and traditional chemical coagulants solutions for concrete plant wastewater treatment. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617326161>. Acesso em : 5 mar. 2023.

DESTA,W; BOTE,M. Wastewater treatment using a natural coagulant (Moringa oleifera seeds): optimization through response surface methodology. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34901502/>. Acesso em: 11 fev. 2023.

Estudo aponta que falta de saneamento prejudica mais de 130 milhões de brasileiros. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2022/03/estudo-apontaque-falta-de-saneamento-prejudica-mais-de-130-milhoes-de-brasileiros>. Acesso em: 15 jan. 2023

EXLEY, C. Aluminium and its likely contribution to alzheimer's disease. Disponível em: <https://www.keele.ac.uk/pressreleases/2014/aluminiumanditslikelycontributiontoalzheimersdisease.php>. Acesso em: 14 jan. 2023.

FRANCO,C.S; BATISTA,M.D; OLIVEIRA,L.F; KOHN,G.P; FIA,R. Coagulação com semente de moringa oleifera preparada por diferentes métodos em águas com turbidez de 20 a 100 UNT. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/ZGTXxZwjpZH9wJZtKyXjh8B/?lang=pt>. Acesso em: 18 mar. 2023.

Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/10/Guia-nacional-de-coleta-epreservacao-de-amostras-2012.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2023.

GUTFREUND,P; RENNIE,A. Key Water Purification Properties of Moringa Seeds Revealed <https://www.technologynetworks.com/analysis/news/key-water-purificationproperties-of-moringa-seeds-revealed-327454>. Acesso em: 18 mar. 2023.

JUHAIMI, F. A; GHAFOR, K; BABIKER, E. E; MATTHÄUS, B; ÖZCAN, M. M. The biochemical composition of the leaves and seeds meals of moringa species as nonconventional sources of nutrients. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfbc.12322>. Acesso em: 18 mar. 2023.

NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S; TALBOT, B. G. Effectiveness of Using Natural Materials as a Coagulant for Reduction of Water Turbidity in Water Treatment. Disponível em: [https://www.scirp.org/\(S\(lz5mqp453edsnp55rrgct55.\)\)/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1886863](https://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgct55.))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1886863). Acesso em: 20 jan. 2023.

NOUHI,S; KAMBWA,H; GUTFREUND,P; RENNIE,A. Comparative study of flocculation and adsorption behaviour of water treatment proteins from Moringa peregrina and Moringa oleifera seeds. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-54069-2>. Acesso em: 21 jan. 2023.

PATERNIANI, J. E. S., MANTOVANI, M. C., SANT'ANNA, M. R. Avaliação de extrato natural a base de Moringa Oleífera como potencial coagulante. Disponível em: <https://www.revistatae.com.br/Artigo/773/avaliacao-de-extrato-natural-a-base-de-moringaoleifera-como-potencial-coagulante-->. Acesso em: 5 mar. 2023.

RENNIE,A. Seeds from the Moringa tree can be used for water purification. Disponível em: <https://www.uu.se/en/news/article/?id=935&typ=pm>. Acesso em: 25 fev. 2023.

RICHARDSON, J. F; HARKER, J. H; BACKHURST, J. R. Particle Technology and Separation Processes. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780080490649500163>. Acesso em: 23 fev. 2023.

Qualidade da Água Tratada. Disponível em: <https://www.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40>. Acesso em: 22 mar. 2023.

SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA PREVISÃO DO DESGASTE E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MASSA DE TAMPONAMENTO COM RECICLADO

Bianca Maria Gomes da Silva (Centro Universitário Padre Anchieta)

Elaine Cristina Marques Esper (Centro Universitário Padre Anchieta)

Renato Carajelescov Nonato (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

A massa de tamponamento é um material refratário que veda os furos de gusa dos altosfornos após vazamento de ferro líquido, garantindo segurança e estabilidade operacional ao processo. Para isso, é essencial que ela apresente boas propriedades mecânicas e resistência contra corrosão em altas temperaturas. O processo siderúrgico é um assíduo consumidor de refratários, mas parte deste montante se torna resíduo após o fim da sua vida útil, como no caso de tijolos aplicados em carros torpedo. Para reduzir os impactos ambientais e financeiros provocados por esses resíduos, a reciclagem desses materiais é cada vez mais incentivada. Com isso, o presente trabalho buscou avaliar a incorporação de reciclado de tijolos de carros torpedo em massa de tamponamento através de simulações termodinâmicas para previsão da resistência ao desgaste por escória, assim como ensaios laboratoriais de corrosão, resistência mecânica e porosidade. Os resultados obtidos demonstram viabilidade para uso desse reciclado, com redução considerável no cálculo de emissão de CO₂ incorporado a composição final. Já o ensaio laboratorial de corrosão apresentou proximidade com o previsto na simulação.

Palavras-chave: massa de tamponamento; reciclado; simulação termodinâmica; corrosão por escória; propriedades físicas.

ABSTRACT

Taphole mix is a refractory material that seals the pig iron holes in the blast furnaces after liquid iron has leaked, guaranteeing safety and operational stability to the process. For this, it is essential that it has good mechanical properties and resistance against corrosion at high temperatures. The steelmaking process is a frequent consumer of refractories, but part of this amount becomes waste after the end of its useful life, as in the case of bricks used in torpedo cars. To reduce the environmental and financial impacts caused by this waste, the recycling of these materials is increasingly encouraged. With this, the present work sought to evaluate the incorporation of recycled bricks from torpedo cars in taphole

mix through thermodynamic simulations to predict the resistance to wear by slag, as well as laboratory tests of corrosion, mechanical resistance and porosity. The results obtained demonstrate the feasibility of using this recycled material, with a considerable reduction in the calculation of CO₂ emissions incorporated into the final composition. The laboratory corrosion test was close to what was predicted in the simulation.

Keywords: Taphole mix; recycled; thermodynamic simulation; slag corrosion; physical properties.

1. INTRODUÇÃO

A massa de tamponamento é um refratário utilizado nos altos-fornos para vedar ou tamponar o furo pelo qual ocorre o vazamento de gusa e escória líquidos em alta temperatura. O ferro-gusa é a matéria-prima utilizada para fabricação do aço, um produto essencial para atender as demandas do mundo atual. Em 2020 o Brasil produziu cerca de 30 milhões de toneladas de aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2021, p. 6).

A massa de tamponamento é uma solução oferecida ao alto-forno para garantir segurança e estabilidade operacional durante a fabricação do ferro-gusa. É um material muito importante dentro de uma usina integrada pois promove sincronismo entre todas as etapas envolvidas na obtenção do aço bruto (RIBEIRO, 2010). A massa consiste em um produto complexo e dinâmico pois é composto por muitas matérias primas que sofrem constantes transformações durante a aplicação e cada uma delas possui funções particulares para um bom funcionamento. Dentre suas propriedades, é importante ressaltar sua resistência contra corrosão por gusa e escória para oferecer fechamento e abertura do furo de forma contínua, garantindo vazamento estável dos líquidos gerados dentro do alto-forno.

O processo siderúrgico é um assíduo consumidor de refratários. Estima-se que cerca de 70% de sua produção é designada para a indústria siderúrgica (BRASIL, 2020, p. 94). Em 2008 o Brasil alcançou o consumo total de produtos refratários próximo a 500 mil toneladas. Entretanto, um grande problema consiste na reciclagem após uso destes materiais. Cerca de 30% do consumo total de refratários são transformadas em sucata, sendo os tijolos aplicados em carros torpedos (equipamento que transporta o gusa para a aciaria) um exemplo que é presente neste percentual. Historicamente, os refratários após uso foram dispostos no meio ambiente como resíduos industriais. Entretanto isso vem mudando, tendo em vista que muitas corporações têm valorizado a reciclagem como possibilidade de uso nas composições de seus produtos (LEAL, 2020).

Diante de aspectos ambientais, aumento dos preços de matérias primas virgens, assim como escassez de muitas delas, além de altos custos para disposição de resíduos em aterros e regulamentações mais severas, a reciclagem de refratários tem sido foco de atenção atualmente. Olhando para os benefícios, a reciclagem pode gerar oportunidades de redução de custos e das quantidades dispostas em aterros, atendimento às normas de

qualidade e legislações, diminuir a emissão de gases poluentes contabilizados no produto, bem como de tornar uma empresa ambientalmente correta (LEAL, 2020).

Refletindo sobre o contexto e fatores supracitados, é preciso promover abordagens a respeito de como essa reciclagem deve ser realizada considerando como premissa o desempenho do refratário. Um engenheiro químico possui uma ampla função no mercado de trabalho e sua atuação no desenvolvimento de refratários pode ser de muita importância ao que tange às transformações físico-químicas desses materiais, otimização de matérias primas, assim como a previsão quanto ao comportamento do material através de ensaios laboratoriais.

