

REVISTA

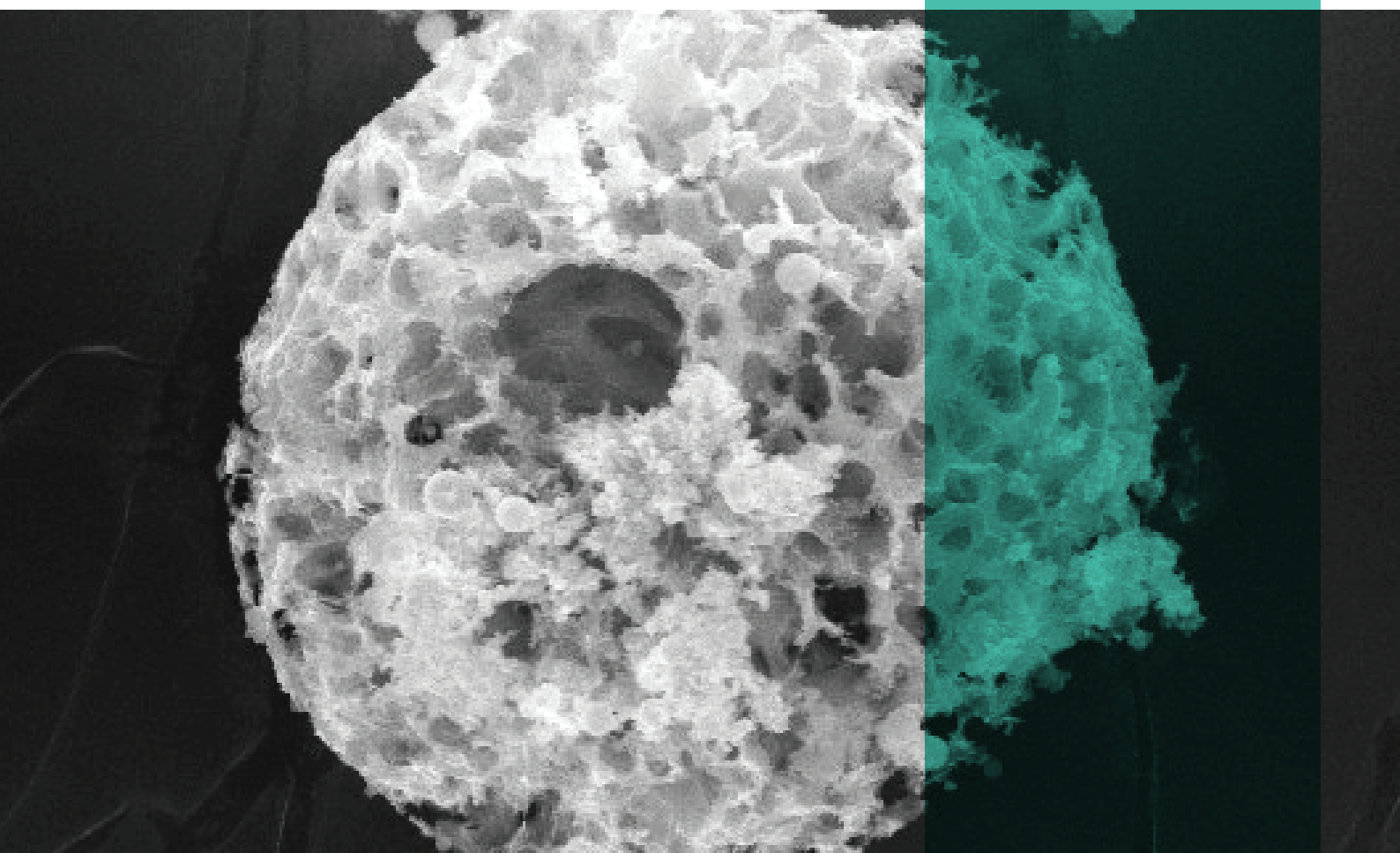
IPT

Tecnologia
e inovação

04

ipt
INSTITUTO DE
PESQUISAS
TECNOLÓGICAS

Abril/2017



TERRAS-RARAS

Ligas magnéticas de alta potência para motores elétricos e geradores eólicos

NANOCARREADORES

Avançam estudos sobre sistemas para veiculação controlada de fármacos

BIOMASSA

Expressiva, a produção de biomassa no Brasil pode gerar energia com eficiência

REVISTA IPT | Tecnologia e Inovação

v.1, n.4, abril, 2017

Quadrimestral

Conselho Editorial

Adriana Camargo de Brito

Adriana Garcia

Alex Fedozzi Vallone

Ana Carolina Carneiro

Claudia Echevengua Teixeira

Daniela Colevati Ferreira

Denis Bruno Virissimo

Eduardo Albertin

Gilder Nader

Kleber Lanigra Guimaraes

Mario Leite Pereira Filho

Marsis Cabral Junior

Conselho técnico administrativo

Edna Baptista dos S. Gubitoso

Maria Solange de Oliveira P. Fierro

Zehbour Panossian

ISSN 2526-5830

Copyright© IPT. Todos os direitos reservados. Todos os textos, imagens, gráficos, e outros materiais são protegidos por direitos autorais e outros direitos de propriedade intelectual pertencentes ao IPT. A reprodução dos textos da Revista IPT somente será permitida para fins didáticos e de pesquisa, desde que com a citação deste material. Proibida a reprodução total ou parcial, com intuito de lucro direto ou indireto, por qualquer meio ou processo.

Créditos técnicos

ARTE E DIAGRAMAÇÃO:

Mariana Marchesi, Augusto Colin, Selma Yuriko Takesako

REVISÃO:

Edna Baptista dos S. Gubitoso

Maria Solange de Oliveira P. Fierro

Zehbour Panossian

Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã
05508-901 - São Paulo - SP

ISSN 2526-5830

#04

Revista IPT:
Tecnologia
e inovação

Artigos técnicos

SUMÁRIO

p. 6	Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras
p. 20	Estudo experimental de viga de concreto armado reforçada com laminados de fibra de carbono pela técnica <i>NSM</i>
p. 44	Emissão de material particulado (MP) na queima de óleo combustível nacional
p. 58	Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada
p. 74	<i>Development of polymeric colloidal nanocarrier based on maltodextrin</i>
p. 84	Avaliação da contribuição de copolímero de bloco PEG/PPG na estabilidade coloidal de nanocarreadores
p. 93	Trabalho aos domingos e feriados - nova legislação e como ela afetará as necessidades das indústrias

EDITORIAL



Fernando José Gomes Landgraf
Diretor presidente do IPT

Cumprindo sua dupla missão de informar e compartilhar qualidade técnica a 'Revista IPT, Tecnologia e Inovação' chega à sua quarta edição.

A discussão se abre com foco em compostos de metais terras-raras, usados em produtos que concorrem para a sustentabilidade. São catalisadores veiculares e para craqueamento de petróleo, polidores, laser, luzes e telas luminescentes. Destaca-se sua aplicação em ligas magnéticas de alta potência para motores de veículos elétricos, híbridos e geradores eólicos.

Ambientalmente relevante é também a questão dos óleos combustíveis industriais no Brasil, considerados 'ultraviscosos'. Seu uso em fornos e caldeiras potencializa a emissão de poluentes atmosféricos. Prejudicial ao meio ambiente, pode causar doenças respiratórias. A boa notícia é que a emissão pode ser reduzida por sistemas de limpeza ou redutores da formação de gases.

'Nanocarreadores poliméricos coloidais' (NPC) são estudados para aplicação como sistemas de veiculação controlada de fármacos. São preparados em duas etapas: formação de nanoemulsão água-óleo em homogeneizador de alta pressão, seguida de extração da fase interna aquosa para obter a nanodispersão anidra. Na mesma linha, o estudo descreve o desenvolvimento e caracterização de um novo sistema carreador denominado NPC, constituído de matriz coloidal de maltodextrina dispersa em fase contínua de silicone.

A lei proíbe o trabalho nas empresas em geral aos domingos e feriados. Mas em algumas o trabalho deve ser contínuo em virtude do produto ser perecível, ou de equipamentos sensíveis a paradas prolongadas. O IPT, instituição pública de credibilidade, está apto à análise e emissão de 'Parecer Técnico' sobre trabalho ininterrupto. Respeitada a legislação, a Portaria 945/2015, do Ministério do Trabalho e Emprego, dispensa a anuência sindical para trabalho contínuo nas empresas habilitadas por parecer do IPT.

Em valores energéticos, a quantidade de biomassa produzida no Brasil é expressiva. Pode alcançar 1 Gigatonelada em 2030! Resíduos de biomassa gerados em atividades agroindustriais ainda são subutilizados, gerando passivos ambientais. As biomassas necessitam de avaliações mais precisas do potencial de uso energético.

Estudos para reforço e reabilitação de estruturas de concreto armado são fundamentais. Respondem a problemas decorrentes de falhas de projeto, danos e alterações no uso das estruturas. Uma alternativa promissora aos métodos tradicionais de reforço é a aplicação de laminados de 'polímero reforçado com fibra de carbono', enxertados em entalhes no cobrimento de concreto pela técnica 'Near Surface Mounted' (NSM).

Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras

Literature review of rare earth metals

Celia Aparecida Lino dos Santos^a e Zehbour Panossian^b

^a Laboratório de Corrosão e Proteção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^b Diretoria Executiva, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: clsantos@ipt.br

Palavras-chave:
metal de terras raras; ímã permanente; consumo mundial.

Keywords:
rare earth metal; permanent magnet, worldwide consumption.

Resumo

Os compostos contendo metais terras raras (TR) são empregados em uma ampla gama de produtos, tais como: catalisadores para veículos automotivos; catalisadores para craqueamento do petróleo, ligas metálicas; produtos para polimentos; laser; luzes e telas luminescentes. Um dos principais produtos em que os metais de TR é aplicado é na obtenção da liga magnética (Nd,Pr)-Fe-B. Essa liga é classificada como ímã permanente e apresenta propriedades magnéticas destacadamente superiores às ligas magnéticas sem TR. Atualmente, os ímãs permanentes à base de TR tornaram-se muito importantes por serem empregados em motores de veículos 100 % elétricos ou híbridos, e em geradores eólicos, produtos voltados à sustentabilidade ambiental. Este artigo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre os metais de TR, abordando a sua ocorrência natural, seu comportamento físico-químico e o seu consumo mundial.

Abstract

Rare earth (RE) metal compounds are employed in a wide range of products, such as: catalysts for automotive vehicles; catalysts for petroleum cracking processes, alloys; polishing products; laser applications; light and luminescent screens. One of the most important RE-based commercial product is the (Nd,Pr)-Fe-B magnetic alloy. This alloy is classified as permanent magnet and exhibits magnetic properties markedly superior to RE-free magnetic alloys. Nowadays, RE-based permanent magnets have become very important because they are used in 100 % electric or hybrid motor vehicles and in wind generators, products which are focused on environmental sustainability. This article aims at presenting a brief bibliographical review about RE metals addressing their natural occurrence, physicochemical behavior and worldwide consumption.

1 Introdução

O Centro de Tecnologia de Metalurgia e Materiais (CTMM), desde 2014, vem desenvolvendo projetos em parceria com a empresa CBMM e a Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (Embrapii). De 2014 a 2016, realizou-se o primeiro projeto Embrapii "Obtenção de neodímio, contendo teores controlados de praseodímio, a partir da redução de seu óxido" em que se obteve o neodímio metálico e, também, o didímio metálico (Di – liga metálica contendo ambos os metais neodímio, Nd, e praseodímio, Pr). Encontra-se em andamento o segundo projeto Embrapii "Obtenção de liga Didímio-Ferro-Boro a partir de óxido de didímio", iniciado no segundo semestre de 2016, que visa à obtenção da liga magnética Di-Fe-B.

O CTMM também participa de uma chamada CNPq-INCT, recém-aprovada, intitulada Processamento e Aplicação de Ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia (PATRIA) que tem como objetivo construir as bases de apoio científico e tecnológico ao desenvolvimento da cadeia produtiva de terras raras no Brasil.

Do envolvimento com esses projetos, surgiu a necessidade de se realizar uma revisão bibliográfica que abrangesse os conceitos fundamentais, a começar pela definição de metais de terras raras, sua obtenção e utilização, assuntos apresentados nesse artigo. No entanto, a revisão expandiu-se e se concentrou nos temas corrosão e proteção contra corrosão de ímãs permanentes à base de terras raras que será apresentada em oportunidade futura.

2 Metodologia

A revisão bibliográfica abrangeu o período de 1975 a 2016, com consultas a livros-texto e às seguintes bases de dados:

- *ISI Web of Knowledge*;
- *Scopus*;
- Repositórios digitais de dissertações e teses.

As palavras-chave empregadas foram: *rare earths*; *rare earth + uses*; *rare earth + importance*; *rare earth + worldwide consumption*.

Além das bases de dados, foram utilizadas informações disponíveis em websites de organizações oficiais e governamentais.

3 Desenvolvimento

Os compostos contendo metais de terras raras (TR) são empregados em diversos ramos de atividade, como por exemplo, (LUCAS et al., 2015, p. 2; CHARALAMPIDES et al., 2015, p. 130):

- óxidos para catalisadores do sistema de exaustão automotivos dedicados ao controle da emissão de poluentes;
- ligas com magnésio para aumentar sua resistência mecânica a altas temperaturas e redução da sua inflamabilidade;
- ligas com metais de transição (Ni, Co, Mn) e hidrogênio para eletrodos de baterias recarregáveis;
- ligas com metais de transição (Fe, Co) para fabricação de ímãs permanentes com elevado campo magnético;
- produtos para polimento;
- dopantes em vidro para fabricação de laser com comprimento de onda reprodutível;
- dopantes em vidro e em polímeros para a fabricação de produtos luminescentes como luzes e telas.

Na primeira década do século XXI, o desenvolvimento dos carros híbridos, carros 100 % elétricos e das turbinas eólicas para a geração de energia elétrica tem se intensificado e, com isso, aumentado a demanda por ímãs permanentes de TR. O crescimento da demanda fez com que esses ímãs sejam os produtos industriais à base de TR mais importantes devido ao seu emprego em dispositivos de alta tecnologia (KRAMER et al., 2012; ALONSO et al., 2012).

Apesar de serem tecnologicamente importantes para o mundo atual, os elementos de terras raras ainda são pouco conhecidos. Esse artigo tem como objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre esses elementos, sua ocorrência natural, seu comportamento físico-químico e o seu consumo mundial.

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda o uso das seguintes expressões (CONNELLY et al., 2005):

- "metais de terras-raras", cujo símbolo geral é "TR" (*RE – rare earth*), para os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e do lantânio (La) ao lutécio (Lu), pertencentes ao Grupo 3 da tabela periódica e que possuem, respectivamente, os seguintes números atômicos (Z) 21, 39, 57 a 71;
- "lantanoídes", símbolo "Ln", para os elementos com números atômicos entre 57 a 71, que são: lantânio (La) Z = 57, cério (Ce) Z = 58, praseodímio (Pr) Z = 59, neodímio (Nd) Z = 60, promécio (Pm) Z = 61, samário (Sm) Z = 62, európio (Eu) Z = 63, gadolínio (Gd) Z = 64, térbio (Tb) Z = 65, disprósio (Dy) Z = 66, hólmio (Ho) Z = 67, érbio (Er) Z = 68, túlio (Tm) Z = 69, itérbio (Yb) Z = 70 e lutécio (Lu) Z = 71.

Destaca-se que o elemento Pm ($Z = 61$) é um produto da fissão nuclear do urânio. Além do Pm, outro elemento que apresenta radioatividade é o Lu. Esse apresenta radioatividade natural para o isótopo $^{176}_{71}\text{Lu}$, um beta emissor de meia vida de $7,3 \cdot 10^{10}$ anos (ABRÃO, 1994).

Esses elementos caracterizam-se pelo preenchimento sucessivo dos elétrons 4f adicionados à configuração do La, que é considerado como um elemento protótipo (ABRÃO, 1994).

As TR podem ser classificadas como leves (do La ao Gd) e pesadas (do Tb ao Lu, incluindo o Y). Aceita-se, também, a classificação em três grupos: leves (do La ao Nd); médias (do Sm ao Gd) e pesadas (do Tb ao Lu, incluindo o Y) (SERRA, 2013).

Apesar da definição recomendada pela IUPAC incluir como metais de TR os elementos Sc e Y, há publicações que não seguem esta recomendação e definem como metais de TR somente os elementos com números atômicos entre 57 (La) e 71 (Lu), como acontece na obra *Rare Earths* (LUCAS et al., 2015).

O termo "terra rara" remonta à época do descobrimento desses elementos entre 1750 e 1800. O emprego do adjetivo "raro" não é claro na literatura, mas há quem considere que raro se referia, em épocas passadas, a objetos estranhos ou surpreendentes e, não necessariamente, escassos ou singulares. Assim, o adjetivo raro refere-se ao comportamento dos compostos desses metais e não a sua ocorrência natural. O termo "terra", por sua vez, foi amplamente empregado para designar óxidos no século 19 (LIMA; LEAL FILHO, 2016).

O cério é o elemento de terra rara mais abundante, a sua ocorrência é similar à do cobre e maior do que à do cobalto, o chumbo e o estanho. O túlio é o elemento de terra rara mais escasso e, ainda assim, é mais abundante do que o iodo, o mercúrio e o bismuto. O elemento escândio, o mais caro, é mais abundante do que o chumbo e o lítio (FORSYTH; HINTON, 2014).

A química das terras raras originou-se com a descoberta de um mineral preto de aspecto pouco convencional, em 1787, pelo sueco Carl Axel Arrhenius, em Ytterby, localidade próxima a Estocolmo. A partir daí, muitos pesquisadores envolveram-se com a descoberta de vários minerais e a separação dos novos elementos que possuíam aspecto e características semelhantes. Os principais minerais descobertos foram a cerita e a gadolinita que, a princípio, eram tidos como compostos simples (SANTOS, 1997; MOELLER, 1975).

Na **Figura 1** e na **Figura 2**, apresentam-se os diagramas dos minerais, dos elementos e seus respectivos descobridores (SANTOS, 1997; MOELLER, 1975) e, na **Tabela 1**, a origem e o significado dos nomes atribuídos aos metais de TR.

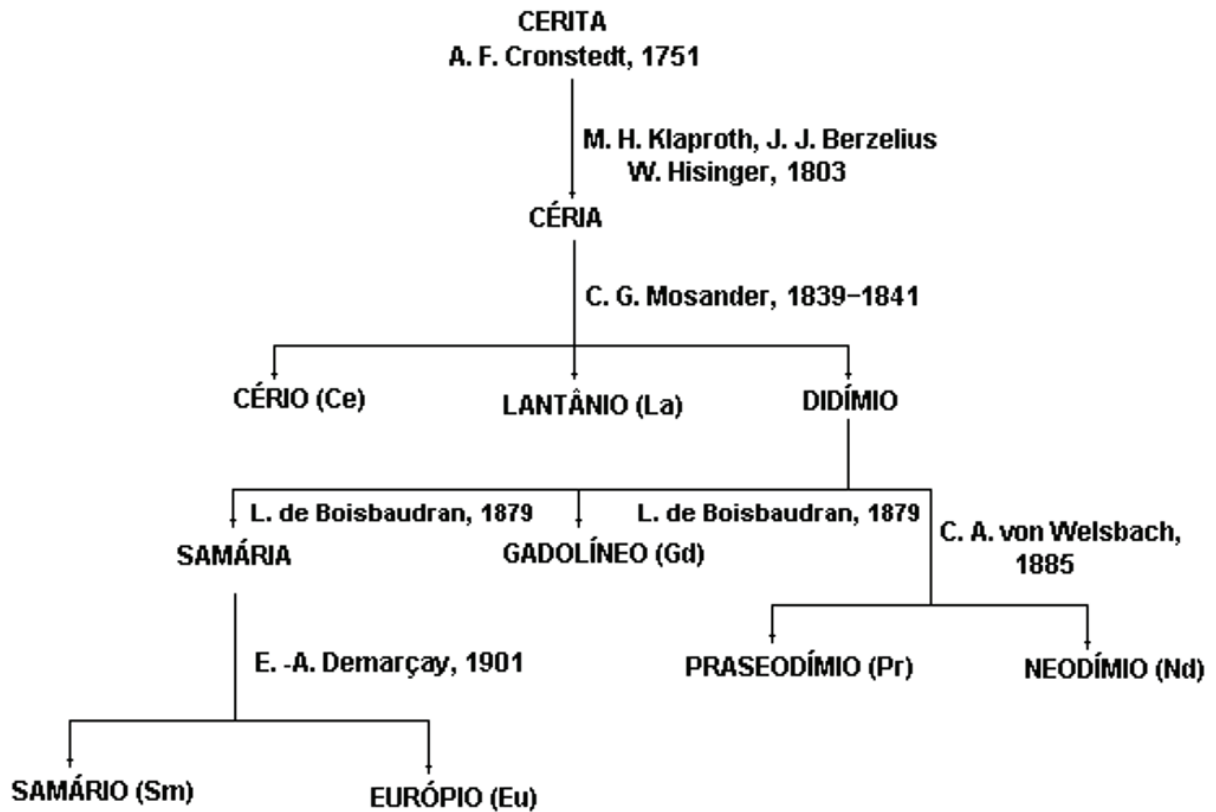


Figura 1 – Diagrama das terras raras descobertas a partir da cerita.
Fonte: adaptado de Moeller (1975).

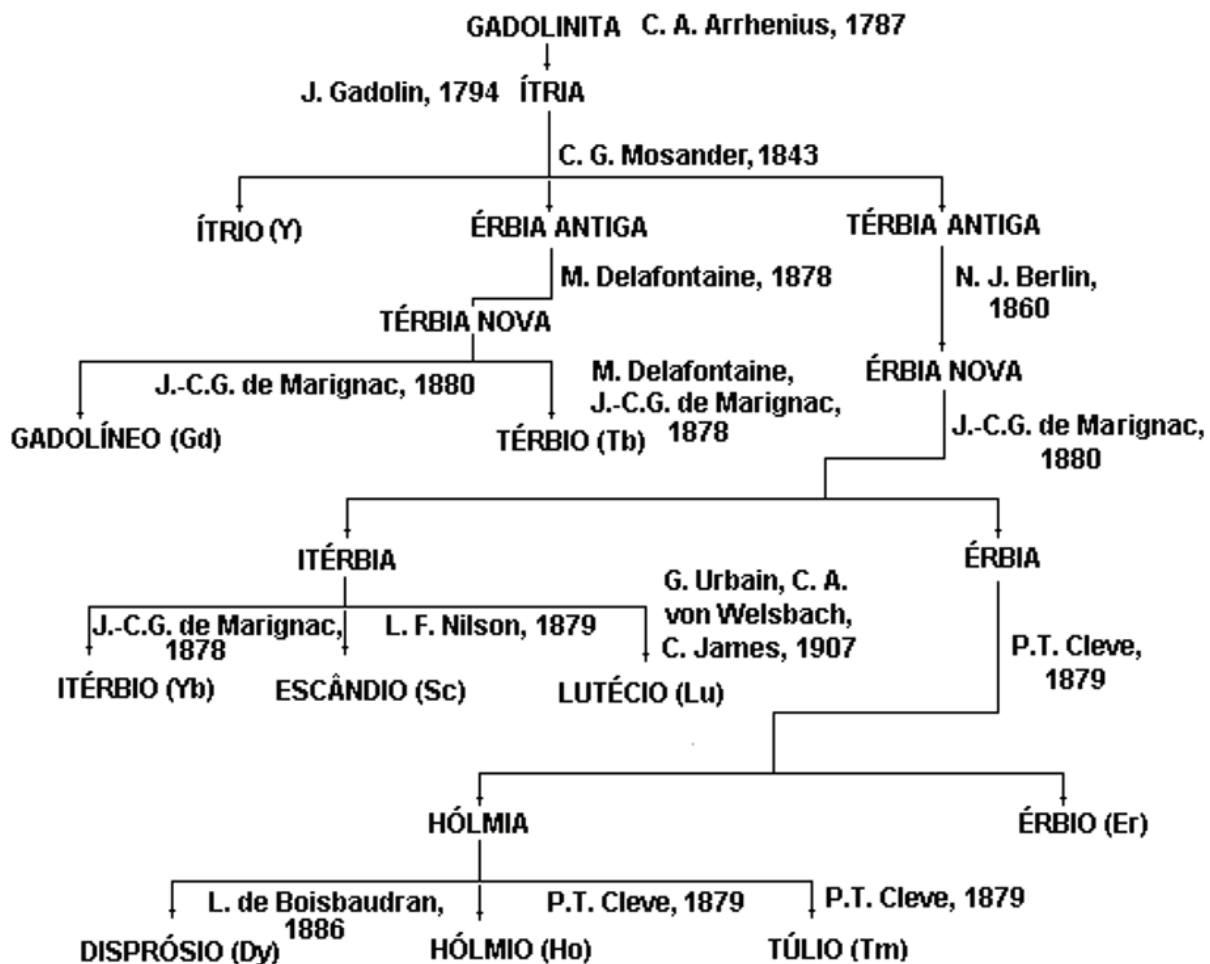


Figura 2 – Diagrama das terras-raras descobertas a partir da gadolinita.

Fonte: adaptado de Moeller (1975).

Tabela 1 – Origem e significado dos nomes atribuídos aos metais de TR.

Elemento	Origem/Significado dos nomes dos elementos de TR
Escândio (Sc) Z = 21	Escandinávia, região que compreende a Dinamarca, a Noruega, a Suécia, a Finlândia e a Islândia
Ítrio (Y) Z = 39	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras.
Lantânio (La) Z = 57	Estar escondido
Cério (Ce) Z = 58	Ceres (planeta anão). Ambos, o elemento cério e o planeta anão foram descobertos na mesma época
Praseodímio (Pr) Z = 59	Gêmeo verde
Neodímio (Nd) Z = 60	Gêmeo novo
Promécio (Pm) Z = 61	Prometeu (mitologia grega: personagem que roubou o fogo dos deuses e o entregou aos seres humanos)
Samário (Sm) Z = 62	Samarskita (mineral)
Európio (Eu) Z = 63	Europa (continente)
Gadolínio (Gd) Z = 64	J. Gadolin, professor da Universidade de Abo em 1794
Térbio (Tb) Z = 65	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras
Disprósio (Dy) Z = 66	De difícil acesso
Hólmio (Ho) Z = 67	Estocolmo, capital da Suécia
Érbio (Er) Z = 68	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras
Túlio (Tm) Z = 69	Thule (antigo nome da Escandinávia)
Ítérbio (Yb) Z = 70	Ytterby, cidade histórica sueca em que se descobriu o mineral preto rico em elementos de terras raras
Lutécio (Lu) Z = 71	Lutetia (antigo nome de Paris)

Fonte: adaptado de Moeller (1975).

Na **Figura 1** e **Figura 2**, observa-se que foram necessários cerca de 130 anos de atividades entre a descoberta dos minerais e a identificação e a separação dos elementos de TR. Já na **Tabela 1**, verifica-se que a maioria dos nomes dos metais de TR faz menção às cidades suecas, à Escandinávia e à Europa.

Os metais de TR são utilizados na forma combinada com outros elementos (LUCAS et al., 2015), por serem extremamente eletropositivos e se oxidarem rapidamente quando expostos ao ar (FORSYTH; HINTON, 2014).

Os valores de potencial padrão de equilíbrio $E^0_{Me^{n+}/Me}$ para os lantanóides estão apresentados na Tabela 2 e referem-se, somente, aos potenciais de redução dos íons trivalentes ($Ln^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ln$).

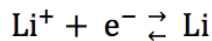
Tabela 2 – Potencial padrão de equilíbrio ($E^0_{Me^{n+}/Me}$) para os lantanóides (Ln).

Elemento	Símbolo	$E^0_{Me^{n+}/Me}$ (V/EPH*)	Elemento	Símbolo	$E^0_{Me^{n+}/Me}$ (V/EPH)
Lantânio	La	-2,38	Térbio	Tb	-2,28
Cério	Ce	-2,34	Disprósio	Dy	-2,30
Praseodímio	Pr	-2,35	Hólmio	Ho	-2,33
Neodímio	Nd	-2,32	Érbio	Er	-2,33
Promécio	Pm	-2,30	Túlio	Tm	-2,32
Samário	Sm	-2,30	Itérbio	Yb	-2,19
Európio	Eu	-1,99	Lutécio	Lu	-2,28
Gadolínio	Gd	-2,28			

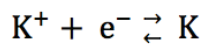
*EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio.

Fonte: adaptado de Haynes (2017).

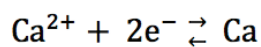
Os valores de $E_{Me^{n+}/Me}^0$ dos Ln estão compreendidos entre -2,38 V/EPH (La) e -2,28 V/EPH (Lu), apenas 0,10 V de diferença, distribuídos entre os 15 elementos químicos. Essa característica evidencia a grande semelhança entre eles e, também, a grande reatividade. Somente os elementos das famílias 1 e 2, alcalinos e alcalinos terrosos, respectivamente, possuem valores de $E_{Me^{n+}/Me}^0$ mais negativos do que os Ln. O elemento Mg apresenta $E_{Me^{n+}/Me}^0$ muito próximo ao La.



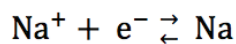
$$E_{Li^+/Li}^0 = -3,04 \text{ V/EPH}$$



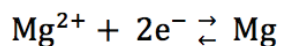
$$E_{K^+/K}^0 = -2,93 \text{ V/EPH}$$



$$E_{Ca^{2+}/Ca}^0 = -2,87 \text{ V/EPH}$$



$$E_{Na^+/Na}^0 = -2,71 \text{ V/EPH}$$



$$E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37 \text{ V/EPH}$$

Os lantanídeos são maleáveis e dúcteis, apresentam baixa resistência à tração e todos são branco-prateados. Os elementos mais pesados permanecem brilhantes ao ar à temperatura ambiente, porém os mais leves ficam recobertos rapidamente por uma camada de óxido e, com o passar do tempo, há a conversão total do metal a óxido (HESLOP; JONES, 1976).

Conforme já dito anteriormente, os Ln apresentam em comum configurações eletrônicas $6s^2$ e preenchimento do nível 4f, sendo que este último confere a designação de elementos de transição interna. Esse preenchimento faz com que os Ln sejam muito semelhantes quimicamente entre si (HESLOP; JONES, 1976), fato já ressaltado nos valores de $E_{Me^{n+}/Me}^0$ da **Tabela 2**.

Todos os elementos, exceto o Yb, são paramagnéticos, sendo que o Gd é ferromagnético até 290 K. Os íons $La^{3+}(4f^0)$, $Ce^{4+}(4f^0)$, $Yb^{2+}(4f^{14})$ e $Lu^{3+}(4f^{14})$ não são paramagnéticos, os demais íons de Ln são todos paramagnéticos e possuem momento de orbital e momento de spin (HESLOP; JONES, 1976).

Os metais de TR são empregados industrialmente como catalisadores, agentes polidores, metalurgia, materiais cerâmicos, ligas para baterias e ímãs permanentes (CHARALAMPIDES et al., 2015), conforme já dito anteriormente. O consumo estimado dos produtos industriais à base de TR de acordo com a aplicação a que se destina, em 2011, é mostrado na **Figura 3** (ROCIO et al., 2012).

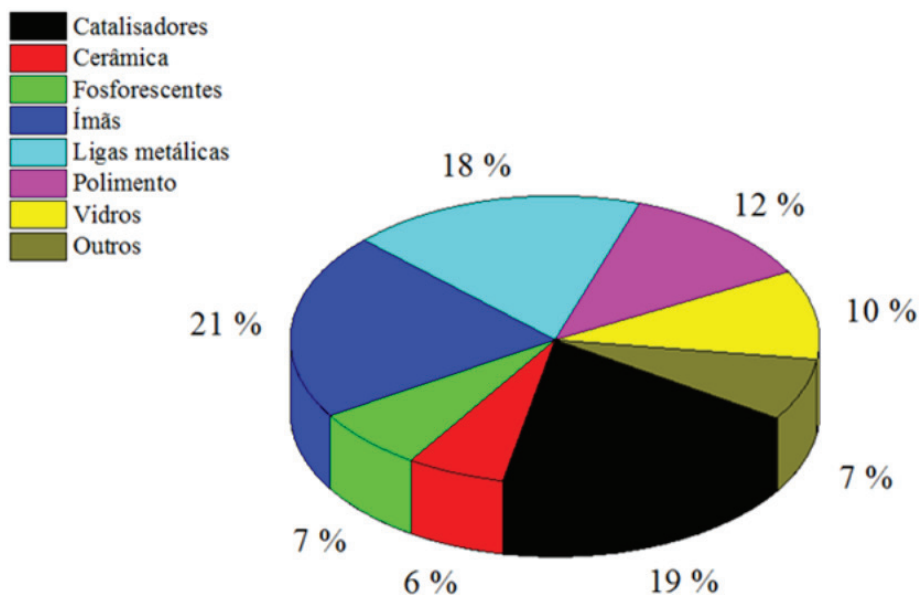


Figura 3 – Porcentagem estimada de consumo de TR de acordo com a aplicação.

Fonte: adaptado de Rocio et al. (2012).

As aplicações industriais dos materiais contendo TR com maior destaque, em 2011, foram os ímãs permanentes (21 %), os catalisadores (19 %) e as ligas metálicas (18 %). Assim, percebe-se que os ímãs de TR constituem-se numa importante parcela do mercado consumidor, **Figura 3**.

Os dados publicados pelo *United State Geological Survey* (2016) revelam que o consumo de compostos de TR em 2015, na China, foi liderado pelos ímãs permanentes (35 %), seguido por abrasivos (18 %) e catalisadores (15 %).

Os ímãs de TR são, destacadamente, os mais fortes disponíveis no mercado atual. As ligas SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são ligas comerciais (LUCAS et al., 2015).

Para ilustrar o panorama de utilização das TR no mundo e no Brasil, apresenta-se, a seguir, parte da publicação do jornal Valor Econômico, escrita pelo Prof. Dr. Fernando José Landgraf (IPT/EPUSP) e do Boletim do Conselho Regional de Química 4ª região (CRQ IV) de autoria do Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra (USP-Ribeirão Preto).

O mercado dos 17 elementos químicos individualizados é da ordem de US\$ 5 bilhões anuais e, mais que isso, é estratégico. O significado da palavra estratégico ficou muito claro em 2010, quando a China anunciou que imporá cotas de exportação destas terras raras, jogando os preços para o céu, e, de forma mais chocante, ameaçou não mais entregá-las para o Japão, depois de uma escaramuça de fronteira

marítima. Tratou-se de um claro perigo à supremacia japonesa em produção de carros híbridos, cuja tração elétrica baseia-se nos superímãs de terras raras e objetos de alta tecnologia. O disparo dos preços foi extremo. Por exemplo, em 30 de março deste ano, o preço do neodímio metálico, um dos 17 elementos terra rara, foi cotado na Ásia em U\$ 200 o quilo, enquanto em janeiro de 2009 estava em R\$ 15 o quilo. (LANDGRAF, 2011).

O maior consumo é para a produção de catalisadores usados para o refino do petróleo. Elas também fazem parte dos componentes dos catalisadores existentes nos escapamentos que se destinam a eliminar a maior parte da poluição gerada pelos veículos. Têm uso crescente em: fabricação de supermagnetos (ímãs), que desde a década de 80 vêm substituindo a ferrita e são utilizados nos pequenos motores elétricos automotivos e grandes geradores de energia eólica (reduzem em até 1/5 o peso de um gerador de algumas toneladas), baterias para veículos híbridos e materiais luminescentes para monitores em geral (televisores, tela de computadores, etc.) e lâmpadas fluorescentes. São utilizadas ainda nos sistemas de iluminação com base em LEDs (Diodos Emissores de Luz). O cério, na forma de óxido, foi utilizado por muito tempo para produção de pós para polimento de materiais ópticos.

O maior consumidor no Brasil é a Fábrica Carioca de Catalisadores, com cerca de 900 toneladas/ano de óxido de lantânio (La_2O_3). As indústrias de catalisadores para emissão de gases automotivos, como Umicore, Basf e J. Mathey, importam cerca de 500 t/ano de óxido de cério IV (CeO_2) já processados.

Fabricantes de motores elétricos, a exemplo de WEG, Embraco e Bosch, importam TRs já na forma de ímãs (liga $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) cerca de 50 t/ano, volume que deve crescer rapidamente com a fabricação de geradores eólicos (100 kg/MW). Ímãs contendo TRs são ainda componentes em discos rígidos de computadores e chegam ao País já para consumo final.

As lâmpadas fluorescentes (tubulares e compactas), cujo consumo no Brasil é da ordem de 200 milhões de unidades/ano, contêm cerca de 1 g de TRs (Y, Ce, Eu, Tb) e 20 mg de Hg, em média, cada uma. Não há mais fabricantes nacionais (como Osram, Sylvania e Philips), que antes importavam o pó fosfórico. Atualmente, estas recebem prontas da China para consumo.

Em resumo, o consumo industrial é de cerca de 1,5 mil t/ano e o de produtos de uso diário maior do que 2 mil t/ano. O consumo mundial é de 130 mil t/ano, sendo quase 70 % na própria China, que vem aumentada em quase 10 % ano e produz aproximadamente 95 % das terras raras. Com a entrada da Molycorp (EUA) e da Lynas (Austrália-Malásia) já em 2013, espera-se um acréscimo de 20 mil toneladas devendo crescer até 40 mil t/ano. No Brasil, MBAC e Serra Verde anunciam para 2016 cerca de 20 mil t de óxidos (mistura). A MBAC constituiu, neste ano, em Araxá (MG), uma empresa que deve produzir supermagnetos. Para tanto, deverá isolar óxidos de neodímio e praseodímio e reduzi-los aos respectivos metais (SERRA, 2013).

As citações anteriores são atuais e revelam a importância dos metais de TR para o Brasil. Há, porém, algumas atualizações que merecem destaque:

- a empresa Serra Verde divulga, em seu site <http://mineracaoserraverde.com.br/>, que possui um projeto de TR em fase avançada e que o início da construção será em 2017;
- não foram localizadas notícias concretas sobre a produção de óxidos de TR, ou de ímãs pela empresa MBAC em Araxá – MG;
- a empresa Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) possui uma planta de concentração mineral das TR (aproximadamente 3 t/ano) presentes no rejeito de extração de nióbio em Araxá – MG e uma planta piloto (aproximadamente 3 t/ano) de extração por solvente para separação dos óxidos, produzindo quatro produtos: óxido de lantânio, óxido de cério, óxido de didímio (neodímio+praseodímio) e óxido de TR pesadas;
- a empresa Lynas (Austrália-Malásia) faz a concentração do minério em uma planta na Austrália e a separação dos óxidos de TR em uma planta na Malásia, mas não afirma claramente que faz a redução dos óxidos a metais de TR¹ ;
- a empresa Molycorp (EUA) paralisou as suas atividades relacionadas às TR (notícia publicada em www.mining.com/molycorp-shuts-down-mountain-pass-rare-earth-plant/, 26.08.2015), porém, uma nova empresa surgiu a partir dos ativos da Molycorp fora dos Estados Unidos, denominada Neo Materials (<http://neomaterials.com/company/neo-rare-metals/>, 10.04.2017) a qual produz metais de TR, ligas e pós em plantas localizadas na Ásia, principalmente;
- a empresa Less Common Metals (LCM – Reino Unido) compra matéria-prima da China e é capaz de reduzir neodímio, por eletrólise, a partir da mistura fundida de óxido de neodímio, fluoreto de lítio e fluoreto de neodímio. O neodímio metálico produzido é utilizado na fabricação da liga Nd-Fe-B por *strip casting*². A empresa LCM é uma das únicas a reduzir neodímio e produzir ligas para ímãs permanentes fora da China³.

¹ Informação obtida durante apresentação oral da empresa Lynas no 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications-REPM 2016.

² Strip casting é uma tecnologia de solidificação empregada na fabricação de ímãs permanentes e que será abordada mais a frente

³ Informações obtidas durante visita à empresa LCM (Reino Unido) em 09.09.2016.

4 Conclusões

A revisão bibliográfica apresentou a descoberta dos elementos de terras raras na cidade sueca de Ytterby na segunda metade do século XIX, as suas principais características físico-químicas e os seus principais produtos comerciais. No século XIX, o termo "terra" era empregado para designar óxidos e o termo "raro" foi empregado para destacar o comportamento singular daqueles compostos, assim, terra rara significa óxidos diferentes, isto porque os comportamentos físico-químicos dos seus elementos são muito semelhantes entre si, o que os tornam de difícil separação. A utilização industrial dos elementos de terras raras envolve produtos como catalisadores, materiais cerâmicos, ligas metálicas, vidros, materiais fosforescentes, materiais para polimento, ligas para anodos de baterias e ímãs permanentes. Em especial, os ímãs permanentes fazem parte de um grupo de materiais empregados em equipamentos de alta tecnologia agregada. O Brasil apresenta potencial para a concentração dos minérios de TR e separação dos seus óxidos e, os projetos de pesquisa desenvolvidos entre o IPT-CBMM-Embrapii tem proporcionado *know-how* para a redução de Nd e Di (mistura de Nd-Pr) necessários à produção nacional de ímãs permanentes.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Apoio ao IPT – FIPT pelo financiamento do Projeto de Capacitação N°500113A/(PTC 1026/15): "Corrosão e proteção contra corrosão de ímãs permanentes de terras raras – Ímãs Permanentes".