Embora seja um produto que exige ajustes, pesquisas e desenvolvimentos constantes diante da variabilidade operacional dos altos-fornos, os estudos acerca da massa de tamponamento e incorporação de materiais recuperados são muito restritos às empresas diante da complexidade e competitividade entre os fabricantes. Por consequência, se torna mais difícil encontrar na literatura conteúdos mais profundos e abrangentes (RIBEIRO, 2010). Isso consiste em uma grande oportunidade para desenvolver trabalhos que envolvam propriedades físicas e principalmente químicas da massa de tamponamento considerando fatores de importância durante a utilização.

Dentre esses fatores, o desgaste de materiais refratários vem sendo objeto de vários estudos ao longo dos anos diante de fenômenos complexos em condições extremas de uso. As simulações termodinâmicas têm ganhado destaque para avaliar o desempenho desses materiais. Na literatura é visto que as informações provenientes destas análises podem de fato auxiliar na compreensão das etapas e reações presentes durante o processo de corrosão e desgaste de refratários. Além de cálculos termodinâmicos, fatores cinéticos e ensaios em laboratório, é preciso considerar também as características particulares de cada material como a porosidade e a função dos multicomponentes incorporados no refratário (LUZ *et al.*, 2011).

Portanto, o presente trabalho busca avaliar a adição de 15% de reciclado de carro torpedo em massa de tamponamento através de ensaios físicos laboratoriais de resistência mecânica e a corrosão por escória, porosidade, além de simulações termodinâmicas como forma de prever o seu comportamento e os impactos dessa reciclagem no produto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O alto-forno

O alto-forno é um reator térmico e dentro dele ocorrem diversas reações de redução em diferentes temperaturas e zonas. O equipamento é alimentado pelo topo com minério de ferro, carvão vegetal, pelotas, sínter e fundentes para obtenção do ferro gusa líquido.

O gusa é constituído majoritariamente por ferro (em torno de 94%) e carbono sob forma de cementita (Fe_3C , cerca de 4%). Durante este processo de redução a escória também é formada, sendo composta por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), fundentes (CaO e MgO) e pelas cinzas do coque ou carvão vegetal (RIBEIRO, 2010).

Para evitar o acúmulo do material “gusa” produzido dentro do forno, realiza-se a drenagem do líquido através da abertura do furo que contém massa já sinterizada. A Figura 1 mostra as etapas do processo interno no Alto Forno, em que 1 representa o vazamento de gusa no início da corrida, 2 sendo o momento em que a escória também começa a ser vazada e 3 onde há o término do vazamento dos dois líquidos dando início ao sopro de gás interno. Este momento encerra a corrida e o furo deve ser imediatamente tamponado. Uma nova massa é injetada no furo até provocar acúmulo no interior do forno para dar forma ao cogumelo (LELIS *et al.*, 2018).

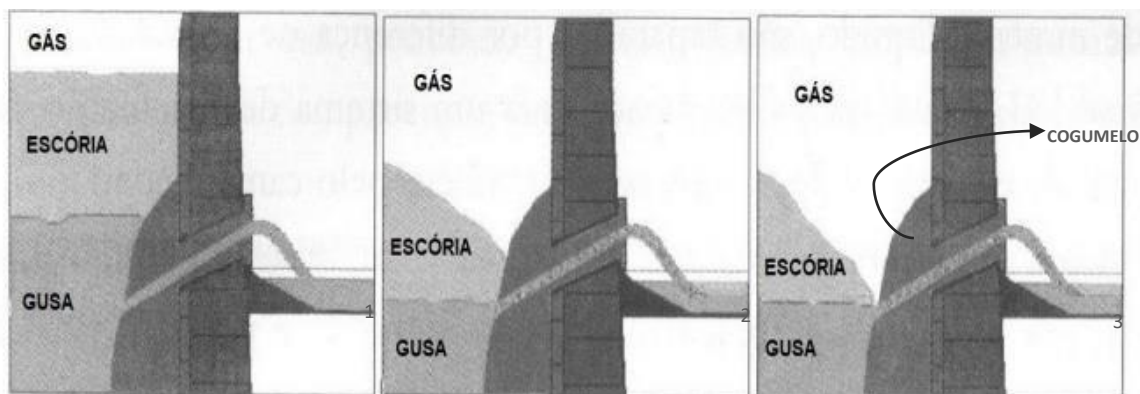


Figura 1 - Etapas do processo de vazamento do gusa e escória do Alto Forno. Fonte: Adaptado de Lelis *et al.* (2018, p. 45).

2.2. A massa de tamponamento e sua composição

A massa de tamponamento deve ser desenhada para tamponar o furo de gusa e oferecer fácil perfuração quando necessário, proporcionar um vazamento estável dos

líquidos e proteger o cadinho para prolongar o tempo de vida do alto forno. As matérias primas incorporadas possuem papel fundamental para obter esse desempenho e cada uma

Figura 9 - Etapas do processo de vazamento do gusa e escória do Alto Forno. Fonte: Adaptado de Lelis *et al.*

(2018, p. 45). delas possui funções particulares para atender a aplicação de forma segura e eficaz.

O carbetto de silício possui a função de melhorar a resistência à corrosão. As reações do carbetto de silício iniciam em torno de 800 °C, formando uma camada densa de sílica (SiO₂) que reduz os poros impedindo a penetração de escória (RIBEIRO, 2010).

O nitreto de ferro silício é um componente de extrema importância na massa, devido à sua alta refratariedade e resistência à corrosão por escória (RIBEIRO, 2010). Devido às suas ligações covalentes e por proporcionar uma microestrutura reforçada, ele impede a molhabilidade da massa pela escória, o que diminui sua taxa de desgaste. Há duas estruturas cristalinas polimórficas possíveis: α -Si₃N₄ (grãos esferoidais) e β -Si₃N₄ (grãos alongados). Devido a essas formas, essa matéria prima confere também outras ótimas propriedades à massa de tamponamento, como elevada resistência mecânica em temperaturas altas, pequena taxa de expansão térmica e alta condutividade térmica. Além disso, a presença de grãos alongados contribui para reduzir fraturas (BASTOS, 2007).

A alumina é um agregado de base responsável por melhorar as propriedades mecânicas. Além disso, ela é capaz de aumentar a resistência ao ataque por escória e melhora a estabilidade volumétrica da massa. Já a adição de sílica pode contribuir com bons comprimentos do furo de corrida do gusa e escória pois facilita a adesão da massa nova sobre a antiga (RIBEIRO, 2010).

A argila facilita a injeção da massa no furo pois fornece boa plasticidade, além de agir como ligante cerâmico induzindo a sinterização. Outro ponto importante é que ela também ajuda na formação e proteção do cogumelo dentro do forno. Todavia, é uma matéria prima que deve ser adicionada com cautela pois pode causar contração da massa em altas temperaturas diante da perda de umidade, sendo necessário adicionar compostos que promovem expansão da massa como o agalmatolito e a cianita. O agalmatolito inicia o processo de expansão em torno de 800 °C, já a cianita em temperatura acima de 1200 °C (RIBEIRO, 2010).

O negro de fumo fornece fácil injetabilidade da massa e permite que trincas mais estreitas do furo sejam vedadas. A estrutura, o tamanho e a superfície das partículas, bem como o grau de aglomeração das mesmas são responsáveis por esse comportamento. Além disso, ele interfere na quantidade de ligante utilizada na massa para atingir a pressão de extrusão ideal visto que, quanto maior a sua aglomeração maior será a absorção de ligante já que mais espaços vazios ficam disponíveis para serem ocupados. A quantidade de ligante em excesso pode comprometer a densidade e porosidade da massa, bem como a resistência à corrosão por escória. A adição de pós ultrafinos de carbono também reduz a demanda de ligante na massa (RIBEIRO, 2010).

A adição de ligante pode ser por meio de piche (alcatrão), resina, ligantes sintéticos ou óleos especiais. Esses materiais possuem um teor de carbono residual que está intimamente relacionado com a viscosidade. Quanto maior o seu valor possivelmente maior será a sua demanda na massa pois a espessura do filme aumenta dificultando a molhabilidade. Vale lembrar que o piche na forma sólida também é adicionado a massa, porém com a finalidade de reduzir a porosidade do material e assim dificultar a infiltração de escória (RIBEIRO, 2010).

É válido ressaltar que, em resumo, todas as fontes de carbono incorporadas no refratário possuem como função principal aumentar a vida útil do material devido a uma baixa molhabilidade por óxidos fundidos (Luz *et al.*, 2011) e os pós-metálicos (alumínio, silício e ferro silício) preservam esse carbono na massa sendo que cada um deles atua em diferentes faixas de temperatura (RIBEIRO, 2010).

2.3. Resistência mecânica e porosidade

A resistência mecânica e porosidade são propriedades físicas que devem ser consideradas para avaliar o refratário. A porosidade aparente (ou aberta) do material indica a tendência de resistir à penetração de líquidos, pois quanto maior o valor mais facilitada é essa infiltração. Já o ensaio de resistência à compressão é realizado para avaliar o grau de sinterização do material, sendo que valores maiores podem ser resultado da combinação da quantidade, tipo e reatividade dos materiais finos. Além disso, esses parâmetros são úteis para controle de qualidade (RIBEIRO, 2010).

2.4. Corrosão de materiais refratários e a influência da escória

A corrosão de materiais refratários ocorre em alta temperatura devido às condições extremas de uso. Os ensaios realizados em laboratório são uma forma preliminar de avaliar o desempenho da massa, porém não mostram a realidade em sua totalidade diante da complexidade do sistema (LUZ *et al.*, 2011).

Nesses estudos e experimentos é importante considerar as características particulares de cada material, como a porosidade e a função de cada componente que integra o sistema. Além disso, também é preciso analisar a influência da viscosidade da fase líquida (RIBEIRO, 2010).

Há vários mecanismos e reações que podem provocar desgaste do material refratário, mas o enfoque deste trabalho será apenas no mecanismo de dissolução. Esse processo ocorre quando uma das fases considerada na corrosão é líquida, possibilitando a precipitação de componentes por meio de reações de óxido-redução ou por reações complexas que geram como produto novas fases. O principal responsável pelo avanço da dissolução é o gradiente do potencial químico que, basicamente, é a diferença entre a composição química do sólido e do líquido. Fases com diferentes naturezas químicas tendem a reagir com maior facilidade em alta temperatura. Com isso, uma forma de limitar a propagação da dissolução consiste na compatibilidade das composições químicas do refratário e do líquido (RIBEIRO, 2010).

Considerando a escória líquida presente em Altos Fornos, há forte presença de sílica em sua composição, cuja sua principal estrutura é o silicato tetraédrico (SiO_4^{4-}) conforme mostra a Figura 2. Em ambas as estruturas representadas evidencia-se que os vértices dos tetraedros continuam interligados, entretanto a sílica fundida apresenta forma mais distorcida (ASTH, 2011).

A adição de CaO ou MgO gera uma diminuição na viscosidade da escória, tornando-a mais fluida. Isso porque ocorrem ligações entre os átomos de oxigênio dos óxidos com os silicatos que rompem a longa cadeia de tetraedros. Dessa forma, o cálcio (Ca) e magnésio (Mg) se tornam cátions livres situados nos vazios da cadeia rompida como mostra a Figura 3. Para o refratário isso é muito prejudicial pois aumenta a possibilidade de infiltração e maior desgaste do material. Já a sílica (SiO_2) é um tipo de óxido receptor de íon O^{2-} . Ela se torna parte da cadeia por não ser capaz de romper a cadeia de silicato e isso gera um aumento na viscosidade da escória (ASTH, 2011).

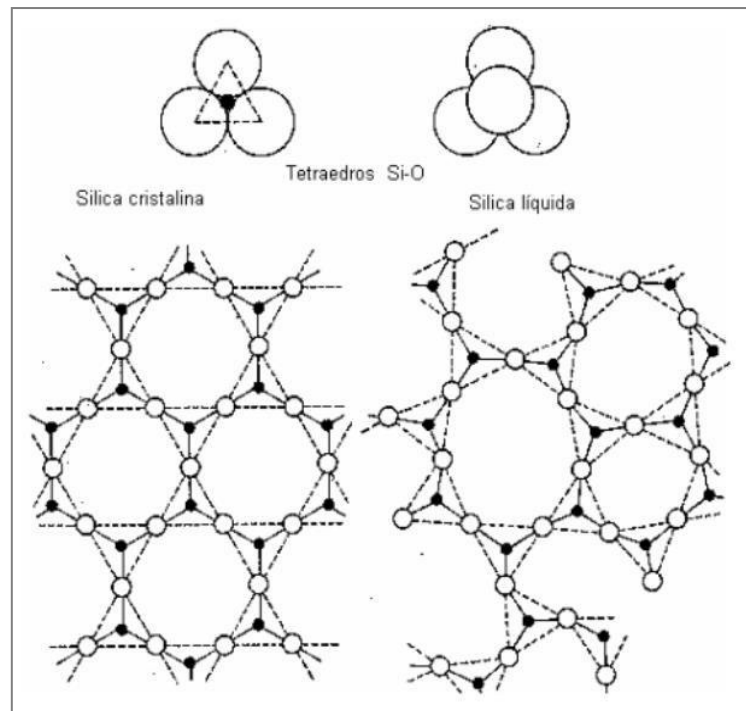


Figura 2 - Estrutura polimerizada da sílica (no estado cristalino e fundido), sendo que os círculos pretos centrais dos tetraedros representam os átomos de silício e os brancos o oxigênio.

Fonte: Adaptado de Asth (2011, p. 20).

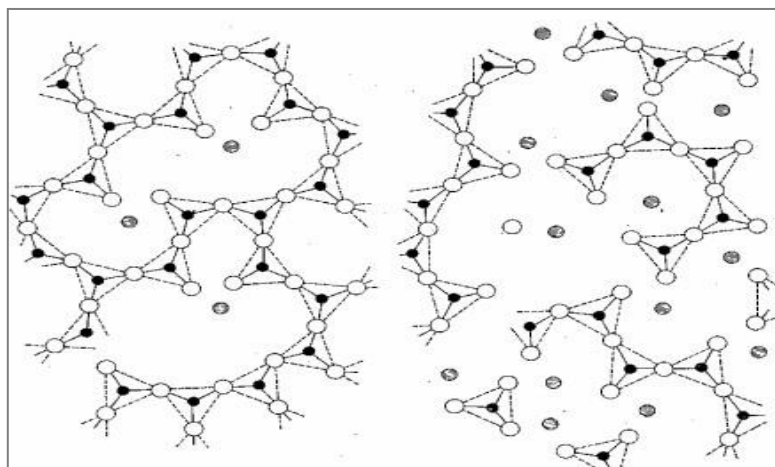


Figura 3 - Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico. Os círculos cinza entre as estruturas rompidas representam íons Ca^{2+} .

Fonte: Adaptado de Asth (2011, p. 20).

2.5. Simulação termodinâmica para previsão do comportamento de desgaste

Muitos estudos já evidenciam a possibilidade de compreender de forma mais profunda os mecanismos de reação, evolução de fases, dissolução e corrosão do refratário em alta temperatura através de cálculos termodinâmicos ou diagramas de equilíbrio. O FactSage é um software importante para performar cálculos termoquímicos (Bastos, 2007). Ele serve de ferramenta para prever o comportamento de refratários quando submetidos a condições extremas de uso (LUZ *et al.*, 2011).

O software se baseia na minimização da energia livre como parâmetro para considerar o sistema estável, em que toda a entalpia presente esteja se tornando indisponível. A estabilidade (equilíbrio) e sua tendência a reagir ou não a pressão constante pode ser calculada pela energia livre de Gibbs, ΔG , que é definida a partir de sua entalpia e consiste na energia máxima que pode ser convertida em trabalho (LEANDRO, 2013).

A equação (1) considera a energia útil do sistema depois de subtraída a quantidade $T\Delta S$ da Entalpia ΔH . Basicamente, a variação da entalpia (ΔH) consiste na quantidade de energia liberada ou absorvida pelas moléculas e a entropia (ΔS) refere-se ao grau de desordem do sistema. Se ΔG for igual a zero o sistema está em equilíbrio, ou seja, a energia máxima capaz de ser retirada da entalpia do sistema para ser convertida em trabalho será nula. Com isso, nenhuma transformação do tipo física ou química tende a ocorrer de forma espontânea pois não há energia livre presente no sistema que possa desencadear tais processos. Dessa forma, há a estabilização do sistema (CORREIA ; GUIMARÃES, 2020).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Um estudo feito por Luz e Pandolfelli (2011) buscou avaliar concretos refratários em contato com escória, enfatizando mecanismos de corrosão e formação de fases através de um modelo termodinâmico que considera a variação da composição líquida durante interação com a fase sólida do refratário a 1550 °C e 1 atm. A interação da escória com o refratário foi realizada com o FactSage e, o trabalho defende que as simulações de equilíbrio indicam as tendências de corrosão que complementam a avaliação experimental e reduz testes futuros.

Ao realizar a primeira interação tendo como base 100 g de refratário e 100 g de escória imputados no software (ambos com composição conhecida), uma parte da composição do refratário irá para a escória através da dissolução e precipitação de novas fases. Para Luz e Pandolfelli (2011) a precipitação promove uma taxa de velocidade de reação maior do que a taxa de remoção dos compostos. Isso resulta na formação de uma camada desta nova fase na interface sólido líquido. Esse processo pode ser benéfico pois, possivelmente, essas fases formadas tendem a formar uma camada que protege o refratário contra a penetração do líquido impedindo a continuação da corrosão.