6 Referências

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Brasília: CETEM/CNPq, 1994. (Série Tecnologia Mineral nº 66).

ALONSO, E. et al. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 6, p. 3406-3414, 20 Mar. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es203518d>.

CHARALAMPIDES, G. et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, p. 126-135, 2015. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s2212-5671\(15\)00630-9](http://dx.doi.org/10.1016/s2212-5671(15)00630-9).

CONNELLY, N. G. et. al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge: IUPAC, 2005. 377 p. Disponível em: <http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/databases/Red_Book_2005.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2016.

FORSYTH, M.; HINTON, B. (Ed.). **Rare Earth– based corrosion inhibitors**. Cambridge: Elsevier, 2014. 347 p.

HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. Boca Raton, Fl: Crc Press/Taylor & Francis, 2017. Disponível em: <http://hbcponline.com/faces/documents/05_22/05_22_0001.xhtml?search=true>. Acesso em: 09 nov. 2016.

HESLOP, R. B.; JONES, H. **Química inorgânica**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1976. 944 p.

KRAMER, M. J. et al. Prospects for Non-Rare Earth Permanent Magnets for Traction Motors and Generators. **JOM**, v. 64, n. 7, p. 752-763, 29 June 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0351-z>.

LANDGRAF, F. J. G. Terras raras, um negócio da China? **Valor Econômico**, São Paulo, p. 12, 13 abr. 2011. Disponível em: <http://www.ipt.br/download.php?filename=403-Terras_Raras_Valor_Economico.pdf>. Acesso em: 09 dez. 2016.

LIMA, I. B.; LEAL FILHO, W. (Ed.). **Rare earths industry technological, economic, and environmental implications**. Amsterdam: Elsevier, 2016. 437 p.

LUCAS, J. et al. **Rare earths science, technology, production and use**. Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 2.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**: Chapter 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry. [S.l.]: Pergamon Press, 1975. 110 p.

ROCIO, M. A. R. et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 35, p. 369-420, mar. 2012. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1527?mode=full&submit_simple=Mostrar+registro+em+formato+completo>. Acesso em: 10 mar. 2016.

SANTOS, C. A. L. **Estudo voltamétrico do íon Nd³⁺ em meio de NaCl-KCl (1:1) fundido**. 1997. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1997. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Celia Aparecida Lino dos Santos_M.pdf>. Acesso em: 27 out. 2016.

SERRA, O. A. Terras raras. **Química Viva**, 12 jun. 2013. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_terrasraras>. Acesso em: 11 nov. 2016.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries rare earths**. Reston: USGS, 2016. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2016-raree.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2016.

Estudo experimental de viga de concreto armado reforçada com laminados de fibra de carbono pela técnica NSM

Experimental study of reinforced concrete beam reinforced with carbon fiber laminates by the NSM technique

Ciro José Ribeiro Villela Araujo^a, Luís Henrique Bueno Pinheiro^b, Gabriela Martins Souza Brisola^b, Beliana Cavalcante Sawada de Carvalho^b, Belisa Cavalcante Sawada^b, Armando Lopes Moreno Junior^b

^a Seção de Engenharia de Estruturas, Centro Tecnológico de Obras, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^b Departamento de Engenharia de Estruturas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

*E-mail: ciroaraujo@ipt.br

Palavras-chave:

reforço de vigas; fibras de carbono; PRFC; reforço instalado em entalhes; NSM.

Keywords:

reinforcement beam; carbon fiber; CFRP; reinforcement installed in groove; NSM.

Resumo

Com a crescente necessidade de reforço e reabilitação de estruturas de concreto armado devido a problemas decorrentes de falhas de projeto, danos e alterações do uso das estruturas, surgiu, como alternativa aos métodos tradicionais de reforço, a aplicação de laminados de polímero reforçado com fibra de carbono (PRFC) inseridos em entalhes no cobrimento de concreto pela técnica *Near Surface Mounted (NSM)*. Apresenta-se nesse trabalho um estudo experimental que consistiu em instrumentar e realizar ensaios em duas vigas, sendo uma de referência, sem a utilização de reforço, e outra com a inserção de reforço de laminado de PRFC no cobrimento de concreto da região tracionada. Os resultados experimentais e teóricos foram comparados entre si, podendo-se verificar o aumento da capacidade de carga e a redução de deslocamentos verticais (flechas) da viga reforçada com PRFC pela técnica NSM em relação à viga de referência.

Abstract

With the growing need for strengthening and rehabilitation of structures due to problems resulting from design flaws, damages and changes of the usage of structures, inserting Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) in concrete grooves emerged as an alternative to traditional reinforcement methods. This technique is called Near Surface Mounted (NSM). This work presents an experimental study consisted of instrumenting and performing tests on two beams, one being the reference without using reinforcement and the other with

CFRP laminate reinforcement applied on the concrete cover of the tensioned region. The experimental and theoretical results were compared showing that there is an increase of the load capacity and a reduction of vertical displacements of the CFRP strengthened beam using the NSM technical in relation to the reference beam.

1 Introdução

A necessidade de trabalhos de recuperação e reforço de estruturas está ligada a problemas decorrentes de falhas de projeto e execução, degradação das estruturas por falta de manutenção, alteração do tipo de utilização prevista em projeto, regeneração da capacidade resistente diminuída em virtude de acidentes, tais como choques de veículos, incêndios etc.

Para realização desses reforços, são necessários conhecimentos aprofundados sobre a estrutura e os materiais que a compõem e que serão aplicados, a fim de torná-la apta às condições previstas nas normas técnicas com relação aos estados limites últimos e de utilização.

A recuperação e reforço das estruturas dependem da análise das causas que motivaram a realização da intervenção e das consequências do dano na estrutura, para então definir o tipo de material, técnica e mão de obra adequada a ser utilizada. Os materiais devem apresentar resistência e rigidez compatíveis com o elemento reforçado, de tal forma que o comportamento do conjunto possa ser bem aproveitado e passível de avaliação, por análise teórica e/ou por análise experimental, e os métodos utilizados sejam eficazes, econômicos e tecnicamente viáveis para a aplicação.

Existem diversos métodos de recuperação de vigas de concreto armado, tais como aumento das áreas de armaduras longitudinais e transversais, aumento da seção transversal, protensão exterior, colagem de chapas de aço, reforço com estruturas de aço etc. Uma técnica atualmente utilizada em muitos países europeus, Estados Unidos e Japão é a aplicação de polímeros reforçados com fibras de carbono (PRFC) nos elementos de concreto armado.

Conforme Carvalho, 2010, houve uma crescente demanda nos últimos anos da aplicação do tipo de reforço unidirecional nas vigas de concreto armado. Estudos indicam que a aplicação de laminados, colados na superfície externa do elemento pela técnica *External Bonded Reinforcement (EBR)* ou inseridos no cobrimento de concreto, pela técnica *Near Surface Mounted (NSM)* são alternativas muito eficazes no aumento e na reabilitação da capacidade resistente do elemento estrutural (**Figuras 1 e 2**).



Figura 1 – Técnica *EBR*. Laminados de PRFC (setas) colados na superfície da região tracionada das vigas. Fonte: elaboração própria.



Figura 2 – Técnica *NSM*: (a) entalhes realizados no cobrimento de concreto da região tracionada da viga; (b) laminados de PRFC inseridos e colados nos entalhes realizados. Fonte: elaboração própria.

Para Carvalho (2010), a aplicação desses sistemas (*EBR* e *NSM*) é de elevada facilidade e rapidez, permitindo a intervenção mais rápida na estrutura em comparação a outras técnicas de reforço como o encamisamento ou a adição de chapas coladas.

A técnica com a colagem externa do laminado pode apresentar problemas devido ao desprendimento do reforço antes de atingir o aproveitamento máximo do material, sendo que a ruptura ocorre entre o reforço e a resina ou entre a resina e o revestimento de concreto. Já com a inserção do laminado no revestimento, há um melhor desempenho do reforço devido à dupla área de aderência entre o laminado e o concreto (ARQUEZ, 2010).

Nos ensaios realizados por Arquez (2010), as vigas reforçadas pela técnica *NSM* apresentaram um aumento da capacidade de carga de 50,2 % em relação à viga sem reforço, considerando a deformação máxima do aço mais tracionado de 10 ‰ e no laminado de PRFC de 9,38 ‰.

Os resultados obtidos por Vieira (2013), em vigas reforçadas pela técnica *NSM*, mostraram que houve um acréscimo de capacidade de carga de 9,5 % no instante em que se iniciou o escoamento da armadura tracionada e de 38,7 % na capacidade última resistente dessas vigas. A ruptura ocorreu no laminado sem o seu desprendimento do entalhe.

Em relação à técnica *EBR*, os resultados obtidos pela *NSM* são mais eficientes sob os aspectos do comportamento em serviço e de segurança em situações de ruptura, com elevada ductilidade do elemento estrutural quando atingido valores últimos dos esforços resistentes, conforme apresentado por Carvalho (2010).

Com base nos resultados expressivos observados na bibliografia, da aplicação dessa técnica de reforço, foi realizado um estudo experimental "piloto" que consistiu em ensaiar uma viga de concreto armado reforçada com laminados de PRFC, inseridos em entalhes no revestimento de concreto por meio da técnica *NSM*.

Esse ensaio piloto permitiu obter parâmetros para concepção da metodologia a ser empregada em ensaios futuros, tendo como referência os trabalhos consultados e normas específicas (ARQUEZ, 2010; CARVALHO, 2010; VIEIRA, 2013; AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008).

Os resultados do ensaio da viga reforçada foram comparados com as análises teóricas e com os resultados experimentais de uma viga de referência, com mesmas propriedades mecânicas dos materiais e mesmas características geométricas, porém sem a aplicação de reforço, verificando o aumento da capacidade de carga e redução das flechas na viga reforçada.

2 Procedimento metodológico

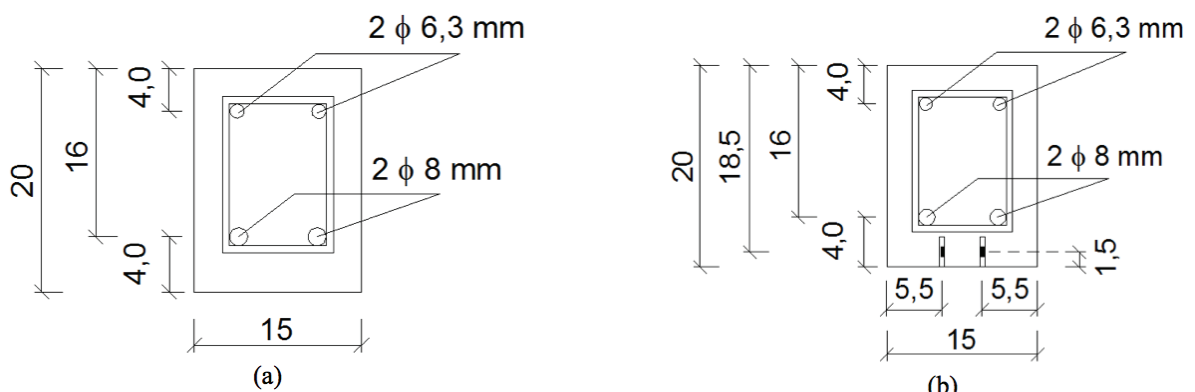
O procedimento metodológico encontra-se descrito nos subitens a seguir.

2.1 Concepção das vigas

As vigas de concreto armado foram projetadas e moldadas com seção transversal retangular de 15 cm de largura, 20 cm de altura e comprimento total de 180 cm, sendo que 150 cm se refere ao vão livre, localizado entre os apoios.

Foi realizado um pré-dimensionamento à flexão simples, de maneira que a viga reforçada atingisse a ruptura no Domínio 2, caracterizada pelo alongamento do aço tracionado com uma deformação de 10 ‰ e o concreto à compressão sem atingir a ruptura, com deformação inferior à 3,5 ‰ (NBR 6118) e 3,0 ‰ (ACI 440.2R). Essa previsão de ruptura no Domínio 2, está condicionada ao aproveitamento máximo dos elementos tracionados, no intuito de avaliar o comportamento da região reforçada da viga, sem a ocorrência do esmagamento do concreto da região comprimida (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014; AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008).

Para atender às condições de cálculo do pré-dimensionamento, adotou-se um concreto com resistência à compressão de 25 MPa, aço com tensão limite ao escoamento de 500 MPa, seção transversal com 16 cm de altura útil e largura de 15 cm. Foram determinadas para a região tracionada duas armaduras longitudinais com diâmetros de 8,0 mm e dois laminados de PRFC com espessura de 1,4 mm e altura de 10 mm inseridos no cobrimento de concreto. Na região comprimida, foram determinadas duas armaduras longitudinais de diâmetro de 6,3 mm (Figura 3). Com relação à capacidade resistente ao esforço cortante, foram utilizados estribos com diâmetro de 6,3 mm a cada 10 cm ao longo das vigas.



(dimensões em cm).

Figura 3 - Geometria e detalhes: (a) viga de referência e (b) viga reforçada com PRFC.

Fonte: elaboração própria.

2.2 Caracterização dos materiais

2.2.1 Aço

Foram ensaiados dois corpos de prova seguindo as recomendações de NBR 7480 e NBR 6892-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008; 2013). Os resultados obtidos da relação tensão x deformação indicaram que o aço apresentou, no regime elástico, módulo de elasticidade $E_s=179$ GPa. O início de escoamento ocorreu para uma deformação $\epsilon_{sy}=4,34$ ‰ sob uma tensão $f_{sy}=594,3$ MPa. A tensão última atingida foi de $f_{su}=758$ MPa.

2.2.2 Concreto

Foram ensaiados três corpos de prova à compressão axial para verificação da resistência à compressão do concreto, conforme ABNT NBR 5739 e dois corpos de prova para determinação do módulo de elasticidade ABNT NBR 8522 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007; 2008b).

Os corpos de prova possuíam formato cilíndrico, com 100 mm de diâmetro (D) e 200 mm de altura (H), com relação altura/diâmetro (H/D) igual a 2.

As vigas foram concretadas com traço em massa na proporção de 1 : 2,17 : 2,94. (Cimento CII Z32: Areia média: Brita 1) e relação água/cimento de 0,6.

A resistência média à compressão no dia do ensaio (28 dias) foi de $f_{cj}=29$ MPa e o módulo de elasticidade no dia do ensaio foi de $E_{cj}=27$ GPa.

2.2.3 Laminado

Conforme as recomendações da ASTM D 3039, foram ensaiados três corpos de prova de laminado de PRFC, fornecido pela empresa S&P-Reinforcement, para determinação da tensão de ruptura e deformação específica (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008).

Para realização dos ensaios de tração, foi necessária a colagem com resina epóxi de duas tiras do próprio laminado nas extremidades dos corpos de prova, conforme mostra a **Figura 4**. Dessa maneira, as garras da prensa mecânica conseguiram fixar os corpos de prova e tracioná-los até a ruptura. As medidas de deformação foram obtidas por extensômetros elétricos colados nas fibras e as cargas aplicadas foram obtidas por leituras diretas da prensa.

Os resultados dos ensaios indicaram comportamento elástico até a ruptura com deformação última $\epsilon_{fu}= 12,27$ ‰, tensão de ruptura $f_{fu}= 2143$ MPa e módulo de elasticidade $E_f= 175$ GPa.

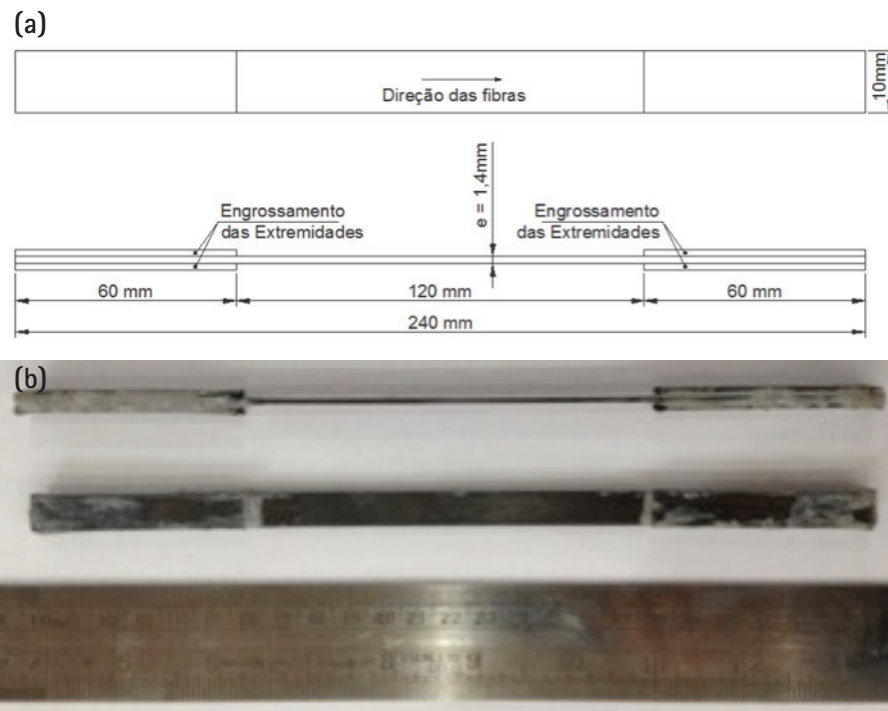


Figura 4 – Corpos de prova de polímero reforçado com fibra de carbono (PRFC). Dimensões do corpo de prova (a). Corpo de prova preparado para o ensaio à tração (b). Fonte: elaboração própria.

2.3 Instrumentação e concretagem

A instrumentação dos elementos para medidas de deformações específicas consistiu na colagem de extensômetros elétricos no concreto, no aço e no laminado de PRFC, conforme apresentado no trabalho de Arquez (2010).

Na viga de referência, sem reforço, foram instalados um extensômetro no concreto e quatro extensômetros nas armaduras longitudinais na região central do vão. Já na viga reforçada, além do mesmo posicionamento dos extensômetros no concreto e nas armaduras, foram instalados três extensômetros ao longo de cada laminado, distribuídos na região central dos laminados e nos trechos distantes a $1/6$ do vão contados a partir dos apoios, $L/6$ da **Figura 5**.

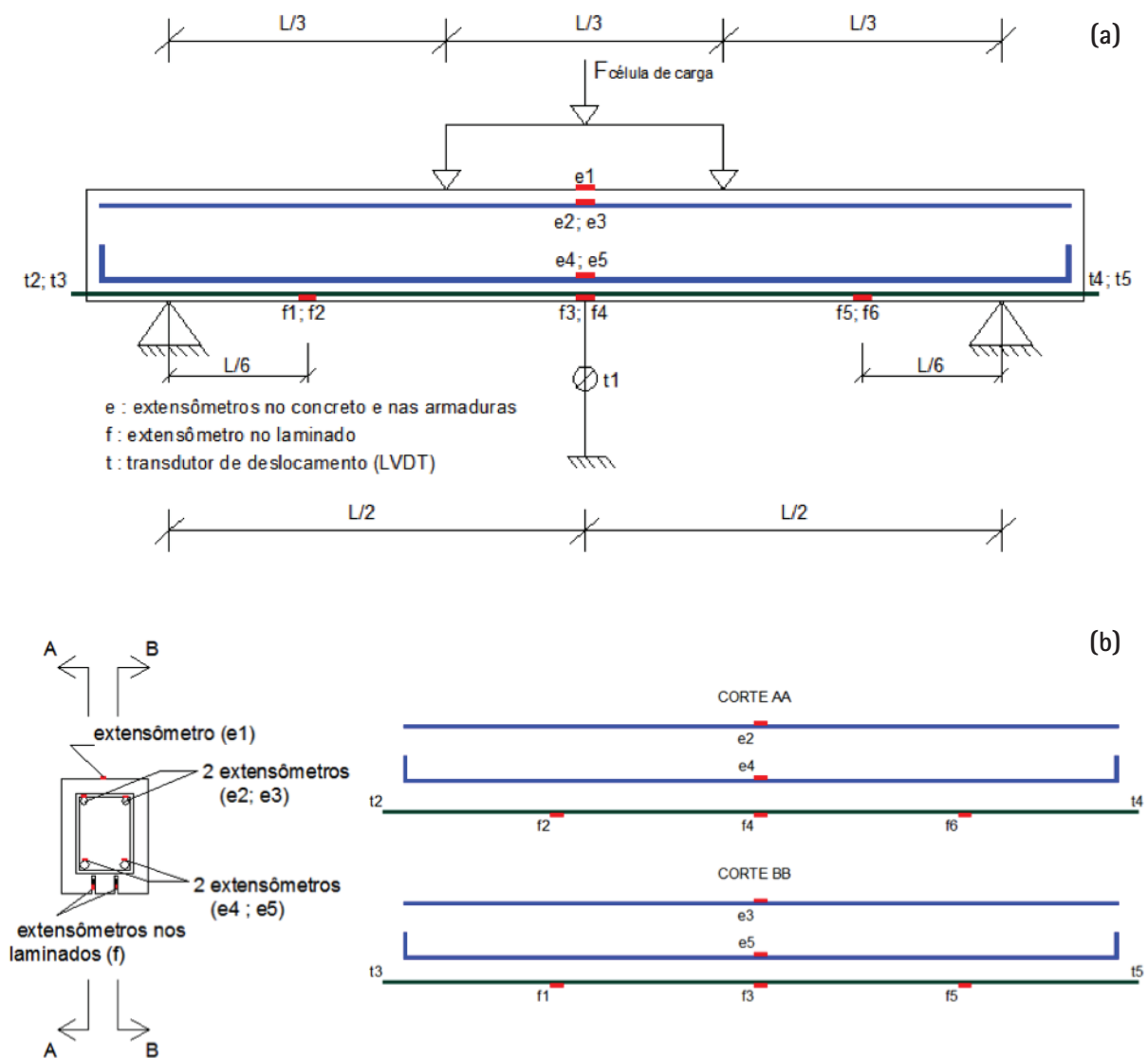


Figura 5 - Instrumentação da viga reforçada: (a) localização dos extensômetros nas armaduras, nos laminados (fibras) e no concreto, (b) localização dos transdutores de deslocamentos (LVDT's).
 Fonte: elaboração própria.