Após a primeira etapa de reação, a escória líquida resultante (S_1) foi colocada em contato novamente com as mesmas 100 g do refratário original e mais um cálculo termodinâmico foi feito. Esse procedimento foi repetido até alcançar a condição de equilíbrio, em que as quantidades das fases sólidas do concreto termicamente tratado a 1550 °C fossem novamente apontadas. Neste caso, a escória reage com o refratário até sua composição saturar, indicando que o material refratário não deve mais ser quimicamente atacado pela escória, como mostrado na Figura 4 (LUZ E

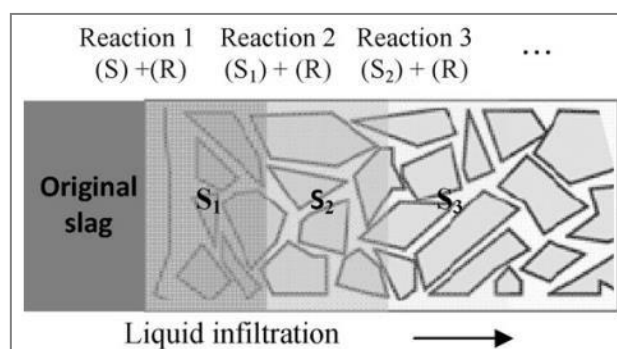


Figura 4 - Esquema do fluxo de reação entre o refratário (R, de composição fixa) e escória (S, S_1 , S_2 , considerando as transformações de sua composição).

Fonte: Adaptado de Luz e Pandolfelli (2011, p. 11)

PANDOLFELLI, 2011).

Compostos que apresentam sílica tendem a formar maior quantidade de líquido devido a dissolução de fases contendo sílica. Quanto maior a quantidade de líquido formado após interação entre escória e refratário, mais fácil será a penetração dele no refratário. Todavia, a quantidade de sílica pode também ser capaz de provocar um aumento da viscosidade do líquido resultante e, conseqüentemente, reduzir a penetração no refratário (LUZ E PANDOLFELLI, 2011).

Depois do contato inicial escória-líquido, toda a alumina do refratário acaba sendo dissolvida no líquido. No entanto, como a escória infiltra no refratário, o corundum deve

estar presente devido à saturação da escória e não há mais dissolução dessa fase esperada de ocorrer. Em seguida, a quantidade dessa fase sólida aumenta até a quantidade do refratário original. Quanto mais cedo for identificada a presença de corundum mais resistente à corrosão o refratário tende a ser (LUZ E PANDOLFELLI, 2011).

Nesses estudos, pode-se dizer que existem duas barreiras a serem superadas: a termodinâmica (possível quimicamente) e a cinética, relacionada à velocidade das reações e o tempo em que elas ocorrem. A simulação dá enfoque a barreira termodinâmica, trazendo de forma muito sutil o fator tempo. Além disso, alguns outros fatores importantes com relação ao refratário não podem ser avaliados pela simulação como a porosidade, permeabilidade, tamanho das partículas da matriz e estrutura dos agregados. Mas ainda assim, é uma ferramenta de extrema utilidade pois permite a realização de diversos cálculos termoquímicos que podem ser aplicados na área de materiais, metalurgia, engenharia química, química inorgânica, entre outras. Há perspectivas de que esses estudos sejam cada vez mais incorporados nas áreas empresariais e acadêmicas (LUZ E PANDOLFELLI, 2011).

2.6. Pegada de carbono

Com o crescimento massivo da população e da tecnologia, a ecologia industrial se faz necessária. Nas corporações, a pegada de carbono consiste na soma das emissões diretas e indiretas de CO₂ de um determinado produto ou processo. Esse termo é cada vez mais presente nas companhias e em debates sobre alterações climáticas (MORINI, 2019).

A contribuição da pegada de carbono de materiais refratários é relativamente baixa. Contudo, os consumidores têm exigido não só produtos que promovam maior segurança operacional como também gerem o menor impacto ambiental possível. As matérias primas empregadas na produção de refratários são determinantes para pegada de carbono, tendo em vista que são responsáveis por um percentual entre 60 e 90% das emissões (MORAES; NOGUEIRA ; SILVEIRA, 2022). A adição de reciclados ao refratário é uma forma de reduzir esse valor e a diminuição das emissões pode se tornar expressiva considerando um consumo mensal ou até mesmo anual.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparo das massas e ensaios físicos

As massas foram pesadas em laboratório, sendo uma original (referência) e outra contendo 15% de reciclado de tijolos de carro torpedo.

Quanto ao preparo das misturas, o misturador é aquecido a temperatura próxima de 50 °C para iniciar o processo. O piche líquido é adicionado até a massa ficar plástica e atingir a faixa de extrusão especificada. O ensaio de extrusão foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 9881:2012. O tempo de batida para cada mistura é em média de 35 a 38 minutos.

As amostras foram prensadas para resistência mecânica em formato 40 x 40 x 160 mm na pressão de 90 kgf/cm³, de acordo com norma ABNT NBR 10957:2010. Já as amostras de corrosão foram moldadas em formato tetraédrico conforme normas NBR 10957 / NBR 8382. Todas as amostras foram curadas a 200 °C por 12 horas em estufa para liberação de voláteis.

As peças utilizadas em ensaios para a verificação da resistência mecânica foram queimadas a 800 °C e 1350 °C em triplicata. Já as peças que foram utilizadas nos ensaios de corrosão foram queimadas a 400 °C no intuito de promover maior resistência ao corpo de prova antes da realização do ensaio.

Para ensaio de resistência mecânica à compressão utilizou-se a norma ABNT NBR 11222:2010. Já o ensaio de porosidade aparente utilizou-se a norma ABNT NBR 16661:2017.

O ensaio de corrosão é realizado de acordo com procedimento interno através do método dinâmico. As amostras são medidas considerando a altura, medindo a posição 20, 40 e 60 mm (conforme figura abaixo) antes do ensaio.

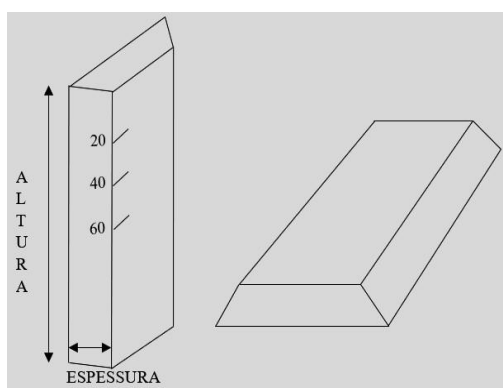


Figura 5 - Desenho do corpo de prova e medição da espessura inicial considerando os três pontos demarcados 20, 40 e 60 mm

Fonte: os autores, (2023).

As amostras são colocadas em um cadinho contendo 8 peças juntas. O cadinho é vedado com grãos de chamote e massa de socar. A Figura 6 mostra a montagem do cadinho e o mesmo já no forno rotativo.

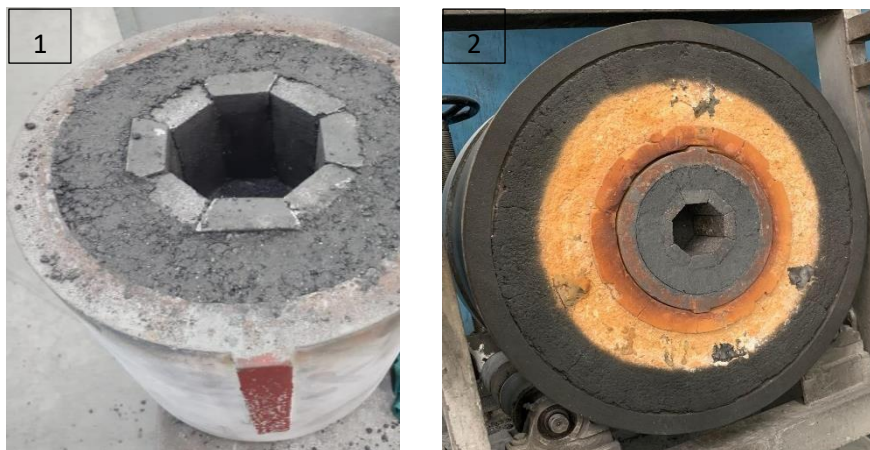


Figura 6 - Cadinho montado com as amostras (1) e acoplado ao forno rotativo (2) para prosseguimento do ensaio

Fonte: os autores ,(2023).

O aquecimento é realizado através de um maçarico contendo mistura de gás natural e oxigênio até atingir temperatura de 1500 °C (Figura 7). Ao estabilizar a temperatura, é adicionado escória (70% da composição) e gusa (30%) no centro do conjunto. Iniciou-se a rotação do forno com 13 rpm e aumentou-se gradativamente para 33 rpm. Após fundir a mistura de gusa e escória conta-se 1 hora de ciclo. Em seguida, o maçarico é desligado, a rotação é interrompida, abaixa-se o forno através da manivela para remover completamente o material fundido. Repete-se o mesmo procedimento para o segundo ciclo, renovando a composição do líquido.

Após resfriamento, as amostras são partidas ao meio para medição. As duas metades obtidas de cada amostra são medidas nas mesmas marcações iniciais considerando o início do desgaste como ponto final de medição. Com a medida inicial e a média das medições após o ensaio, calculou-se a taxa de desgaste da composição.



Figura 7 - Ensaio de corrosão em andamento com auxílio de maçarico para aquecimento

Fonte: as autores ,(2023).

3.2. Simulação termodinâmica

Para dar início às simulações no software (versão 8.0), foi necessário obter uma análise química teórica das composições original (referência) e da massa com 15% de reciclado. Em resumo, todas as matérias primas incorporadas a massa são calculadas quanto à sua composição química e o percentual de cada uma delas na formulação.

As simulações foram realizadas no módulo “Equilib”, em que é obtido a quantidade dos compostos após reação total ou parcial atingindo o equilíbrio. Os resultados obtidos correspondem ao valor mínimo da energia de Gibbs, levando em consideração o balanço de massa dos componentes inseridos para reação.

Para realizar a simulação foram definidos como parâmetros a temperatura de 1500 °C e 1 atm sendo a pressão do sistema. Selecionou-se como base de dados “Fact PS” (substâncias puras) e “FToxid” (óxidos puros e soluções de óxidos nas formas sólidas e líquidas).

Apenas “gases e sólidos puros na condição ideal” foram selecionados em “Compound Species”. No campo de Solution phases selecionou-se: Select e em seguida Select All Solutions para que sejam notificadas todas as fases possíveis de serem formadas nas condições especificadas.

Antes de qualquer interação entre compostos diferentes é necessário realizar de forma isolada a simulação do material em estudo para identificar as suas fases. Essa composição inicial do refratário será, posteriormente, a referência para o término das reações com a escória.

Para isso, adicionou-se a quantidade (considerando 100 gramas no total) de cada composto do refratário obtida por análise teórica. Esses valores não foram alterados durante toda a simulação.

Para conhecimento da composição inicial do refratário, todos os parâmetros supracitados foram inseridos e o fator <A> neste momento equivale a 1. As informações trazidas pelo software que serão importantes para este estudo são as fases formadas e suas quantidades.

Anotou-se em uma tabela cada uma das fases e seus respectivos percentuais obtidos na simulação. Com posse dos dados da composição inicial do refratário, inseriu-se a escória para interação. A composição escolhida foi uma referência de escória padrão de Alto-Forno, sendo seus valores computados no fator .

Agora, <A> equivale a 0.5 nos cálculos e a 0.5 considerando a proporção 50% em peso de cada uma delas. Definiu-se desta forma para manter um padrão fixado e visando que a área de contato entre o líquido e o sólido seja sempre a mesma na interface.

Ao obter a nova composição da escória e do refratário, anotou-se em uma tabela. Em seguida, os dados do refratário no fator <A> foram mantidos constantes e adicionou-se os novos valores dos óxidos que compõem a escória após a primeira interação. Todas as interações realizadas consistem na nova composição da escória com uma nova camada original do refratário.

Os dados iniciais do refratário (com <A> equivalente a 1) dividido por 2 é a referência para término das reações, considerando que o seu equilíbrio termodinâmico foi atingido.

No módulo “Viscosity” é possível determinar de forma aproximada a viscosidade da escória no decorrer das interações. Selecionou-se a base de dados referente a Melts, que simula a viscosidade de líquidos acima da temperatura *liquidus* (onde há estabilidade da fase líquida). Inseriu-se o percentual arredondado dos óxidos presentes no líquido em cada interação para obter a viscosidade aproximada da escória em Pa.s. Nas duas composições em estudo o procedimento supracitado foi realizado.

3.3. Comparativo de emissão de CO₂

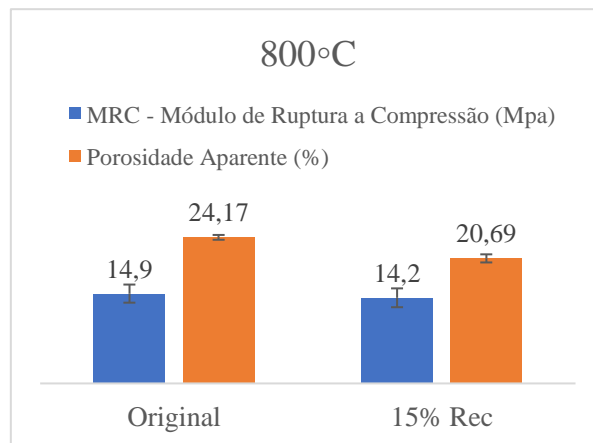
Através de uma calculadora com dados de emissão de CO₂ de cada matéria prima por kg, efetuou-se o cálculo da formulação original e com reciclado. Em seguida, realizou-se um comparativo de redução da pegada de carbono considerando uma produção mensal de 400 toneladas de massa de tamponamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio físicos a 800 °C

A Figura 8 exibe os resultados obtidos dos ensaios com as amostras queimadas a 800 °C. A massa contendo 15% de reciclado se apresentou porosidade reduzida em comparação à referência. Isso pode ser positivo, tendo em vista que o material tende a ser resistente contra a penetração de líquidos de acordo com Ribeiro (2010). Além disso, as

propriedades se mostraram valores da que indicam boa (ligações fortes material.



mecânicas da massa próximas aos composição original sinterização na matriz) do

Figura 8 - Resultados físicos de resistência mecânica a compressão e porosidade aparentes da massa original e com 15% de reciclado de tijolos para carros torpedos (CT) a 800 °C

Fonte: os autores, (2023).

4.2. Ensaios físicos a 1350 °C

A Figura 9 exibe os resultados obtidos dos ensaios com as amostras a 1350 °C.

A resistência mecânica se deve ao efeito combinado da argila, alumina, carbetos e o nitreto de ferro silício. Este último proporciona maior resistência somente em temperaturas elevadas, como a 1350 °C. Nos resultados evidencia-se um ganho de resistência a 1350 °C em comparação a 800 °C nas duas composições, pois o nitreto de ferro silício age através da formação de fases cristalinas mais resistentes. No geral, esses componentes possuem a função de promover ligações cerâmicas a massa, que reforçam sua matriz como evidenciado por Ribeiro (2010).

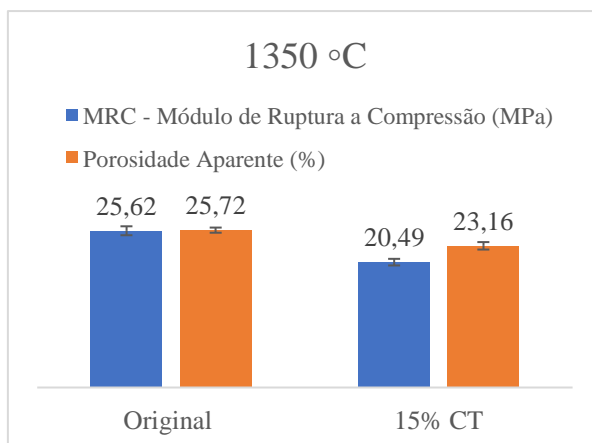


Figura 9- Resultados físicos de resistência mecânica a compressão e porosidade aparentes da massa original e com 15% de reciclado de tijolos para carros torpedos (CT) a 1350 °C

Fonte: os autores (2023)

Apesar da sutil queda de resistência mecânica à compressão mesmo com menor porosidade, nota-se que adição de reciclado não induziu a desvios altos em comparação à referência.

Buscou-se avaliar o grau de sinterização da massa com reciclado tendo como comparativo a massa original. Em resumo, a incorporação do reciclado pode ter provocado algumas pequenas alterações na massa como uma sutil queda da resistência mecânica. Entretanto, prosseguiu-se com a simulação termodinâmica e efetuou-se o seu confronto com os ensaios laboratoriais de corrosão em busca de maiores avaliações da incorporação do reciclado e acerca dos métodos de previsão de desgaste da massa.

4.3. SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

4.3.1. Simulação a 1500 °C - Massa de referência

A Figura 10 mostra os resultados obtidos da simulação a 1500 °C quanto ao número de interações, composição química da escória e sua viscosidade.

Inicialmente, a alumina na forma de mulita (Al_2SiO_5) que é presente no refratário original foi totalmente dissolvida na escória, sendo possível ver seu aumento nela até a terceira interação e a partir da interação 4 ela estabiliza de forma sutil.

À medida que o óxido de cálcio diminui sua proporção na composição da escória, a sílica (SiO_2) vai aumentando. É possível verificar um aumento gradativo da viscosidade da escória com o seguimento das interações. Possivelmente, com essa modificação na composição há maior formação de cadeias longas de silicato como discutido por Guerra (2011). O aumento na viscosidade devido à maior quantidade de sílica pode dificultar a penetração da escória no refratário assim como mencionado por Luz e Pandolfelli (2011).