Os carregamentos aplicados nas vigas foram realizados por meio de força transmitida por uma célula de carga, com capacidade máxima de 20 kN, aplicada em dois pontos concentrados, de mesma intensidade e localizados nos terços do vão da viga, de tal maneira que a região central (entre as cargas aplicadas) estivesse submetida à flexão pura.

Após 21 dias de cura do concreto, foram realizados dois entalhes com dimensões de 5 mm de largura e 30 mm de profundidade no cobrimento de concreto da região inferior da viga, com uso de uma serra circular (Figura 6), atendendo aos critérios de ACI 440.2R (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008).

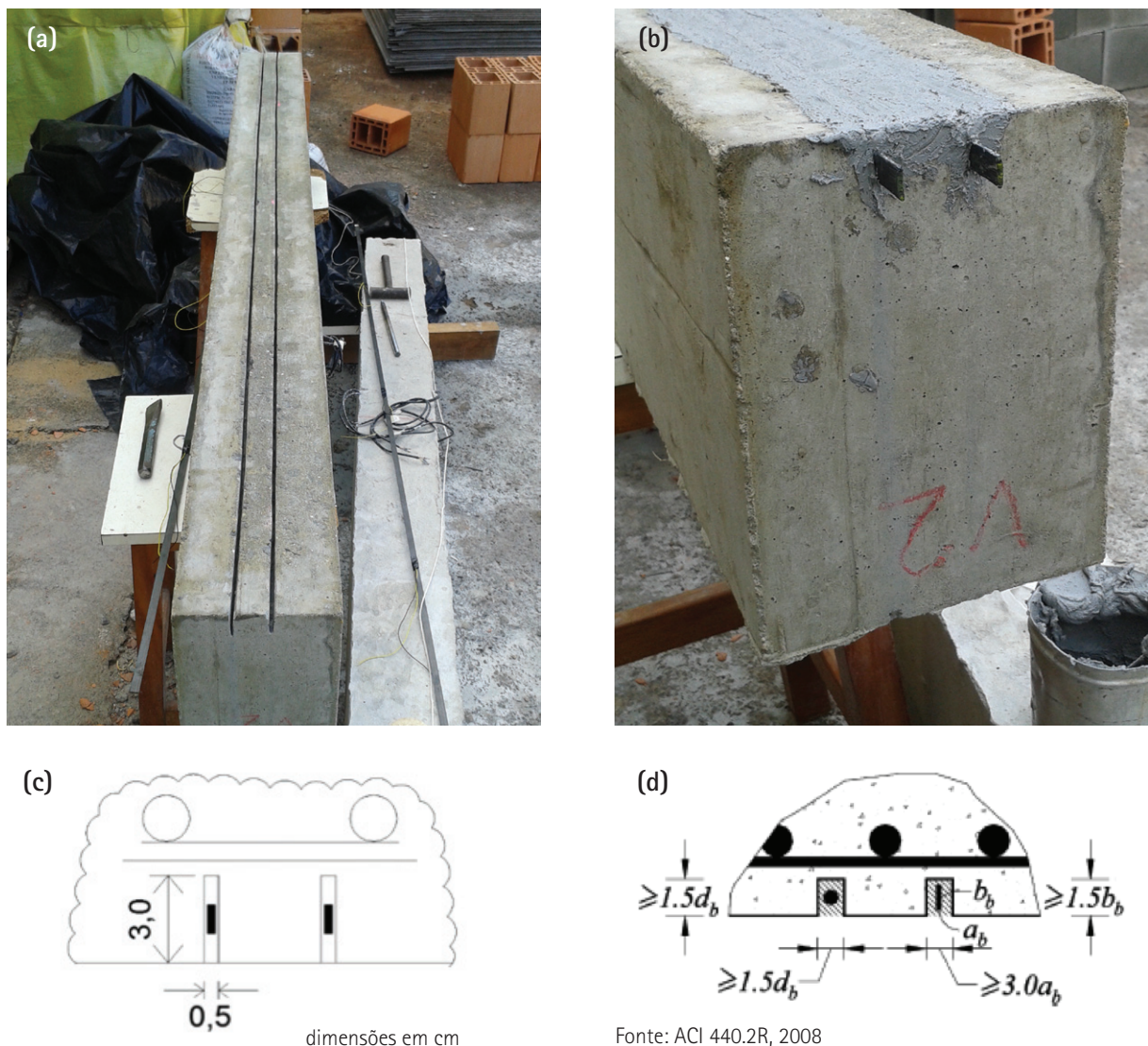


Figura 6 - Entalhes realizados na face inferior da viga (a), para introdução dos laminados (fibras); (b) laminados inseridos nos entalhes; (c) dimensões dos entalhes realizados na viga e (d) dimensões mínimas dos entalhes.

Fonte: elaboração própria.

Para a instalação dos laminados, foi realizada limpeza da região do entalhe com o uso de jateamento de ar e aplicação da resina epóxi (marca S&P 220 - Silaex Química LTDA), fornecida pela empresa S&P-Reinforcement, com o uso de espátula preenchendo todo o entalhe. Posteriormente, foi inserido o laminado e realizado acabamento da superfície com a remoção da resina expelida após a introdução da fibra.

Foram inseridos laminados com alturas de 10 mm, espessuras de 1,4 mm e comprimentos de 186 cm, com sobras de 3 cm para cada extremidade da viga, de forma a permitir a verificação de um possível deslizamento da fibra em relação ao concreto.

Para as medidas de deslocamento vertical no meio do vão foi utilizado um LVDT (transdutor de deslocamento) e, para o controle de possível escorregamento das fibras, foram utilizados quatro LVDT's instalados nas extremidades dos laminados.

O sistema de aplicação de força consistiu em uma prensa com capacidade carga de 600 kN, associado a equipamentos de controle de deslocamentos e deformações específicas dos materiais (**Figura 7**).

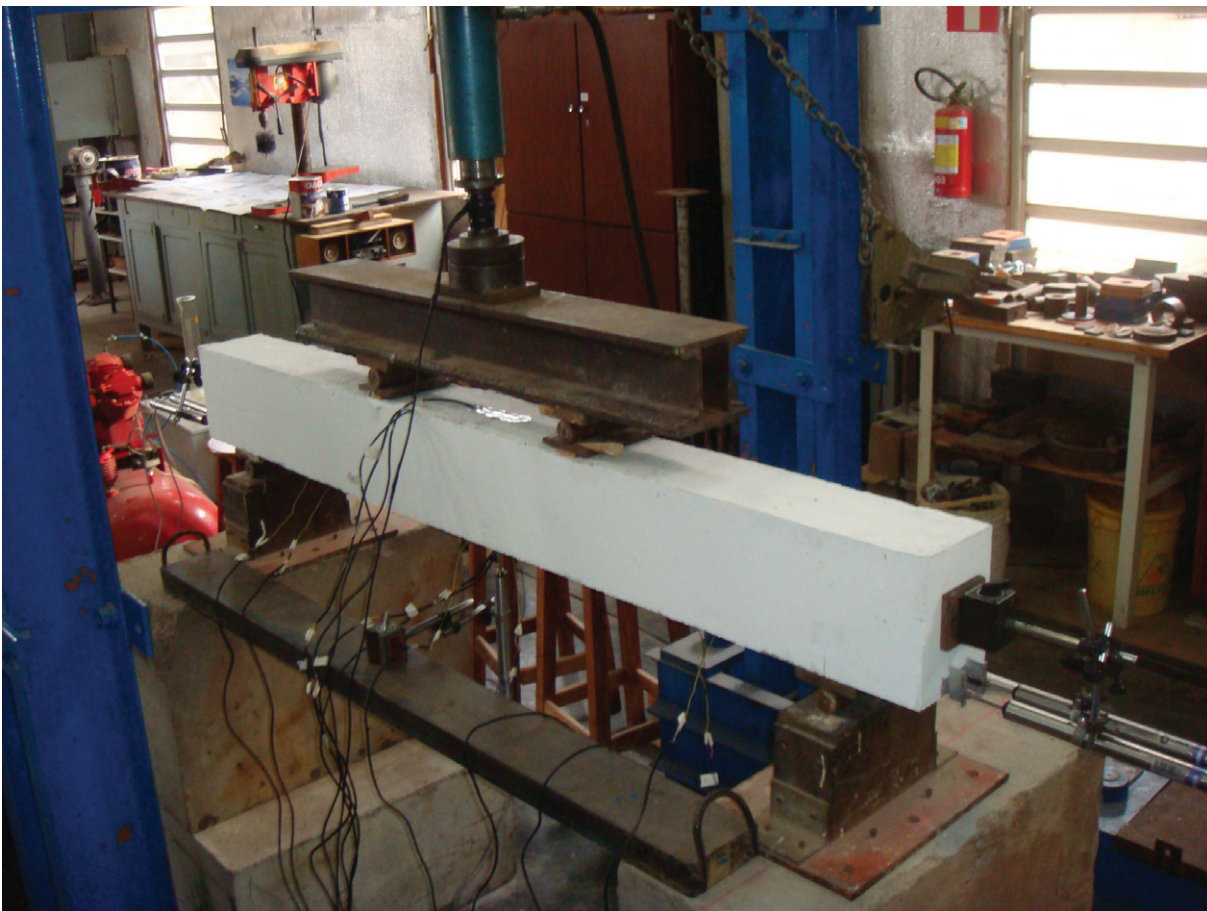


Figura 7 - Sistema de aplicação de força durante ensaio da viga reforçada com PRFC.
Fonte: elaboração própria.

2.4 Procedimento analítico

A Conforme estabelece o ACI 440.2R, na verificação da capacidade resistente última da seção retangular deve ser considerada a compatibilização entre as tensões nos materiais e as forças de equilíbrio da seção. Esse procedimento de cálculo é iterativo, assumindo uma posição de linha neutra e verificando as forças internas de equilíbrio. Quando não houver o equilíbrio das resultantes das forças internas, a posição de linha neutra deve ser revisada e uma nova verificação deve ser realizada (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008).

Machado e Machado (2015) considera que, no cálculo do reforço com fibras de carbono de uma viga de concreto armado submetida à flexão, se devem efetuar as seguintes verificações:

- determinação do momento fletor máximo de cálculo do reforço que atuará na viga ($M_{ref.maj.}$);
- determinação do momento fletor resistente de cálculo da viga, a partir das características geométricas da seção e das características mecânicas dos materiais constituintes ($M_{resist.}$);
- comparação ($M_{ref.maj.}$) com o ($M_{resist.}$). Se ($M_{resist.}$) > ($M_{ref.maj.}$) a viga não necessitará de reforço à flexão. Caso ($M_{resist.}$) < ($M_{ref.maj.}$) a viga necessitará de reforço.
- determinação do modo de ruptura para o reforço, conforme os domínios de deformação apresentados nas normas técnicas.

Conhecendo-se ainda o regime no qual será dimensionado o reforço, deve-se adotar o seguinte procedimento (MACHADO; MACHADO, 2015):

- arbitra-se a profundidade da linha neutra em conformidade com o modo de ruptura;
- calculam-se as deformações dos diversos materiais, admitindo-se que as seções transversais se mantêm planas após as deformações;
- calculam-se as tensões atuantes nos diversos materiais quando são conhecidas as deformações;
- fazem-se as verificações do equilíbrio a partir do conhecimento das forças. Se o momento resistente encontrado no sistema reforçado for maior que o momento solicitante máximo de cálculo ($M_{ref.maj.}$) o processo está completo.

De acordo com o ACI 440.2R, a deformação efetiva da fibra (ϵ_{fe}) deve ser igual ou inferior à deformação de cálculo, cujo valor pode variar de 0,6 a 0,9 da deformação última (ϵ_{fu}), sendo recomendado o valor de deformação de cálculo de $\epsilon_{fd} = 0,7\epsilon_{fu}$. A deformação última ($\epsilon_{fu} = CE \cdot \epsilon_{fu}^*$) é o produto do fator de redução que leva em consideração o meio ambiente em que a fibra está exposta (CE) com a deformação última à ruptura da fibra (ϵ_{fu}^*) (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008).

A deformação efetiva da fibra ϵ_{fe} é determinada pela **Equação 1**, sendo ϵ_{cu} a deformação última do concreto, d_f a distância entre a fibra e a face mais comprimida de concreto, c a posição da linha neutra e ϵ_{bi} a deformação inicial do elemento considerando todos os carregamentos atuantes na ocasião da instalação do reforço de fibra de carbono.

$$\epsilon_s = (\epsilon_{fe} + \epsilon_{bi}) \left(\frac{d-c}{d_f-c} \right) \quad (1)$$

Para se determinar a tensão efetiva na fibra, assume-se que o comportamento tensão x deformação é elástico linear, $f_{fe} = E_f \cdot \epsilon_{fe}$.

A deformação da armadura pode ser determinada pela compatibilização de deformações da fibra e do concreto (**Equação 2**).

$$\epsilon_s = (\epsilon_{fe} + \epsilon_{bi}) \left(\frac{d-c}{d_f-c} \right) \quad (2)$$

Quando a deformação na armadura for inferior à deformação do aço ($\epsilon_s \leq \epsilon_{sy}$) calcula-se a tensão atuante na armadura ($f_s = E_s \cdot \epsilon_s$) e caso a deformação no aço for igual à deformação no escoamento da armadura ($\epsilon_s = \epsilon_{sy}$), determina-se o estado de tensão do reforço ($f_e = E_f \cdot \epsilon_{fe}$).

A posição da linha neutra (c , na **Equação 3**) é determinada pelo equilíbrio de forças da região tracionada com a comprimida da seção. Os parâmetros α_1 e β_1 referem-se a 0,85 e 0,8 para seção retangular de concreto com distribuição não linear de tensão.

$$c = \frac{A_s f_s + A_f f_{fe}}{\alpha_1 f_c \beta_1 b} \quad (3)$$

3 Resultados e discussão

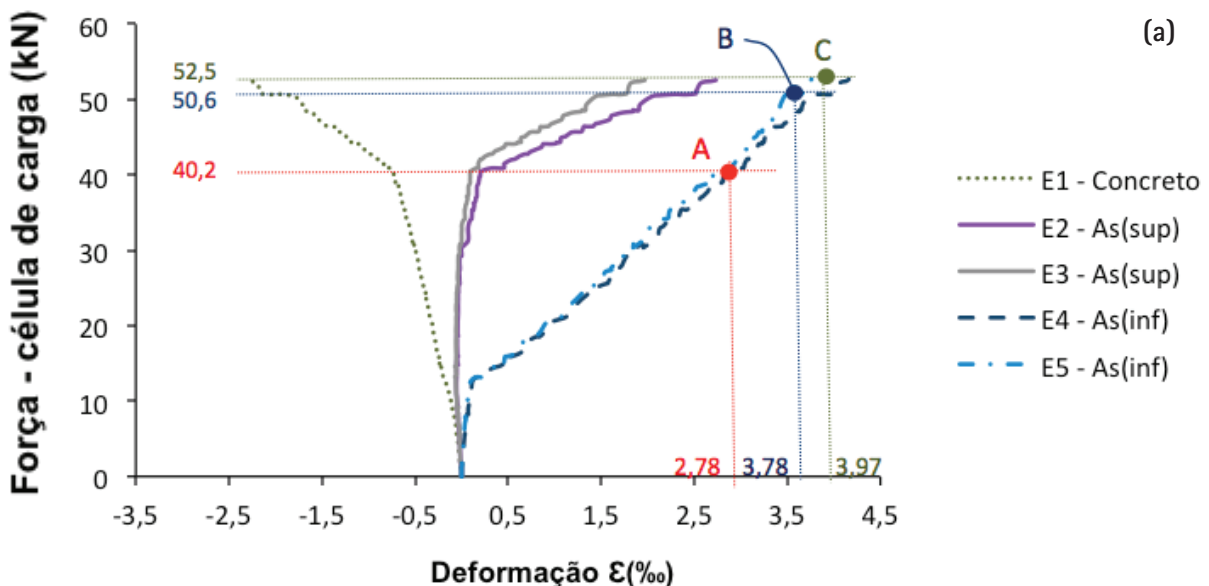
3.1 Viga de referência (sem reforço)

Os resultados dos ensaios da viga sem reforço são apresentados na **Figura 8**, sendo que os gráficos das deformações específicas (ϵ) dos materiais (concreto e aço) estão mostrados na **Figura 8a** e dos deslocamentos verticais (flechas) em relação ao carregamento total aplicado estão apresentados na **Figura 8b**.

O Ponto A, em ambos os gráficos, indica o instante em que o aço atingiu a deformação de 2,78 ‰ para uma força de 40,2 kN, correspondendo ao início de abatimento da curva força x deslocamentos (**Figura 8b**), ou seja, a partir desse ponto ocorreram aumentos significativos da flecha para pequenos

incrementos de carga. O Ponto B corresponde ao registro da última leitura de flecha realizada antes da ruptura da viga, cujo valor foi de 25,28 mm para um carregamento de 50,63 kN, aplicado na célula de carga, e o Ponto C refere-se ao instante da ruptura da viga com deformação máxima nas armaduras de 3,97 ‰, correspondente a uma a forças resultantes de tração de aproximadamente 29,50 kN em cada barra. A deformação do concreto da região comprimida foi de 2,3 ‰, inferior à máxima deformação para o concreto à flexão, cujo valor é de 3,5 ‰ e de 3,0 ‰ (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014).

A força máxima aplicada no instante de ruptura na viga foi de 52,55 kN, ocasionada pelo cisalhamento da biela comprimida do concreto, sem que a armadura " $A_{s(inf)}$ " (**Figura 8a**) submetida à tração, atingisse o escoamento, conforme se previa teoricamente. Esse tipo de ruptura ocorreu devido ao espessamento inadequado dos estribos, não seguindo os critérios de projeto conforme preconiza a ABNT NBR 6118, salienta-se que essa situação deve ser evitada, pois a ruptura ocorre de maneira brusca, ou seja, sem aviso (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014). Apesar de a ruptura ter ocorrido por cisalhamento da biela de compressão do concreto, observa-se no gráfico da **Figura 8b**, no trecho de deslocamentos entre 20 mm e 25 mm, uma tendência de que as armaduras tracionadas entrariam em regime de escoamento em instante posterior à ruptura das bielas de compressão, pois, para pequenos incrementos de carga, ocorrida grandes deformações (flechas).