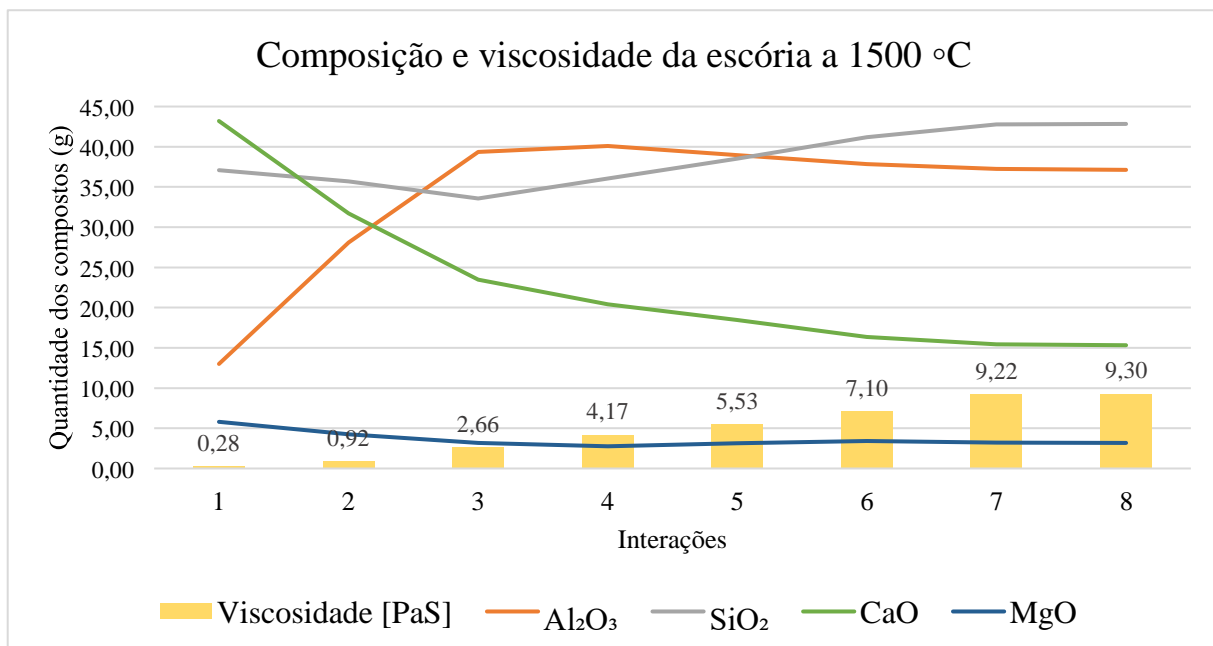


Figura 10 - Resultados da composição e viscosidade da escória após interação com a massa de tamponamento original na simulação termodinâmica a 1500 °C e 1 atm.

Fonte: os autores, (2023).

A Figura 11 mostra os resultados obtidos da simulação a 1500 °C quanto da composição química da massa de tamponamento original e quantidade de escória após interações.

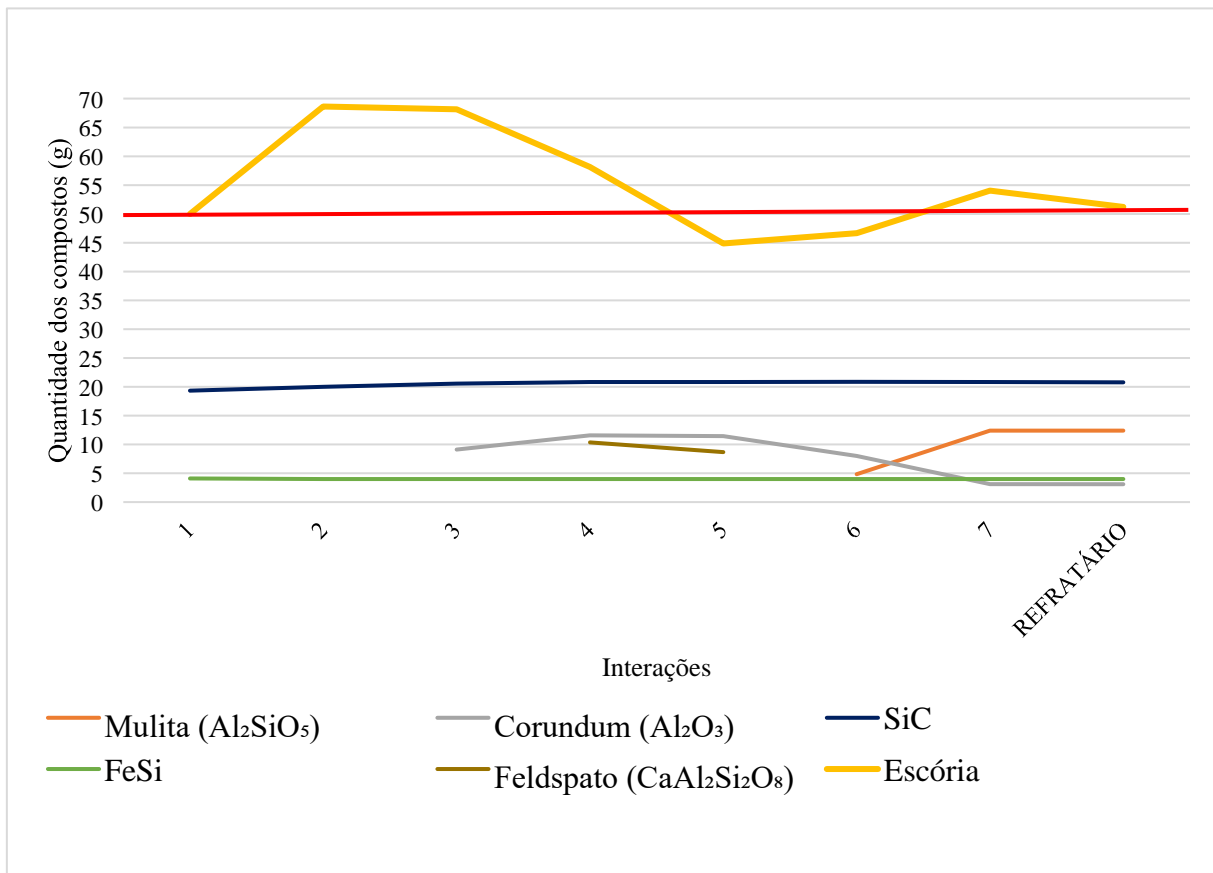


Figura 21 - Resultados da composição do refratário original e quantidade de escória após interações na simulação termodinâmica a 1500 °C e 1 atm

Fonte: os autores, (2023).

De início, verificou-se que na primeira interação a quantidade de escória na simulação aumenta em proporção maior com relação ao refratário (considerando a proporção inicial 50-50% p), devido à dissolução dos componentes presentes no refratário. Conforme mencionado por Luz *et al.* (2011) essa quantidade maior de escória pode favorecer a penetração no material.

Devido à saturação de alumina (Al₂O₃) na escória, nota-se sua precipitação na forma de corundum no refratário a partir da interação 3. Como suposto por Luz *et al.*

(2011), o corundum (Al_2O_3) deve estar presente na composição do refratário devido à dissolução total da alumina provocado pela escória.

Figura 191 - Resultados da composição do refratário original e quantidade de escória após interações na simulação termodinâmica a 1500 °C e 1 atm

Fonte: os autores, (2023).

O Feldspato ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) aparece até a 5ª interação, pois precipita no refratário devido à presença de óxido de alumínio (Al_2O_3), cálcio e silício da escória. Para Luz *et al.* (2011), as precipitações podem formar uma camada dessas novas fases na interface sólido líquido que podem proteger o refratário contra a penetração de escória. A precipitação não só do feldspato como também do corundum gera queda na proporção da escória, que pode ser verificado entre as interações 3 e 5.

Com o aparecimento da mulita na interação 6 a composição já se aproxima da original e ocorre a estabilização do refratário na sétima interação. Assim como discutido por Luz *et al.* (2011) em seu trabalho, teoricamente, isso dá fim ao processo de corrosão pois a escória satura de constituintes do refratário havendo compatibilidade química entre ambos e por fim o sistema escória-refratário atinge o equilíbrio termodinâmico. Quando essa interação atinge o equilíbrio, entende-se que a energia livre de Gibbs é nula, ou seja, não há energia livre no sistema para promover transformações físicas ou químicas no sistema.

4.3.2. Simulação a 1500 °C - Massa com 15% de reciclado

A Figura 12 aborda os resultados obtidos da simulação a 1500 °C quanto ao número de interações, composição química da escória e sua viscosidade após interação com a massa de tamponamento contendo 15% de reciclado de tijolos para carros torpedos.