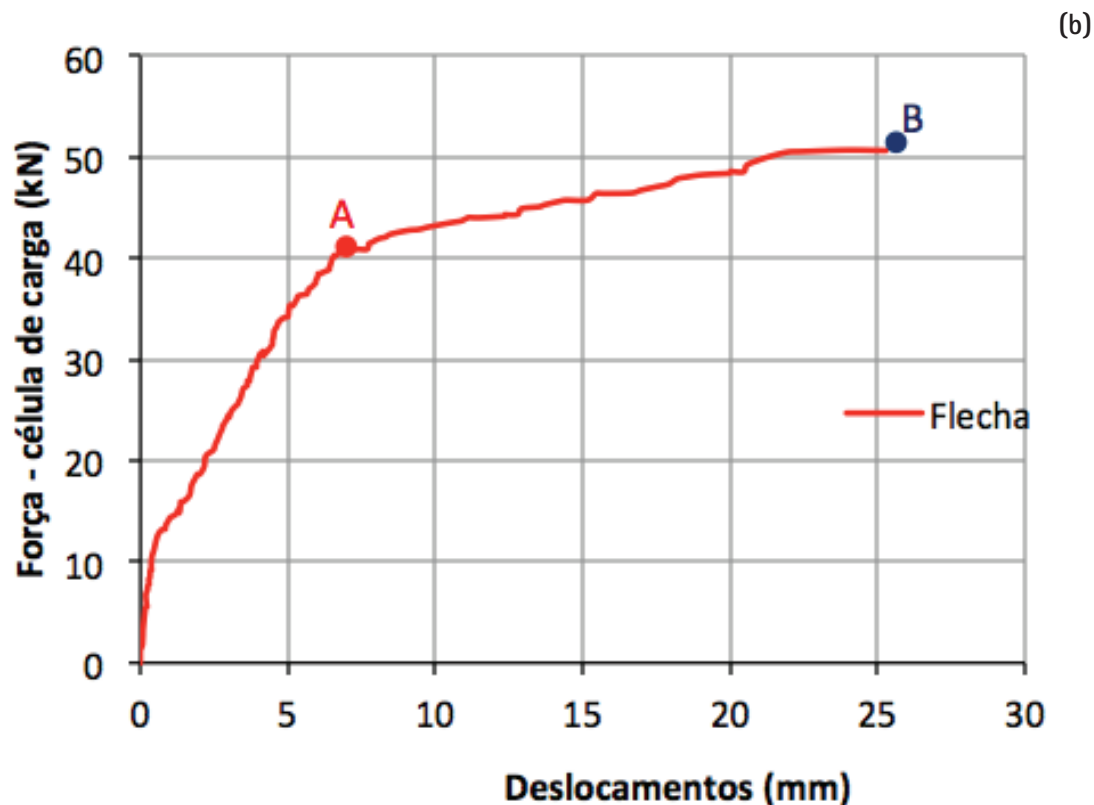


Figura 8 – Pontos de análise da viga sem reforço: (a) Gráfico da relação força-célula de carga x deformação; (b) Gráfico da relação força-célula de carga x deslocamento vertical. O ponto A indica que a partir desse instante ocorreram aumentos significativos da flecha para pequenos incrementos de carga. O ponto B corresponde à última leitura realizada de flecha antes da ruptura da viga e o ponto C corresponde à ruptura da viga.

Fonte: elaboração própria.

3.2 Viga com reforço de PRFC

O gráfico da **Figura 9** mostra as deformações específicas dos materiais (concreto, armaduras tracionadas e laminados) no meio do vão em relação aos carregamentos totais aplicados na viga. Os Pontos A', B' e C' correspondem aos mesmos valores de deformação (2,78 ‰, 3,78 ‰ e 3,97 ‰) dos pontos A, B e C obtidos no ensaio da viga de referência (sem reforço). No Ponto A', obteve-se uma força aplicada na célula de carga de 44,89 kN e, nos pontos B' e C', as forças obtidas foram 54,27 kN e 55,63 kN, respectivamente.

O ponto P1 foi considerado o valor médio de deformação das armaduras tracionadas para início de escoamento, correspondente a $\epsilon_{sy} = 4,50 \text{ ‰}$, o ponto P2 refere-se ao valor de deformação de $\epsilon_s = 10 \text{ ‰}$ nas armaduras tracionadas, que é o limite de deformação no Domínio 2 conforme estabelecido no ACI 440.2R e na ABNT NBR 6118, na condição considerada como ruptura da viga (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014).

O ponto P3 refere-se à deformação de cálculo da fibra correspondente a $(0,7 \epsilon_{fu})$, cujo valor obtido foi $\epsilon_{fd}=8,54 \text{ ‰}$ e o ponto P4 é a deformação última atingida pela fibra no momento de ruína da viga, cujo valor foi de $\epsilon_{fu}=11,9 \text{ ‰}$

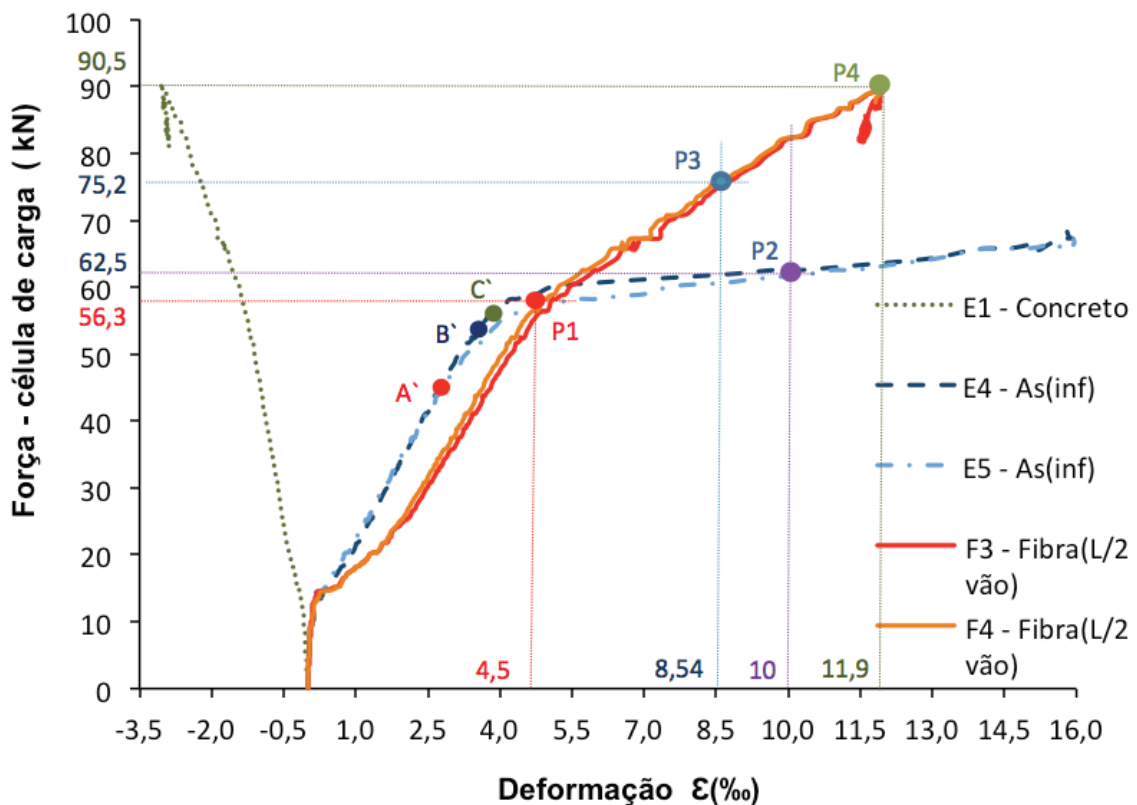


Figura 9 – Pontos de análise da viga com reforço de PRFC. Gráfico da relação força-célula de carga x deformação. Os pontos A', B' e C' correspondem aos mesmos valores de deformações obtidos na viga sem reforço. O ponto P1 refere-se ao início de escoamento das armaduras tracionadas. O ponto P2 refere-se à deformação de 10 ‰ nas armaduras tracionadas. O ponto P3 é referente ao laminado com deformação de cálculo $\epsilon_{fd} = 0,7 \cdot \epsilon_{fu}$ e o ponto P4 refere-se à fibra com deformação última ϵ_{fu} . Fonte: elaboração própria.

O gráfico da **Figura 10** mostra a relação entre às forças aplicadas na célula de carga com as forças resultantes obtidas nas armaduras tracionadas e nas fibras. A partir da deformação referente ao início de escoamento das armaduras de 4,50 ‰ (força na célula de carga de 56,3 kN), observa-se que o reforço (fibra) passou a ser responsável por absorver os carregamentos adicionais e, consequentemente, o aumento da capacidade resistente da viga.

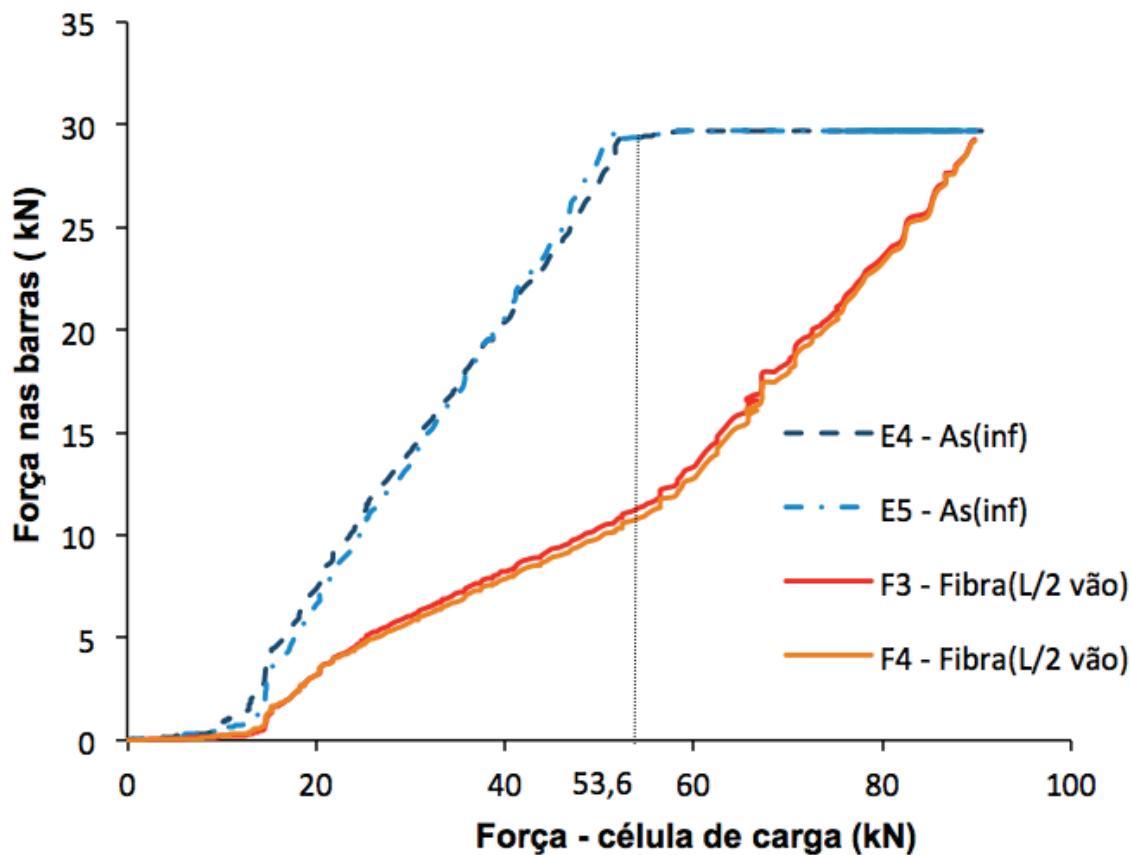


Figura 10 – Gráfico da relação força nas barras (armaduras e fibras) x força-célula de carga.
Fonte: elaboração própria.

A ruptura ocorreu no Domínio 2 com o escoamento da armadura longitudinal com deformação de 10 ‰, concreto com deformação à compressão de 1,6 ‰ e fibras com deformação média de 5,9 ‰, para uma força aplicada de 62,54 kN.

A ruína da viga reforçada ocorreu por cisalhamento da biela comprimida do concreto, com escoamento das armaduras tracionadas, cuja deformação foi superior a 15,9 ‰, deformação máxima nas fibras de 11,9 ‰ e concreto com deformação de 3,0 ‰ para máxima força aplicada de 90,54 kN.

3.3 Comparação entre os resultados dos ensaios das vigas

A Figura 11 mostra as flechas das vigas obtidas nos ensaios realizados. Observa-se a redução da flecha e o aumento da capacidade de carga para a viga reforçada. Se compararmos o deslocamento de 15 mm no meio do vão, a viga reforçada apresentou capacidade de carga de 77 kN, enquanto que na viga sem reforço o carregamento aplicado atingiu 45 kN, ou seja, um acréscimo de capacidade de carga de 58 %.

Com relação aos deslocamentos, a viga sem reforço apresentou deslocamento de 25,28 mm (última leitura registrada de flecha antes da ruína da viga) para uma carga de 50,63 kN, já a viga reforçada apresentou flecha de 6,44 mm para essa mesma carga, correspondendo a uma redução de flecha de 74,5 %. Comparando-se os resultados entre os pontos de mesma deformação das armaduras tracionadas (2,78 ‰, 3,78 ‰ e 3,97 ‰) das **Figuras 8a e 9**, a viga reforçada apresentou acréscimos de capacidade de carga não tão significativos, de 12 %, 7 % e 6 %, respectivamente. Já para deformações superiores à de escoamento da armadura $\epsilon_{sy} > 4,50 ‰$ houve acréscimo significativo de capacidade de carga da viga reforçada em comparação com a viga não reforçada, da ordem de 16 % na ruptura até 72 % na ruína.

A flecha obtida na viga reforçada na situação de ruptura foi de 9,5 mm, representando uma redução de deslocamento de 62 % em relação à flecha máxima atingida na viga sem reforço, cujo valor foi de 25,28 mm.

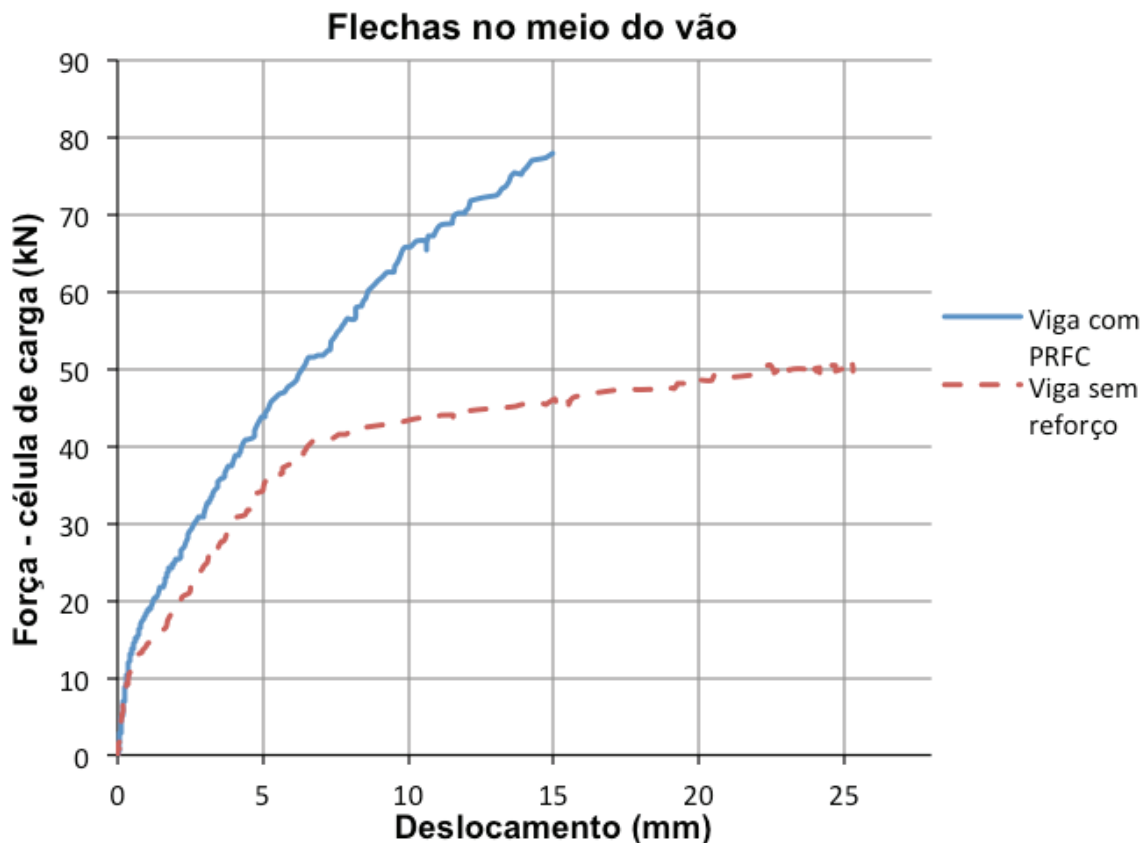


Figura 11 – Gráfico da força-célula de carga por deslocamentos verticais das vigas.
Fonte: elaboração própria.

A **Figura 12** apresenta a fissuração das vigas ensaiadas com reforço de PRFC e sem reforço após a ruína. As setas indicam o posicionamento da aplicação de carga e os triângulos representam os pontos de apoio da viga durante os ensaios. Note-se que a viga reforçada apresentou melhor distribuição de fissuras com aberturas de fissuras inferiores às da viga sem reforço.



Figura 12 – Fissuração nas vigas ensaiadas após a ruína. As setas indicam a localização dos pontos de aplicação de força durante os ensaios e os triângulos indicam os locais onde foram apoiadas as vigas. Fonte: elaboração própria.

Na região próxima ao apoio, houve o escorregamento da extremidade de um dos laminados, para uma deformação em torno de $\epsilon_u = 11,9 \text{ ‰}$, instantes antes da ruína da viga, o que não prejudicou os resultados do experimento.

A **Tabela 1** mostra os resultados experimentais das deformações nos materiais, dos carregamentos aplicados na célula de carga para os pontos analisados e das respectivas forças nas barras (armaduras e fibras) para estes carregamentos. Os valores de deformação positivos correspondem ao alongamento e negativos ao encurtamento.

Tabela 1 – Resultados experimentais das deformações específicas dos materiais para os pontos analisados e as respectivas forças nas barras (armaduras e fibras).

Vigas	Experimental												
	ϵ_s (‰)	ϵ_f (‰)	P	F (kN)	Deformações específicas nos extensômetros – ϵ (‰)						Forças (kN)		
					Armaduras inferiores		Fibras		Concreto	Força nas armaduras		Força nas Fibras	
					e4	e5	f3	f4	e1	e4	e5	-	-
Vigas sem reforço	2,78	-	A	40,22	2,8	2,7	-	-	-0,7	24,5	23,4	-	-
	3,78	-	B	50,63	3,9	3,6	-	-	-2,1	29,5	29,4	-	-
	3,97	-	C	52,55	4,2	3,8	-	-	-2,3	29,6	29,5	-	-
Vigas com reforço PRFC	2,78	-	A	44,89	2,7	2,8	3,8	3,6	-1,0	23,7	24,2	9,3	8,9
	3,78	-	B	54,27	3,7	4,1	4,7	4,5	-1,3	29,4	29,4	11,3	10,8
	3,97	-	C	55,63	3,8	4,2	4,8	4,6	-1,3	29,4	29,4	11,6	11,1
	4,50	-	P1	56,37	3,9	4,5	4,6	4,6	-1,3	29,7	29,7	11,9	11,4
	10,00	-	P2	62,54	9,8	10,4	5,7	5,7	-1,6	29,7	29,7	14,6	14,0
	-	8,54	P3	75,18	>15,9	>15,9	8,4	8,4	-2,2	29,7	29,7	21,1	20,7
	-	11,9	P4	90,54	>15,9	>15,9	11,9	11,9	-3,0	29,7	29,7	29,2	29,2

Notas:

ϵ_s : Deformação específica das armaduras tracionadas.

ϵ_f : Deformação específica do reforço de fibras de carbono.

P: Pontos de análise das curvas.

F: Força aplicada na célula de carga em kN.

e: Valores de deformação (‰) dos extensômetros instalados no concreto e nas armaduras.

F: Valores de deformação (‰) dos extensômetros instalados nos reforços de fibra de carbono.

3.4 Resultados do estudo analítico

O estudo analítico consistiu em determinar teoricamente os carregamentos aplicados na viga e as forças nos elementos tracionados, com base nas deformações das armaduras e dos laminados obtidas nos pontos dos gráficos das **Figuras 8a e 9 (Tabela 2)**.