A alumina na forma de mulita (Al_2SiO_5) presente no refratário é totalmente dissolvida na escória, sendo possível verificar o seu aumento até a interação 2. Em seguida, ela reduz sua proporção de forma gradativa na composição.

Também foi verificado a diminuição da proporção de óxido de cálcio presente na composição da escória e aumento da sílica (SiO_2). Entretanto, alguns comportamentos distintos foram obtidos como o maior número de interações para estabilizar (3 a mais que a simulação com o refratário original). A Figura 12 mostra que a viscosidade da massa

com reciclado fica menor que a original até estabilizar. Quando atinge o equilíbrio termodinâmico, o valor fica similar ao da interação com a massa de referência e proporção de escória retorna a 50 g.

A partir da interação 8 nota-se a redução de CaO e estabilização. A viscosidade da escória possui forte relação com a redução da presença de óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO). De acordo com Guerra (2011), quanto maior a presença desses óxidos maior será a quebra das cadeias de silicato que reduz a viscosidade. Na simulação, verificou-se a redução da proporção principalmente de CaO na escória.

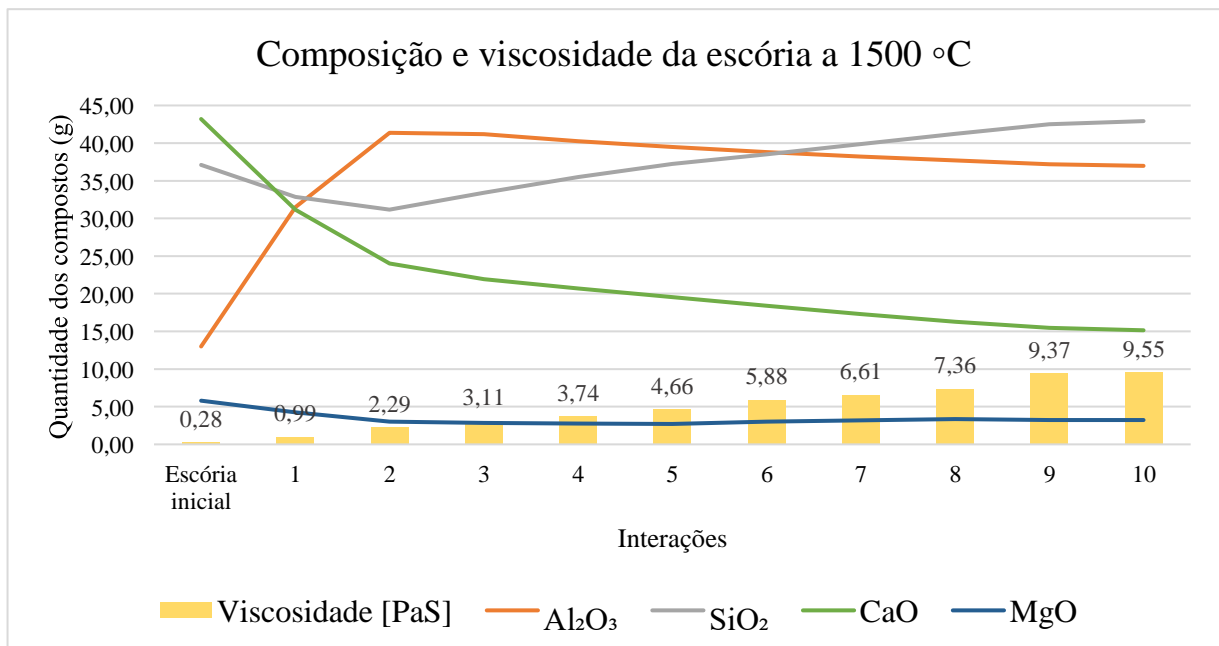


Figura 12 - Resultados da composição e viscosidade da escória após interação com a massa de tamponamento contendo 15% de reciclado de tijolos para carros torpedos na simulação termodinâmica a 1500 °C e 1 atm.

Fonte: os autores ,(2023).

Em resumo, no refratário (Figura 13) notou-se comportamento similar à massa original, apenas com algumas diferenças na interação em que ocorre precipitação e retorno das fases.

Identificou-se o corundum a partir da interação 3, igual ao refratário de referência. Conforme evidenciado na literatura por Luz *et al.* (2011), quanto mais cedo for identificada a fase na simulação a tendência de ser resistente a corrosão será maior.

O feldspato precipita em seguida, na interação 5. Já a mulita retornou a aparecer na interação 9 e toda a composição estabiliza na interação 10, indicando que a escória não é mais agressiva ao refratário.

De acordo com a simulação e correlações expostas, nessa temperatura de trabalho em pressão atmosférica é possível que o material com reciclado apresente uma taxa de desgaste superior à referência, tendo em vista um maior número de interações para estabilização. Possivelmente, o desgaste é induzido pela baixa viscosidade na interface

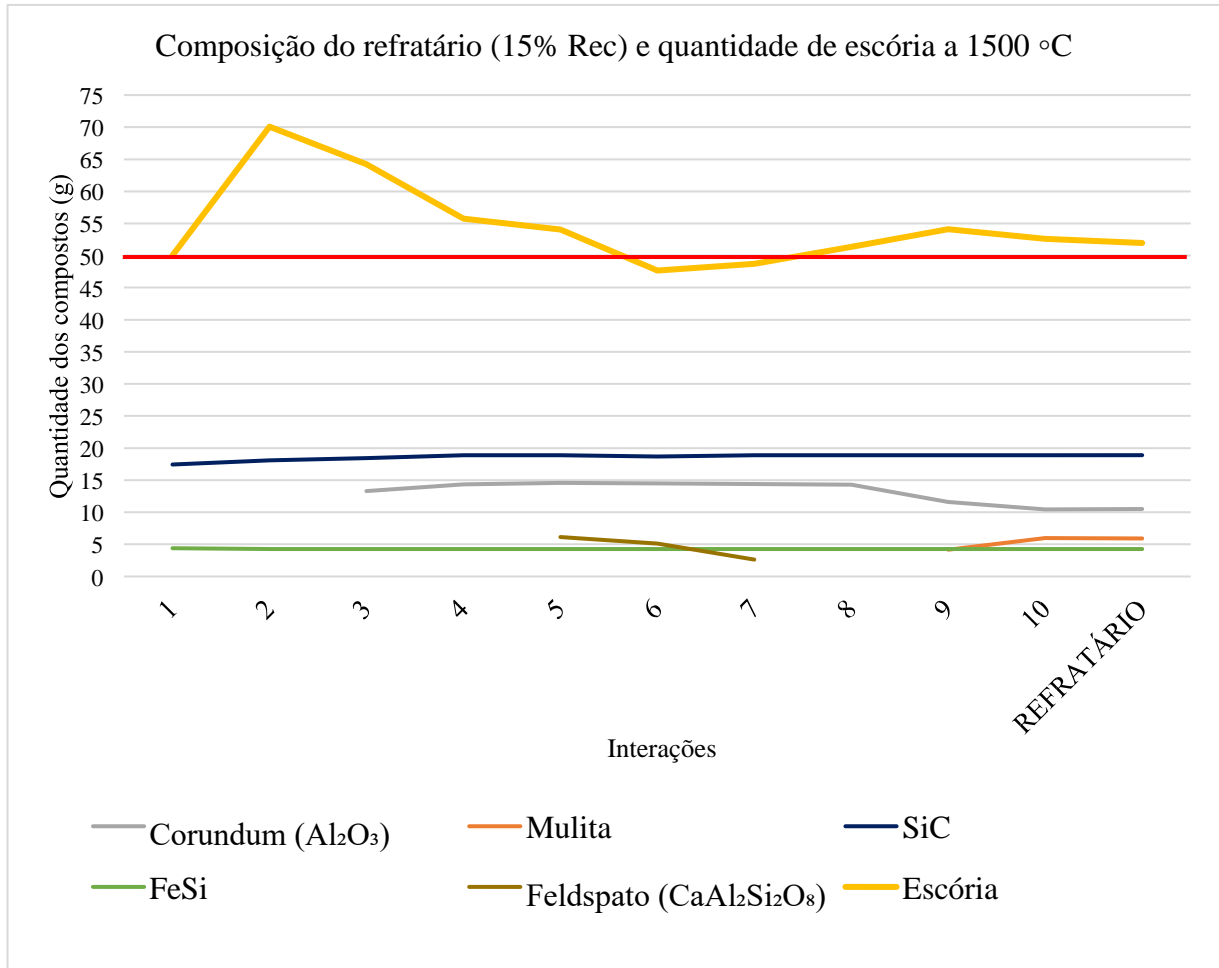


Figura 13 - Resultados da composição com 15% de reciclado de tijolos para carros torpede e quantidade de escória após interações na simulação termodinâmica a 1500 °C e 1 atm.

Fonte: os autores, (2023).

sólido-líquido até alcançar viscosidade similar à obtida em contato com o refratário original.