Essa verificação seguiu os procedimentos de cálculo apresentados no item 2.4 e os critérios de verificação das normas ABNT NBR 6118 e ACI 440.2R, sendo eles: as deformações no concreto e na armadura são proporcionais às suas respectivas distâncias ao eixo da linha neutra; as seções transversais se mantêm planas após as deformações e a deformação das barras passivas aderentes em tração ou compressão são as mesmas do concreto em seu entorno; a máxima deformação no concreto comprimido é de 3 ‰ (ACI 440.2R) e 3,5 ‰ (ABNT NBR 6118); a resistência à tração do concreto é considerada nula; o diagrama tensão x deformação do laminado de fibra de carbono é considerado elástico-linear até a ruptura e é admitida a perfeita aderência entre o concreto e o laminado (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014).

A posição de linha neutra (x) para equilíbrio da seção está expressa na **Equação 4**, onde: f_s e f_{fe} são as tensões atuantes na armadura e na fibra à tração, A_s e A_f são suas respectivas áreas, o coeficiente 0,68 corresponde ao produto de 0,85 da tensão no concreto com a altura 0,80 da região comprimida para uma seção retangular, b é a largura da seção e f_{cj} é a resistência à compressão do concreto no dia do ensaio (28 dias). As letras d e d_f da **Equação 5** referem-se às distâncias entre a forças resultantes de tração das armaduras e das fibras até a face mais comprimida da viga, para determinação do momento nominal.

$$x = \frac{f_s \cdot A_s + f_{fe} \cdot A_f}{0,68 f_{cj} \cdot b} \quad (4)$$

$$M_n = f_s \cdot A_s (d - 0,4 \cdot x) + f_{fe} \cdot A_f ((d_f) - 0,4 \cdot x) \quad (5)$$

Tabela 2 – Previsão teórica das deformações para os pontos analisados e as respectivas forças nas barras (armaduras e fibras).

Vigas	ϵ_s (‰)	ϵ_f (‰)	P	F_t (kN)	Teórico			
					Forças (kN)			
					Armaduras inferiores		Fibras	
Vigas sem reforço	2,78	-	A	28,75	23,4	23,4	-	-
	3,78	-	B	35,05	28,8	28,8	-	-
	3,97	-	C	35,17	28,9	28,9	-	-
Vigas com reforço PRFC	2,78	-	A	39,64	23,4	23,4	8,00	8,00
	3,78	-	B	49,66	28,8	28,8	10,1	10,1
	3,97	-	C	50,47	28,9	28,9	11,5	11,5
	4,50	-	P1	52,00	29,9	29,9	12,6	12,6
	10,00	-	P2	73,00	29,9	29,9	29,4	29,4
	-	8,54	P3	62,79	29,9	29,9	21,0	21,0
	-	11,9	P4	74,00	29,9	29,9	30,0	30,0

Notas:

ϵ_s : Deformação específica das armaduras tracionadas.

ϵ_f : Deformação específica do reforço de fibras de carbono.

P: Pontos de análise das curvas.

F_t : Força teórica prevista na célula de carga em kN.

Comparando-se os resultados apresentados na **Tabela 1** e **Tabela 2**, para a deformação de 10 ‰ nas armaduras, o valor da capacidade de carga (62,54 kN) da viga reforçada (ensaiada) foi inferior ao valor obtido na análise teórica (73 kN), da ordem de 13 %. Já, para as deformações de 8,54 ‰ e 11,9 ‰, houve um acréscimo da capacidade de carga da viga ensaiada em relação ao valor teórico.

A **Tabela 3** mostra as relações entre os resultados das forças aplicadas na viga (célula de carga) para todas as deformações analisadas.

Tabela 3 – Relações entre os resultados das forças aplicadas nas vigas (célula de carga) com as deformações dos pontos analisados.

Deformações ϵ (‰)	Forças aplicadas nas vigas (kN)				Relações entre as forças (%)			
	Viga teórica sem reforço	Viga ensaiada sem reforço	Viga teórica sem reforço	Viga teórica com reforço PRFC	$\frac{(4)}{(3)}$	$\frac{(2)}{(1)}$	$\frac{(4)}{(2)}$	$\frac{(3)}{(1)}$
2,78	28,75	40,28	39,64	44,89	113	140	112	138
3,78	35,05	50,63	49,66	54,27	109	144	107	142
3,97	35,17	52,55	50,47	55,63	110	149	106	144
4,50	-	-	52,00	56,37	108	-	-	-
10,00	-	-	73,00	62,54	86	-	-	-
8,54*	-	-	62,79	75,18	120	-	-	-
11,9*	-	-	74,00	90,54	122	-	-	-

Nota:

*Deformações obtidas nas fibras

Observam-se pela **Tabela 3** que as forças obtidas no ensaio da viga sem reforço, foram superiores às forças teóricas previstas, conforme a relação (2)/(1), variando de 40 % a 49 %. O acréscimo de capacidade de carga entre as análises teóricas, relativas à viga reforçada em relação à viga sem reforço, foi de 38 % a 44 %, conforme a relação (3)/(1).

4 Conclusões

A metodologia utilizada no ensaio da viga reforçada mostrou-se adequada e os resultados obtidos indicaram que o reforço com uso de laminado de PRFC inserido no cobrimento de concreto (NSM) proporcionou um aumento da capacidade de carga e uma redução de flechas da viga reforçada em comparação com a viga de referência (sem reforço).

A ruptura da viga de referência ocorreu por cisalhamento da biela de compressão devido ao espaçamento inadequado entre os estribos, sem que a armadura tracionada da região instrumentada atingisse o escoamento.

Já na viga reforçada, a ruptura ocorreu no Domínio 2 com o escoamento da armadura longitudinal com deformação de 10 ‰, concreto com deformação à compressão de 1,6 ‰ e fibras com deformação média de 5,8 ‰. O trabalho em conjuntos dos laminados e armaduras da região tracionada da viga reforçada permitiu que as armaduras tracionadas atingissem o escoamento, alterando o tipo de ruptura da viga, passando de frágil (viga sem reforço), para uma ruptura dúctil à flexão, no Domínio 2.

O acréscimo de capacidade de carga da viga reforçada em comparação com a viga sem reforço, na ruptura, foi de 16 % com uma redução de flecha de 62 % e para a ruína foi de 72 % com uma redução de flecha de 74,5 %.

Na região próxima ao apoio, houve o escorregamento da extremidade de um dos laminados, para uma deformação próxima de $\epsilon_u = 11,9$ ‰, ou seja, após a ruptura teórica, sem prejuízo aos resultados.

5 Referências

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 440.2R-08**: Guide for the design and construction of externally bonded FRP systems for strengthening concrete structures. Farmington Hills: ACI, 2008. 80 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3039/D 3039M**: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. West Conshohocken: ASTM, 2008. p. 105-116.

ARQUEZ, A. P. **Aplicação de laminado de polímero reforçado com fibras de carbono (PRFC) inserido em substrato de microconcreto com fibras de aço para reforço à flexão de vigas de concreto armado**. 2010. 242 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2007. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projetos de estruturas de concreto: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. 238p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7480**: Aço – Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado: Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2008a. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8522**: Concreto – Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2008b. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 6892-1**: Materiais metálicos – Ensaio de tração Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente. Rio de Janeiro: ABNT, 2013. 70p.

CARVALHO, T. S. **Reforço à flexão de vigas de betão armado com compósitos de CFRP**. 2010. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

MACHADO, A. P.; MACHADO, B.A. **Reforço de estruturas de concreto armado com sistemas compostos FRP**: teoria e prática. São Paulo: PINI, 2015, 517 p.

VIEIRA, A. C. C. **Influência da pré-fendilhação do betão no reforço à flexão de vigas de betão armado com laminados de CRFP inseridos**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2013.

Emissão de material particulado (MP) na queima de óleo combustível nacional

Emission of particulate material (PM) in the burning of Brazilian fuel oil

Renato Vergnhanini Filho^a

^a Laboratório de Engenharia Térmica, Centro de Tecnologia Mecânica, Naval e Elétrica, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: vergnhan@ipt.br

Palavras-chave:
material particulado (MP);
óleo combustível nacional;
combustão industrial; poluição atmosférica.

Keywords:
Particulate matter (PM); Brazilian fuel oil; industrial combustion; air pollution.

Resumo

Os óleos combustíveis utilizados no Brasil são comumente chamados de "ultraviscosos" devido ao fato de possuírem viscosidade bem superior aos utilizados em outros países. O emprego desses óleos em equipamentos de combustão convencionais (fornos e caldeiras) tem alta propensão à emissão de poluentes atmosféricos, em particular, de material particulado (MP). O MP emitido é, basicamente, orgânico e constitui-se de uma parcela menor de partículas de pequeno diâmetro (inferior a 1 µm), denominadas de "fuligem ou soot" e de uma parcela preponderante de partículas maiores (de até 100 µm, aproximadamente), denominadas de "coque ou coke". O MP na atmosfera é prejudicial ao meio ambiente, podendo causar no homem doenças respiratórias. Os órgãos ambientais nacionais possuem estações de monitoramento atmosférico e legislações que estabelecem padrões de qualidade do ar e de emissão para esse poluente. A emissão de MP pode ser reduzida, empregando-se sistemas de limpeza de gases (separadores centrifugos, filtros, lavadores, precipitadores eletrostáticos) ou atuando-se no processo de modo a minimizar a sua formação (ajuste do excesso de ar de combustão, melhora da nebulização do óleo e de sua mistura com o ar na câmara de combustão, emprego de óleo emulsionado, uso de aditivos de combustão - catalisadores e dispersantes de asfaltenos). Essas últimas, podendo ser muito efetivas, vêm sendo investigadas há vários anos pelo Laboratório de Engenharia Térmica (LET) do IPT. Já foram realizados extensos trabalhos experimentais utilizando as fornalhas de testes e a bancada de nebulização do Laboratório. Além disso, a equipe do LET tem ido regularmente às indústrias com sua unidade móvel para levantamento das emissões de MP e demais variáveis do processo de combustão para, em seguida, recomendar e eventualmente implantar medidas que levem à sua redução.

Abstract

The fuel oils used in Brazil are commonly called "ultra-viscous" due to the fact that they have viscosity well above those used in other countries. The use of these oils in conventional combustion equipment (furnaces and boilers) has a high propensity to emit atmospheric pollutants, particularly particulate matter (PM). The emitted PM is basically organic and consists of a smaller portion of small particles (less than 1 μm), called "soot" and a preponderant portion of larger particles (up to about 100 μm), called "coke". PM in the atmosphere is harmful to the environment and can cause respiratory illness in humans. National environmental agencies have atmospheric monitoring stations and legislation that establish air quality and emission standards for this pollutant. PM emission can be reduced by using gas cleaning systems (centrifugal separators, filters, scrubbers, electrostatic precipitators) or by acting on the process in order to minimize its formation (adjustment of excess combustion air, improved in the nebulization of the oil, improved in the mixing of the oil with the air in the combustion chamber, use of emulsified oil, use of combustion additives - catalysts and asphaltene dispersants). These last ones, being very effective, have been investigated for several years by the Thermal Engineering Laboratory of Institute for Technological Research of the State of São Paulo. Extensive experimental work has already been carried out using the test furnaces and the laboratory nebulization bench. In addition, the Laboratory team has regularly gone to the industries with its mobile unit to survey PM emissions and other variables of the combustion process and then recommend and eventually implement measures that lead to its reduction.

1 Óleos combustíveis nacionais (GARCIA, 2013)

O petróleo no processo de refino é fracionado, sequencialmente, em unidades de destilação atmosférica e a vácuo, gerando como produto de fundo o denominado resíduo de vácuo (RESVAC). O RESVAC submetido a um processo de desasfaltação gera, entre outros, o denominado resíduo asfáltico (RASF). O RESVAC e o RASF, eventualmente diluídos com frações mais leves, constituem os óleos combustíveis nacionais. Tais óleos são classificados, desde 1987, de acordo com o teor de enxofre (tipo A - teor de enxofre superior a 1 % e tipo B - teor de enxofre inferior ou igual a 1 %) e a viscosidade (tipos 1 a 9, em ordem crescente de viscosidade - **Tabela 1**). Em 30.04.1999, a Agência Nacional de Petróleo (1999) estabeleceu especificação formal para quatro desses tipos de óleos (**Tabela 2**).

A participação dos óleos nacionais no consumo de energia pela indústria é significativa, embora venha caindo nos últimos anos - 2,6 % em 2015, contra quase o dobro há dez anos (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016), devido à crescente participação de outros combustíveis. Os óleos de maior teor de enxofre e viscosidade são os de menor preço, porém têm maiores custos operacionais - armazenagem, manuseio e queima (GARCIA; BERNARDES, 1992; SHELL, 2007).

Os óleos nacionais são comumente denominados de "ultraviscosos", pois possuem viscosidade bastante superior aos geralmente utilizados em outros países - por exemplo, o óleo mais "pesado" utilizado nos Estados Unidos tem a denominação "number 6" (ou "RFO - residual fuel oil" ou "bunker

6") e na sua especificação consta viscosidade máxima de 330 SSF a 50 °C (*AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*, 1976), ou seja, ele é mais "leve" do que o óleo nacional menos viscoso (o de nº 1). Tal característica traz como consequência na sua queima, elevada propensão à emissão de produtos da combustão incompleta, em particular, de material particulado (MP), poluente que tem sido objeto de controle cada vez maior dos órgãos ambientais.

Tabela 1 – Viscosidade dos óleos combustíveis nacionais

Tipo (A ou B)	Viscosidade Saybolt Furol (SSF) a 50 °C (s) – μ
1	< 600
2	$600 \leq \mu < 900$
3	$900 \leq \mu < 2.400$
4	$2.400 \leq \mu < 10.000$
5	$10.000 \leq \mu < 30.000$
6	$30.000 \leq \mu < 80.000$
7	$80.000 \leq \mu < 300.000$
8	$300.000 \leq \mu < 1.000.000$
9	$\geq 1.000.000$

Tabela 2 – Especificação dos óleos combustíveis nacionais

Característica	Unidade	Tipo A1	Tipo A2	Tipo B1	Tipo B2
Viscosidade cinemática a 60 °C, máx.	mm ² /s (cSt)	620	960	620	960
Viscosidade SSF a 50 °C, máx.	s	600	900	600	900
Enxofre, máx.	% em massa	2,5	2,5	1,0	1,1
Água e sedimentos, máx.	% em volume	2,0			
Ponto de fulgor, mín.	°C	66			
Vanádio, máx.	mg/kg	200			
Ponto de fluidez superior, máx.	°C	Entre 15 e 27, dependendo do estado brasileiro e da época do ano			

2 Material particulado na atmosfera (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016; 2017)

O material particulado presente na atmosfera provém de fontes móveis (veículos em geral) e fixas (processos industriais, ressuspensão de partículas do solo, aerossóis formados na atmosfera) e seu potencial de causar mal à saúde do homem está diretamente associado ao seu tamanho - quanto

menores as partículas maiores os efeitos provocados. As partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor ou igual a $10\ \mu\text{m}$ (MP_{10}), denominadas "partículas inaláveis", tendem a ficar retidas na parte superior do sistema respiratório ou penetrar mais profundamente, alcançando os alvéolos pulmonares. Dessa parcela, as de diâmetro menor ou igual a $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$), denominadas "partículas inaláveis finas", são as que têm maior probabilidade de se alojarem no pulmão.

No Estado de São Paulo, a CETESB, com suas estações móveis e fixas de monitoramento ambiental, tem acompanhado as concentrações de MP na atmosfera e constatado que, graças às suas ações de controle, vem caindo o número de vezes que os padrões de qualidade do ar são superados.

3 Legislação ambiental

A emissão de MP pela indústria é regulamentada na grande maioria dos países. Os Estados Unidos, por exemplo, têm uma legislação bastante completa e abrangente (*UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY*, 1999).

A legislação brasileira é mais recente e não engloba a totalidade dos combustíveis e processos. As fontes fixas de combustão que entraram em operação a partir de 02.01.2007 devem obedecer à resolução CONAMA nº 382 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006), enquanto que para as "antigas" (anteriores a 02.01.2007) vale a CONAMA nº 436 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). Por exemplo, para um equipamento industrial "novo" ou "antigo" e no qual não há contato direto dos produtos da combustão com o material ou produto processado (caldeiras e fornos petroquímicos, por exemplo) são fixados limites de emissão de MP na queima de óleo combustível (padrões de emissão) em função do seu porte (**Tabela 3**).

Há estados no Brasil que fixam padrões de emissão mais restritivos, considerando a localização da fonte ou a qualidade do ar no seu entorno. Outros preferem não estabelecer padrões estaduais, mais exigem que seja implantada a "melhor tecnologia de controle disponível" (*BACT - Best Available Control Technology*).

Tabela 3 - Padrões de emissão de MP na queima de óleo combustível.

Potência térmica nominal (MW)*	MP (mg/Nm ³ , base seca, referido a 3,0 % de O ₂ nos gases)
Menor que 10	300
Entre 10 e 70	250
Maior que 70	100

* Obtida pela multiplicação da quantidade de óleo combustível queimado por unidade de tempo (vazão) pelo seu poder calorífico inferior (PCI); o PCI do óleo é da ordem de (39 a 40) MJ/kg.

4 Formação e emissão de MP na queima de óleos combustíveis nacionais (BLAS, 1998; CARVALHO JÚNIOR; LACAVA, 2003; VERGNHANINI FILHO, 1986)

Na queima de combustíveis líquidos, é usual a presença nos gases de combustão de MP proveniente de três possíveis fontes:

- material orgânico resultante da coqueificação das gotas ("coque - coke" ou "cenosfera - cenosphere");
- material orgânico formado a partir de frações evaporadas das gotas ("fuligem - soot") e
- material inorgânico presente no combustível ("cinzas - ash").

A combustão de líquidos em equipamentos industriais convencionais (fornos, caldeiras) é precedida pela sua nebulização imediatamente a jusante do bocal do queimador (gotas de (10 a 100) μm). A **Figura 1** ilustra o mecanismo de combustão de uma gota de líquido (MESSIAS, 1986).

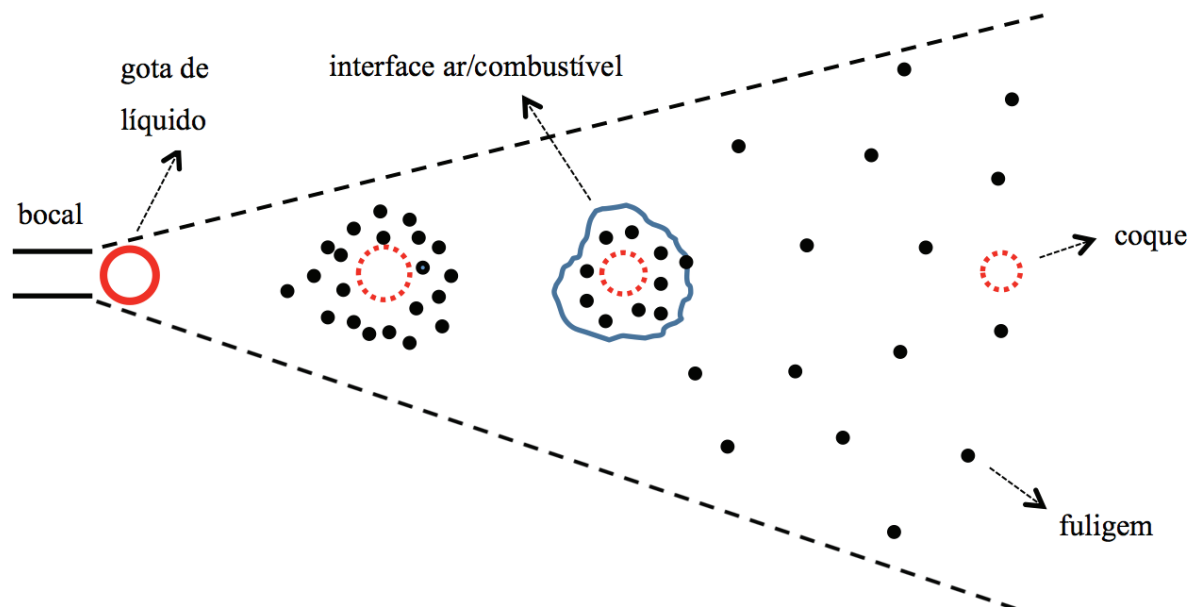


Figura 1 - Mecanismo de combustão de uma gota de líquido.
Fonte: Messias (1986).