4.4. CORROSÃO POR ESCÓRIA

Os resultados abaixo presentes na Tabela 1 e Figura 14 são do conjunto referência e 15% de reciclado.

Tabela 1 - Resultados de corrosão por escória da massa original e com 15% de reciclado de tijolos para carros torpedo

Composição	Desgaste por escória (%)	Desgaste por escória (mm)
Original	19,05	4,28
15% de reciclado	19,59	4,53

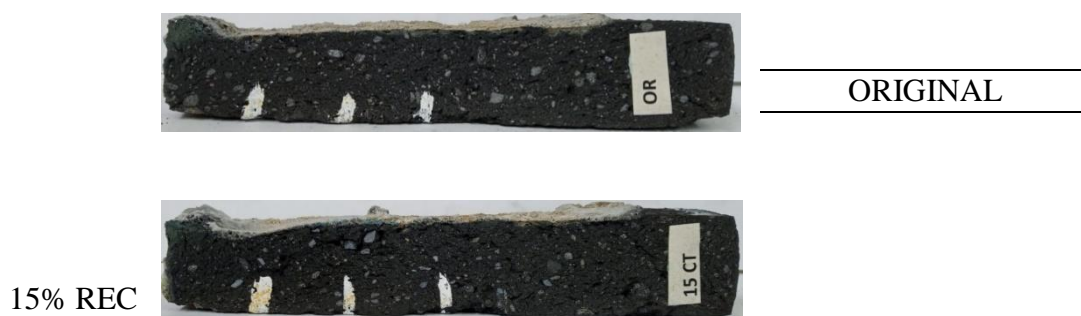


Figura 14 - Massa de tamponamento original e com 15% de reciclado de tijolos para carros torpedo após ensaio de corrosão por escória.

Fonte: os autores, (2023).

Verificou-se uma taxa de desgaste similar entre as duas composições analisadas. Apesar de um número maior de interações para atingir o equilíbrio termodinâmico e uma viscosidade reduzida na simulação em comparação a composição original, acredita-se que a corrosão apresentou valor satisfatório, não sendo um impeditivo para o uso do material reciclado em sua composição.

Considerando a suposição de que massa contendo reciclado apresentaria maior desgaste através da simulação, o resultado experimental confirma o previsto, mas não de forma acentuada.

4.5. CÁLCULO PEGADA DE CARBONO DAS COMPOSIÇÕES

De acordo com a Tabela 2, a incorporação de reciclado reduz 0,5 quilograma de emissões de CO₂ para cada quilograma de massa produzida:

Tabela 2 - Resultados de emissão de CO₂ (em kg) por kg de massa original produzida e a mesma com 15% de reciclado

Composição	Kg CO ₂ / Kg de massa
Original	3,29
15% CT	2,79

Considerando 400 toneladas de produção mensal, há uma redução de 200 toneladas de CO₂ emitidos no caso da incorporação de 15% de reciclado. Anualmente, isso pode ser muito significativo.

4.6. CONCLUSÃO

A incorporação de reciclado na massa de tamponamento envolve estudos e análises aprofundados quanto às respostas físicas e químicas ao considerar suas solicitações durante uso. Em teoria e nos ensaios laboratoriais a massa apresentou algumas pequenas alterações nas propriedades em comparação a referência.

A simulação termodinâmica mostrou que a massa com reciclado apresentaria um desgaste de corrosão por escória superior devido ao maior número de interações. Também foi possível relacionar resultados com menções da literatura como formação de fases, dissolução provocada pela escória e precipitações no refratário. A ferramenta empregada

no estudo não considera alguns fatores importantes como a cinética das reações, empacotamento, tamanho das partículas e morfologia dos grãos que compõem o material. Entretanto, os resultados obtidos através do ensaio de corrosão mostraram que é possível obter uma previsão do comportamento do material, já que uma taxa levemente superior a massa original foi observada.

Com a incorporação de 15% de reciclado ao produto, também foi apontado nos cálculos que a redução das emissões de CO₂ durante o processo fabril da massa pode ser expressiva ao projetar uma meta mensal. É de conhecimento que este é um tema muito recorrente e válido de ser estudado, tendo em vista que é cada vez mais exigido pelos consumidores de refratários e pode reduzir impactos ambientais como alterações climáticas.

Sendo assim, o uso de reciclado pode ser promissor através de maiores estudos, ajustes na composição da massa bem como acesso a ferramentas e softwares para previsão comportamental em contato com fase líquida. É válido também considerar a possibilidade de ajustes na composição da massa, mas tendo conhecimento de que a função das matérias primas necessárias no material é premissa para que as alterações realizadas não impactem de forma negativa em seu desempenho.

Os ensaios apresentados são realizados por meio de parâmetros e condições que podem se aproximar, mas ainda assim não representam a realidade dentro do alto-forno. Por isso, além dos ensaios em laboratório é ainda mais importante verificar a sua resposta em campo.

4.7. REFERÊNCIAS

ASTH, H. G. *Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela da V&M do Brasil. 2011*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-8TRLRG>. Acesso em 15 ago. 2022.

BASTOS, S. C. L. P. *Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício e avaliação de sua aplicação como matéria-prima para massa de tamponamento*. Dissertação de

Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007. Disponível em:
<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/MAPO-7RCJHX>. Acesso em: 22 jun. 2022.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. *Anuário estatístico: Setor de Transformação de Não Metálicos*, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 2020 – Brasília: SGM, 2020. 101 p. Disponível em:
<https://www.gov.br/mme/ptbr/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuarioestatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/anuarioestatistico-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos-2020-ano-base-2019.pdf>. Acesso em 16 dez. 2022.

CORREIA, J. J.; GUIMARÃES, G. F. Definição de energia livre de Gibbs em fontes didáticas. *Caderno de Física da UEFS*, v.18, n.02, [s. l.], p. 2502.1-25, 2020.

Disponível em:

http://dfisweb.uefs.br/caderno/vol18n2/S5Artigo02_Jornandes_Fontes_Didaticas.pdf.
Acesso em: 15 ago. 2022.

INSTITUTO Aço Brasil. *Pocket Yearbook: A Siderurgia em Números 2021*. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em:

https://acobrasil.org.br/site/wpcontent/uploads/2021/06/Mini_anuario_2021_AcoBrasil-1.pdf. Acesso em: 10 jun. 2022.

LEAL, J. F. C. *Avaliação dos efeitos da adição de agregados reciclados de Al_2O_3 -SiC-C e Al_2O_3 -ZrO₂-C em concretos refratários*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/51382>. Acesso em: 8 jun. 2022.

LEANDRO, C. A. S. *Termodinâmica Aplicada à Metalurgia - Teoria e Prática*. 1. ed. São Paulo: Érica, 2013. E-book disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520445/>. Acesso em: 15 ago. 2022.

LELIS, M. A.; FILHO, V. P. A.; FERREIRA, K. C. *Estudo das variáveis do furo de corrida de um alto-forno*. In: 48º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas, São Paulo, p. 156-162, 2018. DOI 10.5151/2594-357X-31507. Disponível em: <https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/estudo-das-variveis-do-furo-de-corrida-deum-alto-forno>. Acesso em: 13 jul. 2022.

LUZ, A. P.; MARTINEZ, A. G. T.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag. *Ceramics International*, v. 37, n.4 p. 1191-1201, 2011. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.043>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884211000125?via%3Dihub>. Acesso em: 8 jun. 2022.

LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários. *Cerâmica*, ed. 57, p. 294-304, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/KSkgFWLZbWfhbHF7Nr35mVy/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 8 jun. 2022.

MORAES, M. N.; NOGUEIRA, G. G. R.; SILVEIRA, F. T. Desafios técnicos no processamento de reciclados. In: *42nd Congress ALAFAR, 2022*. Disponível em: https://alafar2022.org/wp-content/uploads/2022/11/5.-THECNICAL-CHALLENGESIN-THE-PROCESSING-OF-RECYCLED-MATERIALS_M.-N.-MORAES_RHI-MAGNESITA.pdf. Acesso em: 7 dez. 2022.

MORINI, A. A. *Pré-avaliação da energia incorporada e da pegada de carbono como requisitos para seleção de materiais nas fases iniciais do desenvolvimento de produto*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/214690>. Acesso em: 6 dez. 2022.

RIBEIRO, A. S. *Análise Sistêmica das massas de tamponamento para altos-fornos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/808?show=full>. Acesso em: 8 jun. 2022.

SOUSA, E.F. Reações presentes no processo. In: SOUSA, Emanuel Ferreira e. *Eficiência energética e redução da emissão de poluentes na indústria siderúrgica*. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, [S. l.], 2017. Disponível em: https://www.ufjf.br/mecanica/files/2016/07/UFJF_2017_-TCC_Emanuel-Ferreira-eSouza.pdf. Acesso em: 14 jun. 2022.