Cada gota, desprezando-se o efeito das demais, à medida que se desloca no interior da câmara de combustão e atravessa regiões de temperaturas crescentes, vai se aquecendo e se evaporando, de tal forma que vai se formando à sua volta uma camada de mistura ar primário/gases de combustão/vapor do líquido. Num dado ponto, de temperatura e de concentração da mistura adequadas, se dá a ignição da mistura gasosa. A partir daí se estabelece uma chama em torno da partícula, a qual passará a fornecer calor para que a gota continue evaporando. Após a ignição, na medida em que a gota se evapora, entre a zona de reação (interface O_2 /combustível de alta temperatura, que se estabelece ao redor da gota) e a própria gota, parte das moléculas do combustível no estado vapor, encontrando condições propícias (alta temperatura e deficiência de O_2) sofrem craqueamento e polimerização simultânea, dando origem às partículas de fuligem.

Tais partículas, de diâmetro inferior a 20 Å, tendem a acompanhar as linhas de corrente no interior da câmara de combustão, sofrendo, simultaneamente, processos de oxidação, coagulação e crescimento superficial até serem emitidas, via gases de combustão, individualmente (esferoides de diâmetro inferior a 1 μm) ou agregadas a inorgânicos ou a partículas de coque.

As gotas, em seu deslocamento pela câmara de combustão, vão tomando forma de cenosferas, com composição se aproximando à do coque (elevada relação C/H) e mantendo ainda relativamente altos teores de enxofre e metais. Ao final da câmara de combustão, gotas não totalmente oxidadas, serão emitidas na forma de partículas esféricas ocas, geralmente denominadas "coque" ou "cenosfera", de diâmetro na faixa de (1 a 100) μm e em cujas cavidades poderão estar alojados fuligem e inorgânicos.

Quanto aos inorgânicos do combustível, em sua maioria são oxidados na chama, formando muitas vezes compostos complexos resultantes da interação de óxidos e sulfatos. Esse material, na fase vapor, líquido ou sólido, é "arrastado" pelos gases indo se depositar no interior do equipamento de combustão por efeito de impacto ou de difusão, ou é emitido, em sua maioria, na forma de partículas sólidas, relativamente pequenas, muitas vezes agregadas ao material orgânico efluente do processo, denominadas genericamente de "cinzas".

Portanto, quando se fala em emissão de MP por fontes estacionárias de combustão via gases, está se referindo à emissão de partículas de fuligem, de coque e de cinzas, individualmente ou agregadas.

No caso da combustão dos óleos nacionais, trabalhos experimentais reportados em literatura, e principalmente naqueles feitos pelo IPT, mostraram que as partículas de coque são as preponderantes entre o material sólido emitido. Partículas de fuligem se formam em abundância no interior das chamas, porém, em condições usuais de operação de processos de combustão, são em sua maioria completamente oxidadas. Partículas de inorgânicos também contribuem minoritariamente com o total de MP emitido, dado que o teor de inorgânicos do óleo é relativamente baixo (tipicamente, bem inferior a 0,1 %). A **Figura 2** mostra fotos ampliadas típicas de MP coletado em gases efluentes da queima de óleos combustíveis nacionais.

5 Técnicas de controle das emissões de MP (VERGNHANINI FILHO, 1986)

As técnicas de controle das emissões de MP em processos de combustão industrial se dividem em dois grupos: as aplicadas ao processo e as aplicadas aos gases de combustão. Essas últimas consistem na instalação na chaminé de sistemas que removam parte do MP presente nos gases; destacam-se o emprego de separadores centrífugos (ciclones e multiciclones), filtros de manga, câmaras inerciais, lavadores tipo Venturi, lavadores tipo *spray* e precipitadores eletrostáticos (STRAUSS, 1975; MALVISI, 2010). Tais técnicas são bastante efetivas, porém do ponto de vista econômico são menos atraentes do que as primeiras.

A formação de MP na combustão pode ser reduzida pelo emprego dos seguintes artificios:

- ajuste do excesso de ar de combustão;
- melhora da nebulização - modificações na geometria do bocal e ajuste de variáveis operacionais (viscosidade, quantidade e tipo de fluido de nebulização);
- melhora da mistura entre o ar e o combustível;
- uso de emulsões água-óleo e óleo-água; e
- uso de aditivos de combustão - catalisadores e dispersantes de asfaltenos.

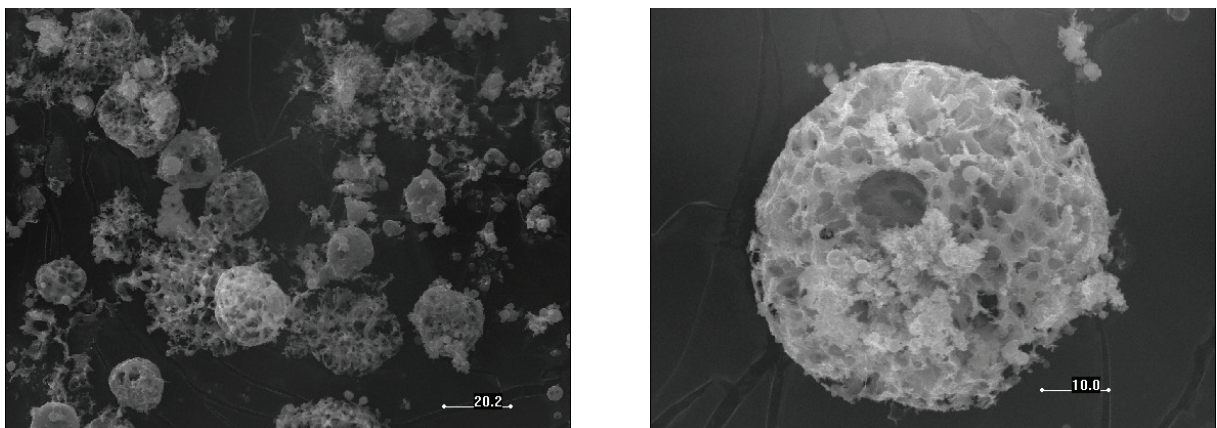


Figura 2 – Fotos ampliadas de MP coletado em gases efluentes da queima de óleos nacionais.
Fonte: elaboração própria.

6 Atuação do IPT

6.1 Ajuste do excesso de ar de equipamentos de combustão

A equipe do LET tem ido regularmente às indústrias com sua unidade móvel (**Figura 3**) (VERGNHANINI FILHO; ANDRADE; BRITO, 2013) equipada com instrumentação adequada para a medição da composição dos gases de combustão de seus equipamentos. As medições visam levantar o excesso de ar "ideal" para cada equipamento, operando com um dado combustível e numa dada condição operacional (potência, ajuste de queimador etc.). O excesso "ideal" é definido como um valor abaixo do qual as taxas de emissão de produtos da combustão incompleta do combustível (MP e monóxido de carbono, principalmente) se tornam bastante elevadas e acima do qual pouco se alteram, implicando, porém, num maior consumo de combustível. A curva típica de excesso de ar versus taxa de emissão de produtos da combustão incompleta é mostrada na **Figura 4**.



Figura 3 - Equipe do LET na indústria.
Fonte: elaboração própria.

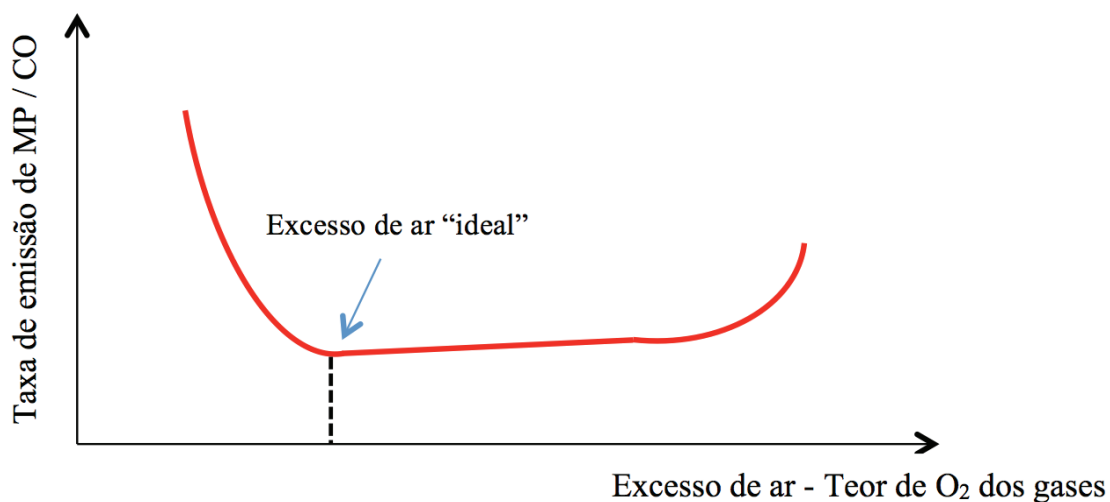


Figura 4 - Curva típica de excesso de ar versus taxa de emissão de produtos da combustão incompleta.
Fonte: elaboração própria.

6.2 Melhora da nebulização (MESSIAS, 2006)

O processo de nebulização de líquidos vem sendo investigado experimentalmente pelo LET há vários anos, basicamente desde a montagem em 1998, em parceria com a Petrobras, de uma instalação a laser destinada à caracterização de sprays combustíveis, com ênfase nos óleos combustíveis nacionais (Figura 5).



Figura 5 – Estação de avaliação de bocais nebulizadores do IPT.

Fonte: elaboração própria.

A bancada de nebulização permite a medição da distribuição granulométrica e do diâmetro médio das gotas do *spray* obtido, e tem sido utilizada na avaliação do desempenho de bocais nebulizadores existentes, podendo operar com bocais em escala real, com vazões de óleo de até 5.000 kg/h. Ela tem sido empregada, também, no desenvolvimento de novos bocais, na avaliação da vida útil de bocais e nas investigações relativas à influência de parâmetros operacionais (viscosidade, quantidade e tipo de fluido de nebulização) na qualidade da nebulização.

6.3 Uso de emulsões água-óleo / óleo-água

Quando o óleo e a água são misturados na presença de um agente emulsionante, pode ocorrer dois tipos de emulsão: quando o óleo fica disperso se forma a emulsão óleo em água (O/W) e se a fase aquosa for a dispersa será a emulsão água em óleo (W/O). O procedimento tem vários objetivos, porém o principal é a melhora da nebulização do óleo. Por exemplo, uma emulsão O/W com 30 % de água em massa, leva, devido à imediata evaporação da água na câmara de combustão, a uma liberação de partículas de combustível com diâmetros sete a oito vezes menores do que as partículas de emulsão geradas na nebulização.

Um dos primeiros trabalhos realizados pelo IPT envolvendo emulsões foi financiado pela Petrobras e constou de um conjunto de experimentos na fornalha de testes do LET operando com emulsão de resíduo asfáltico em água e com óleo combustível não emulsionado. O trabalho foi apresentado num *workshop* de combustão e propulsão (MESSIAS et al., 1989).

6.4 Uso de aditivos de combustão

Os aditivos misturados ao óleo atuam diretamente sobre sua queima com o objetivo de torná-la mais eficiente e, como consequência, menos propensa à emissão de MP. Há, basicamente, dois tipos de aditivos, denominados respectivamente de "dispersantes de asfaltenos" e de "catalisadores de combustão".

Os asfaltenos compõem uma "família" de hidrocarbonetos presentes nos óleos, de cadeia fechada, sobretudo aromáticos, de altíssima massa molecular e de alta propensão a se aglomerarem, dificultando sua combustão completa. Os "dispersantes de asfaltenos" são hidrocarbonetos solúveis no óleo que agem no sentido de inibir a formação desses aglomerados, tornando os asfaltenos mais dispersos nas gotas formadas na nebulização do óleo, facilitando a sua abordagem pelas moléculas de oxigênio.

Os "catalisadores de combustão" são organometálicos, ou seja, compostos que contêm pelo menos uma ligação carbono-metal e é atribuída a eles atividade catalítica nas reações heterogêneas de oxidação das partículas de coque. Há poucas referências na literatura sobre os organometálicos utilizados; há algumas menções ao uso dos ferrocenos - $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ e seus derivados.

Desde 1990, já se falava no Brasil sobre o uso de aditivos de combustão, porém o descrédito da indústria era grande, pois os fornecedores não apresentavam garantias de sua eficácia para óleos da natureza dos nossos, bem mais "pesados" do que os utilizados na Europa e Estados Unidos. Dentro desse contexto, por meio de projetos internos (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1992-1993; 1996; 1998), o IPT desenvolveu metodologia para a avaliação de aditivos para óleo combustível e mostrou que o emprego deles poderia levar a bons resultados. A **Figura 6** mostra uma instalação típica montada pelo LET para a avaliação de aditivos.

Seguiu-se a esse desenvolvimento, a realização de vários projetos para a Shell que culminaram no lançamento pela empresa do denominado "*OC-Plus*" - óleo combustível aditivado com promessa de redução de até 75 % na emissão de MP.

Posteriormente, surgiu o interesse da Petrobras. Os fabricantes de aditivos interessados em serem fornecedores da Petrobras deveriam, preliminarmente, submeter seu produto a ensaio de desempenho no IPT. Na oportunidade, após terem sido queimadas toneladas de óleo na fornalha de testes do LET, aditivadas com produtos de diferentes fornecedores, nacionais e estrangeiros, a Petrobras selecionou uma das empresas e lançou seu óleo combustível aditivado, o denominado "*Add Cleaner*", com desempenho semelhante ao "*OC-Plus*".

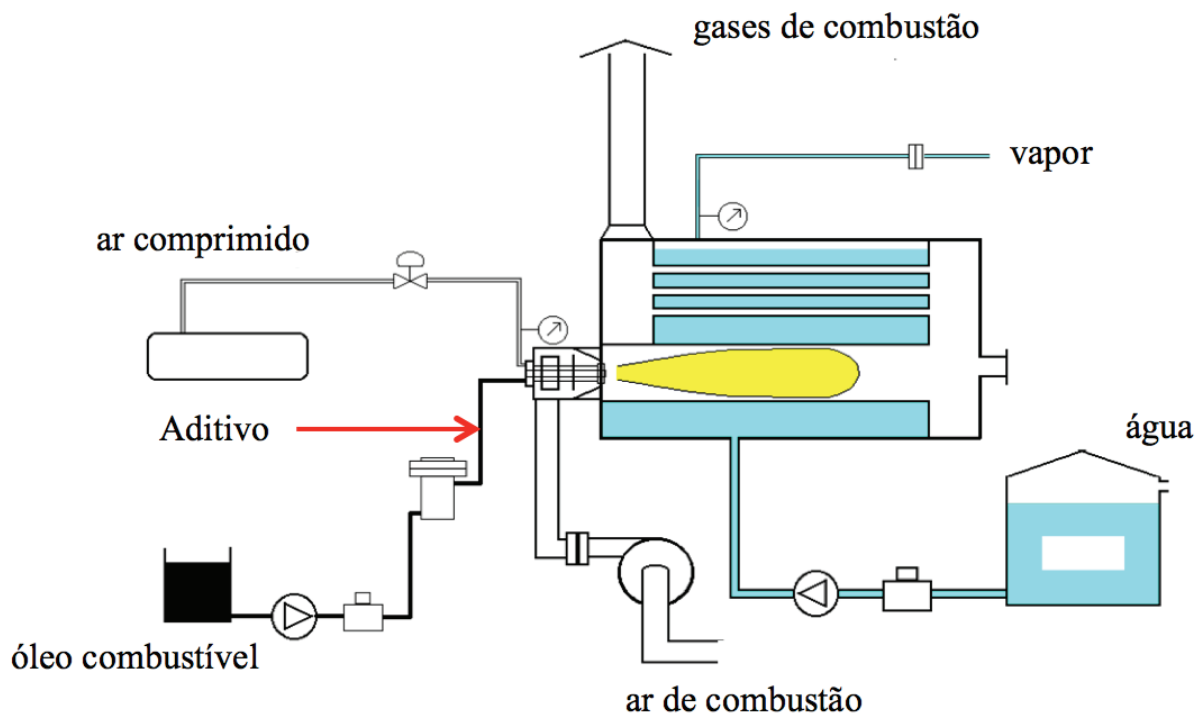


Figura 6 - Instalação do LET para a avaliação de aditivos.

Fonte: elaboração própria.

Ensaio com aditivos foram realizados, também, para a Oryxe, multinacional sediada na Califórnia (EUA) e, mais recentemente, no final de 2010, para a Lubrizol. Esse último, nas instalações de terceiro, previamente preparadas pelo LET para os testes.

Os resultados satisfatórios obtidos nos trabalhos com aditivos de combustão permitiram sua divulgação nos meios nacional e internacional de maior relevância da área de engenharia térmica/combustão (VERGNHANINI FILHO; SOUSA; MESSIAS; SANTOS, 1999; VERGNHANINI FILHO; SOUSA; SABINO; LASSEN, 2003a; VERGNHANINI FILHO; SOUSA; SABINO; LASSEN, 2003b; VERGNHANINI FILHO; HUA; MIGUEL JÚNIOR; FACINI, 2008).

6.5 Disseminação de conhecimento

A difusão do conhecimento que vem sendo adquirido pela equipe do LET tem sido feita por meio da publicação de artigos, da participação em eventos e, principalmente, da apresentação do tema no curso "Combustão Industrial", que vem sendo ministrado regularmente pelo IPT desde 1986 nas modalidades aberta e *in-company* (VERGNHANINI FILHO, 1986).

7 Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria no 80, 30 de abril de 1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 003/99, anexo a esta Portaria, que especifica os óleos combustíveis de origem nacional ou importados a serem comercializados em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, 3 maio 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ANSI/ASTM D 396 – 76**: Standard specification for fuel oils. West Conshohocken: ASTM, 1976.

BLAS, L. S. M. **Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels**. 1998. 266 f. Thesis (Doctor of philosophy) - University of London, London, 1998.

CARVALHO JÚNIOR, J. A.; LACAVA, P. T. **Emissões em processo de combustão**. 1.ed. São Paulo: UNESP, 2003. 135 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2015**. São Paulo: CETESB, 2016. (Série Relatórios).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Poluentes**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 340 p.

GARCIA, R.; BERNARDES, H. J. **Manual de utilização de óleos combustíveis ultraviscosos**. 2. ed. Belo Horizonte, 1992. 141 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Determinação experimental da relação entre o excesso de ar e a emissão de material particulado na combustão de óleos ultraviscosos**. São Paulo: IPT, 1992 - 1993. (Relatórios nos 30.876, 31.381 e 31.502).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estudo dos efeitos do emprego de aditivos a óleos combustíveis pesados nas taxas de emissão de materiais particulados resultantes da combustão desses óleos**. São Paulo: IPT, 1996. (Relatório IPT no 33.841).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Verificação experimental da eficácia do uso de aditivo na redução da emissão de material particulado na queima de óleo combustível**. São Paulo: IPT, 1998. (Relatório IPT no 38.096).

MALVISI, F. **Estudo da poluição atmosférica causada pela queima de óleo combustível em caldeira e seleção de equipamento de abatimento de material particulado em caldeira flamotubular a óleo combustível nacional como estudo de caso**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2010.

MESSIAS, L. S. **Combustão de líquidos**. São Paulo: IPT, 1986, 116 p. (Apostila do Curso Combustão Industrial).

MESSIAS, L. S. **Análise experimental de bocais nebulizadores visando reduzir emissões atmosféricas na combustão de óleos ultraviscosos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2006.

MESSIAS, L. S.; SANTOS, M. M.; SOUSA, F. D. A.; KUNERT, R. Comparação do comportamento entre chama de emulsão de resíduo asfáltico em água e chama de óleo combustível residual. In: WORKSHOP DE COMBUSTÃO E PROPULSÃO, 3., 1989, Lorena. **Anais...** São José dos Campos: Instituto de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, 1989.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2 jan. 2007. p. 131.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 436, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 dez. 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional (BEN) 2016 (ano base 2015)**. Rio de Janeiro, junho 2016.

SHELL BRASIL **Óleos combustíveis – entrega, armazenagem e manuseio**. [S.I.]: Gerência Técnica de Combustíveis – Mercado comercial, 2007. 59 p.

STRAUSS, W. **Industrial Gas Cleaning**. 2. ed. Oxford: Pergamon Press, 1975.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Part 60 - Standards of performance for new stationary sources. **The Code of Federal Regulations (CFR)**, Title 40 - Protection of Environmental, Chapter I - Environmental Protection Agency, Subchapter C - Air Programs. Washington: EPA, 1999. Disponível em: <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr60_main_02.tpl>. Acesso em: 13 maio 2016.

VERGNHANINI FILHO, R.; ANDRADE, L. A.; BRITO, H. B. Unidade móvel para avaliação do consumo de energia e da emissão de poluentes atmosféricos de equipamentos industriais de combustão. In: SEMINÁRIO DE BALANÇOS ENERGÉTICOS GLOBAIS E UTILIDADES, 34., / ENCONTRO DE PRODUTORES E CONSUMIDORES DE GASES INDUSTRIAIS, 28., 2013, Vitória. **Anais...** São Paulo: ABM, 2013.

VERGNHANINI FILHO, R., HUA, D.; MIGUEL JÚNIOR, J.; FACINI, S. R. P. Avaliação experimental da eficácia de aditivo de combustão na redução da emissão de material particulado na queima de óleo combustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XVII., 2008, Recife. **Anais...** São Paulo: ABEQ, 2008.

VERGNHANINI FILHO, R. **Formação de poluentes em processos industriais de combustão: material particulado.** São Paulo: IPT, 1986, 28 p. (Apostila do Curso Combustão Industrial).

VERGNHANINI FILHO, R.; SOUSA, F. D. A.; MESSIAS, L. S.; SANTOS, M. M. Experimental investigation of efficacy of fuel additives on the emission of atmospheric pollutants from burning ultra-viscous oils. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMBUSTION TECHNOLOGIES FOR A CLEAN ENVIRONMENT, 5., 1999, Lisbon. **Proceedings...** Lisboa: Instituto Superior Técnico, 1999.

VERGNHANINI FILHO, R.; SOUSA, F. D. A.; SABINO, L. F.; LASSEN, M. Experimental investigation of fuel oil additives efficacy on reducing the emission of atmospheric pollutants from ultra-viscous oils. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY FOR A CLEAN ENVIRONMENT, 7., 2003, Lisbon. **Proceedings...** Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2003a.

VERGNHANINI FILHO, R., SOUSA, F. D. A.; SABINO, L. F.; LASSEN, M. Experimental investigation of fuel oil additives efficacy on reducing the emission of atmospheric pollutants from ultra-viscous oils. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 17., 2003, São Paulo. **Proceedings...** Rio de Janeiro: ABCM, 2003b.

Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada

Brazilian scenario of production and use of densified biomass

Sandra Lúcia de Moraes^a, Camila Peres Massola^a, Eduardo Maziero Saccoccio^a, Dafne Pereira da Silva^a, Yuri Basile Tukoff Guimarães^b,

^a Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^b Coordenadoria de Planejamento e Negócios, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: sandralm@ipt.br

Palavras-chave:

biomassa; adensamento; energia renovável.

Keywords:

biomass; densification; renewable energy.

Resumo

A quantidade de biomassa produzida no Brasil é expressiva, podendo alcançar 1 Gt em 2030. Entretanto, os resíduos de biomassa gerados nas atividades agroindustriais ainda são subutilizados, comumente deixados para decomposição natural, sem aproveitamento da energia neles contida e gerando passivos ambientais importantes. Dessa forma, as biomassas produzidas no país necessitam de avaliações mais precisas quanto ao seu potencial de utilização como produtos energéticos. O presente trabalho contempla o levantamento de informações relativas ao cenário nacional de geração de resíduos agroindustriais e seus usos atuais, além do levantamento do mercado atual de biomassa adensada no Brasil.

Abstract

Brazil is a major biomass producer whose production is expected to reach 1 Gt by 2030. Nevertheless, the biomass wastes produced in agroindustrial activities are still underused, commonly being left to natural decomposition in the field which represents an important environmental passive. In this context, biomasses produced in Brazil must be assessed concerning their potential use as an energy source. This work addresses a compilation of information related to the Brazilian scenario on the generation of agroindustrial wastes and their use as well as a picture of the today's market of densified biomass in Brazil.

1 Introdução

O consumo de combustíveis fósseis se intensificou a partir do século XVIII com a Revolução Industrial, quando a madeira foi substituída pelo carvão para a geração de energia a vapor. A partir de então, ele passou a ser a principal fonte de energia mundial, até que em 1961 o petróleo se tornou o combustível mais utilizado. No entanto, na década de 70 a teoria do Pico do Petróleo de Hubbert, formulada em 1956, e o Clube de Roma, com seu livro *The limits to growth* (Os limites do crescimento), causaram uma polêmica que parecia se confirmar com a "crise do petróleo": eles acreditavam que o petróleo, por se tratar de um recurso finito, entraria em declínio dentro de pouco tempo, ainda mais levando em consideração o crescimento populacional e do setor industrial (GOLDEMBERG, 2010; FARIAS; SELLITO, 2011).

A utilização de combustíveis fósseis é um dos principais fatores que influem negativamente na qualidade e no equilíbrio do meio ambiente. Sua utilização, portanto, deve ser condicionada, para se evitar índices de poluição nos grandes centros urbanos que ponham em risco o ecossistema (NUNES et al., 2013).

A substituição de combustíveis fósseis por fontes alternativas de energia tem se apresentado como uma forma promissora para reduzir a emissão de gases de efeito estufa (GEE) oriunda de atividades antrópicas (MOREIRA, 2011). De acordo com Edenhofer et al. (2012), é fundamental reduzir a emissão de GEE na ordem de 50 % a 85 % até 2050, possibilitando a estabilização da concentração atmosférica desses gases em níveis que possibilitem mitigar os efeitos das alterações climáticas em curso.

As questões ambientais têm alavancado o interesse por fontes renováveis de energia. Nesse contexto, os resíduos agroindustriais surgem como uma fonte importante para a produção de novos materiais, de produtos químicos e de energia (ROSA et al., 2011). Entretanto, a conversão de biomassa em vários produtos com valor agregado para aproveitamento dos resíduos agroindustriais e geração de menor impacto ambiental ainda depende do desenvolvimento e da implementação de processos sustentáveis, em níveis viáveis economicamente.

As biomassas se constituem na fonte mais importante de energia renovável no mundo. Quando utilizada para fins energéticos, a biomassa é classificada em três categorias:

- a. biomassa energética florestal, seus produtos e subprodutos ou resíduos;
- b. biomassa energética agrícola, as culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; e
- c. resíduos urbanos (poda e varrição).

O potencial energético de cada um desses grupos depende tanto da matéria-prima utilizada quanto da tecnologia utilizada no processamento para obtê-los (CARDOSO, 2012). De acordo com Goldemberg e Coelho (2004), é possível classificar a obtenção da energia da biomassa em duas categorias principais:

- a. tradicional, em que é obtida por meio de combustão direta de madeira, lenha, resíduos agrícolas, resíduos de animais e urbanos, para cocção, secagem e produção de carvão; ou
- b. moderna, em que é obtida por meio de tecnologias avançadas de conversão, como na geração de eletricidade ou na produção de biocombustíveis.

Em todos os casos pode-se dizer que a utilização da energia da biomassa é a fotossíntese inversa, pois se busca resgatar a energia solar armazenada pelo vegetal, consumindo oxigênio atmosférico e restituindo ao ar o dióxido de carbono (NOGUEIRA; LORA, 2003).

O IPT desenvolveu recentemente um projeto (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016) que visou à viabilização do uso de biomassa como fonte energética por meio do estudo do pré-tratamento físico de três diferentes tipos de biomassa. O projeto compreendeu duas etapas:

- a. um levantamento de informações relativas ao cenário nacional de geração de resíduos agroindustriais e do mercado de biomassa adensada, e
- b. o estudo tecnológico do pré-tratamento físico de três fontes de biomassa. Esse trabalho apresenta os resultados obtidos na primeira etapa do referido projeto.

2 Biomassa como fonte de energia

Até 2050, estima-se que 90% da população mundial viverão nos países em desenvolvimento, elevando a demanda global por energia e incentivando a busca por fontes energéticas alternativas. Trata-se de um cenário propício para o Brasil, pois a produção brasileira de biomassa agrícola tem sido crescente nos últimos anos, de modo que o país tem potencial para prover uma fonte sustentável e viável economicamente de energia (biomassa, serragem, briquetes e peletes de madeira) para utilização própria, ao mesmo tempo em que pode ajudar outros países a atingir suas metas de redução de gases de efeito estufa.

O Brasil se destaca como um grande gerador de biomassa. Conforme apresentado na **Tabela 1**, a oferta mássica de biomassa em 2005 foi de 558 milhões de toneladas, com uma projeção de crescimento para 1402 milhões de toneladas em 2030.

Tabela 1 – Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultura (milhões de toneladas).

	2005	2010	2015	2020	2030
Total	558	731	898	1058	1402
Resíduos agrícolas	478	633	768	904	1196
Soja	185	251	302	359	482
Milho	176	251	304	361	485
Arroz (palha)	57	59	62	66	69
Cana-de-açúcar	60	73	100	119	160
Resíduos agroindustriais	80	98	130	154	207
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	70	97	115	154
Arroz (casca)	2	2	3	3	3
Lixívia	13	17	21	25	34
Madeira	6	8	10	12	16
Florestas energéticas	13	30	31	43	46
Madeira excedente	13	30	31	43	46

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2007).

Uma estratégia potencial para promover o uso de biomassas para fins energéticos é justamente a compactação ou adensamento, o que resulta em benefícios como:

- conveniência para a manipulação e armazenamento;
- maior controle sobre o processo de combustão, elevando sua eficiência e diminuindo os níveis de emissões dos particulados e gases poluentes como CO, os quais podem ser carreados ao ambiente; e
- aumento da densidade energética do material.

O processo de adensamento envolve o emprego das etapas de secagem, cominuição para adequação das dimensões das partículas, eventual tratamento térmico e pressão mecânica para reduzir o volume. As operações principais de compactação são denominadas peletização e briquetagem, dependendo das dimensões do material gerado.

A ciência de compactação de biomassa ainda é muito pouco compreendida, havendo diversos trabalhos de natureza empírica com validade muito limitada, específica para certos tipos de biomassas. As biomassas apresentam uma diversidade muito grande quanto ao teor de fibras, cinzas, umidade, densidade, dentre outros, o que exige tratamentos diferenciados para certos grupos de biomassas.

2.1 Resíduos de biomassa para aproveitamento energético

As principais fontes de energia renovável no Brasil são as biomassas, correspondendo a aproximadamente 24 % da oferta interna de energia do país, destacando-se os usos da cana-de-açúcar (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015). Entretanto, os resíduos de biomassa gerados nas atividades agrícolas ainda são subutilizados, comumente deixados para a decomposição natural, sem aproveitamento da energia neles contida e gerando passivos ambientais significativos. Nesse contexto, define-se resíduo como a sobra de um processo de produção ou de exploração de transformação ou de utilização. É, também, toda substância, material e produto destinado por seu proprietário ao abandono (QUIRINO, 2003).

A biomassa energética produzida a partir de resíduo agroindustrial é composta por biocombustíveis gerados em unidades industriais que processam culturas agrícolas alimentares ou agroenergéticas. No Brasil, os principais resíduos agroindustriais que se mostram apropriados para pronto aproveitamento são aqueles gerados no setor sucroalcooleiro, como resultado do processamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e etanol; e nas indústrias que utilizam madeiras como matérias-primas.

Os resíduos industriais de madeira são gerados desde o transporte da madeira em tora à indústria, até seu manuseio e processamento, finalizando no produto acabado. Desse processamento são gerados resíduos de diferentes formatos e características (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE BIOMASSA E ENERGIA RENOVÁVEL, 2015) que podem ser classificados como: serragem, cepilho e lenha ou cavaco.

Embora os resíduos possam ser aproveitados no próprio setor madeireiro na produção de produtos reconstituídos e na geração de energia (pela queima direta em caldeiras), a maioria das serrarias no Brasil não tem um programa de aproveitamento dos seus resíduos, que ficam acumulados em pilhas volumosas e acabam sendo dispostos incorretamente.

Em termos mundiais, os resíduos de madeira figuram entre as principais fontes de biomassa para produção de energia, principalmente quando na forma de peletes (*wood pellets*). O consumo mundial de peletes de biomassa agroflorestal cresceu rapidamente: durante as duas últimas décadas foram consumidos aproximadamente 16,8 milhões de toneladas de peletes de madeira por ano, e seu consumo vem crescendo ano a ano (GARCIA, 2014).

No Brasil, o consumo de peletes de madeira em 2012 foi de aproximadamente 39.800 toneladas, sendo seus principais consumidores: indústrias, pizzarias, padarias e hotéis (GARCIA, 2014). Entretanto, a produção brasileira de peletes ainda é pouco competitiva no mercado mundial, devido à falta de infraestrutura (de produção e logística), baixa produtividade, juros altos e elevada carga tributária.

A principal utilização do bagaço é como insumo para atender à demanda energética (vapor e eletricidade) nas usinas produtoras de açúcar e álcool que utiliza cerca de 90 % do bagaço disponível para esse fim. Mais recentemente, também tem sido observada a utilização do bagaço de cana como

matéria-prima na produção de etanol de segunda geração, entretanto as dificuldades desse processo ainda limitam a utilização do bagaço para esse fim.

Ainda que somente 10 % (ou menos) do bagaço de cana estejam disponíveis para outras utilizações, tal porcentagem equivale a mais de 18.700 milhões de toneladas de resíduo, um volume bastante expressivo e que supera largamente a soma de outros resíduos que também se mostram disponíveis para produção de briquetes no Brasil. Aliado ao volume gerado, os custos de sua obtenção podem ser mais baixos do que o necessário para coletar resíduos alternativos como cavaco de madeira e fibra de coco.

Além disso, a queima de bagaço em caldeiras das usinas ocorre sem nenhum tratamento prévio, a despeito do seu elevado teor de umidade e elevado volume, e a sua aglomeração, na própria usina, pode elevar a densidade energética do material, aumentando sua eficiência como combustível.

A biomassa adensada pode substituir com vantagens o carvão mineral empregado no aquecimento residencial e nas termelétricas a carvão mineral, sem impactar no efeito estufa. Por esse motivo, a demanda mundial por peletes de biomassa vem aumentando rapidamente, tendo atingido em 2013, somente na Europa, cerca de 16 milhões de toneladas. A Associação Europeia de Biomassa estima que, até 2020, serão consumidos 80 milhões de toneladas de peletes na Europa. O preço médio dos peletes comercializados nesta região ficou em torno de 230 euros por tonelada de pelete, segundo dados do *International Energy Agency* (2011).

3 Oferta de energia

A oferta interna de energia no Brasil, em 2014, atingiu o montante de 624,3 TWh, 2,1 % superior ao de 2013 e equivalente a 2,2 % da energia mundial (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015). Um dos motivos que impulsionou esse aumento em relação a 2013 foi a expansão de 5 % no consumo de energia no setor industrial.

Em relação à oferta interna de energia elétrica por fonte, no período de 2013 e 2014, observa-se que houve um aumento de 81,82 % na oferta de energia eólica, 12,4 % de gás natural e 23,07 % de carvão e derivados. Entretanto, a oferta de biomassa sofreu uma queda de 3,9 % em comparação ao ano anterior (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015).

Embora o setor industrial e o de transportes sejam os principais consumidores de energia, responsáveis, respectivamente, por 32,9 % e 32,5 % do consumo em 2014 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015), houve uma ligeira retração no consumo de energia industrial, devido principalmente ao recuo de 1,3 % no consumo das indústrias intensivas em energia, como aço, ferro-ligas e não ferrosos (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

A participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira atual está entre as maiores do mundo: 39,4 % da energia produzida no país vêm de fontes renováveis de energia (biomassa, hidráulica, lenha, carvão vegetal e outros), três vezes superior à média mundial de aproximadamente 13 % (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015).

O bom desempenho da geração de energia por biomassa é atribuído ao bagaço de cana, com crescimento de 8,1 % em 2014. De fato, o setor sucroalcooleiro gerou 32,3 TWh em 2014, sendo 13,2 TWh destinados ao consumo próprio e 19,1 TWh destinados ao mercado. Dessa forma, a geração por bagaço de cana representa 70 % da geração total por biomassa, enquanto que os 30 % restantes foram gerados, principalmente, pela indústria de papel e celulose, com a utilização de lixo, lenha e resíduos de árvores (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

4 Mapeamento do setor

4.1 Fatores determinantes da dinâmica do setor

De acordo com informações do Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2006), levando-se em consideração o emprego da biomassa como fonte energética, de forma simplificada, três fatores podem ser considerados como determinantes da dinâmica do setor:

- a. escassez de energia e a matriz energética nacional;
- b. impactos ambientais e fontes renováveis de energia;
- c. oportunidade de novos negócios.

Neste cenário, a agroenergia surge como oportunidade para impulsionar a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico no país para o melhor aproveitamento da biomassa energética. Tal fato está atrelado à:

- crescente preocupação com as mudanças climáticas globais que, no futuro, convergirão para políticas globais de redução da poluição;
- reconhecimento da importância da energia de biomassa para efetuar a transição para uma nova matriz energética e para substituir o petróleo como matéria-prima, em seu uso como combustível ou insumo para a indústria química; e
- crescente demanda por energia e as altas taxas recentes de uso de biomassa energética.

Destaca-se, ainda, o crescente investimento público e privado no desenvolvimento de inovações que viabilizem as fontes renováveis e sustentáveis de energia, com ênfase para o aproveitamento da biomassa.

Segundo dados do Plano supracitado, outro aspecto relevante está associado ao fato que desenvolvimento tecnológico neste tema pressupõe uma equipe técnica interdisciplinar, de forma a atuar em toda cadeia produtiva, do *biotrade* ao suporte à formulação de políticas públicas, à sustentabilidade, à competitividade e à racionalidade energética.

Um bom exemplo é a demanda mundial por peletes de madeira que deverá aumentar de 25,6 milhões de toneladas em 2015 para cerca de 45 milhões de toneladas em 2020 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE BIOMASSA E ENERGIA RENOVÁVEL, 2015). A União Europeia (UE), maior consumidor desse material, deverá se manter nessa posição, enquanto que a Ásia Oriental vai apresentar um crescimento muito forte e pode se tornar o segundo mercado consumidor em 2020. A demanda da UE poderia variar entre 20 e 50 milhões de toneladas até 2020. A demanda asiática depende fortemente da evolução política no Japão e na Coreia. A demanda nos EUA continuará se limitando a utilização em pequena escala nas residências e no uso industrial. Assim, um fator crucial será o preço de gás natural e do óleo usado para o aquecimento. O mais provável dentro de uma década é que mais da metade de todos os peletes produzidos no mundo deverá ser comercializada internacionalmente como uma nova *commodity* de energia. Nesse caso, para fazer parte do grupo de países exportadores, torna-se imperativo adequar-se para o atendimento às exigências das normas europeias de padrão de qualidade, seja física ou química, dos produtos adensados.

4.2 Empresas produtoras de biomassa adensada

Um levantamento, baseado em informações da Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável (ABIB) e complementado com informações da internet, identificou 73 empresas brasileiras que produzem biomassa adensada (tanto peletes quanto briquetes).

Das 73 empresas encontradas, foi possível localizar informações na internet sobre o tipo de biomassa utilizada no processo de somente 51 empresas. Essas empresas utilizam 3 tipos de biomassa: madeira (eucalipto e/ou pinus), bagaço de cana-de-açúcar e capim elefante. Avaliando os dados, observa-se grande predominância do uso de madeira para a produção de peletes e briquetes. Das 51 empresas avaliadas, 85 % utilizam madeira, 11 % bagaço e 4 % capim elefante (**Figura 1**).

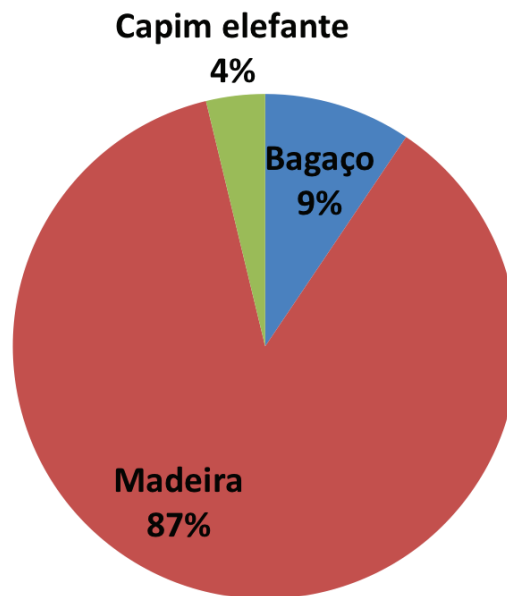


Figura 1 - Tipos de biomassa utilizados no adensamento.
Fonte: elaboração própria.

A **Figura 2** ilustra a distribuição dessas empresas de acordo com o tipo de processo de adensamento de biomassa adotado e quanto à finalidade do produto comercializado. Nota-se que ambos os processos de adensamento, peletização e briquetagem, são utilizados pelas indústrias em proporção equivalente. Quanto à utilização dos produtos, os peletes e os briquetes são totalmente utilizados como fonte de energia, seja em caldeiras, como fonte de combustível de fornos de restaurantes, padarias e pizzarias; ou como fonte de calor para o aquecimento em hotéis e residências.

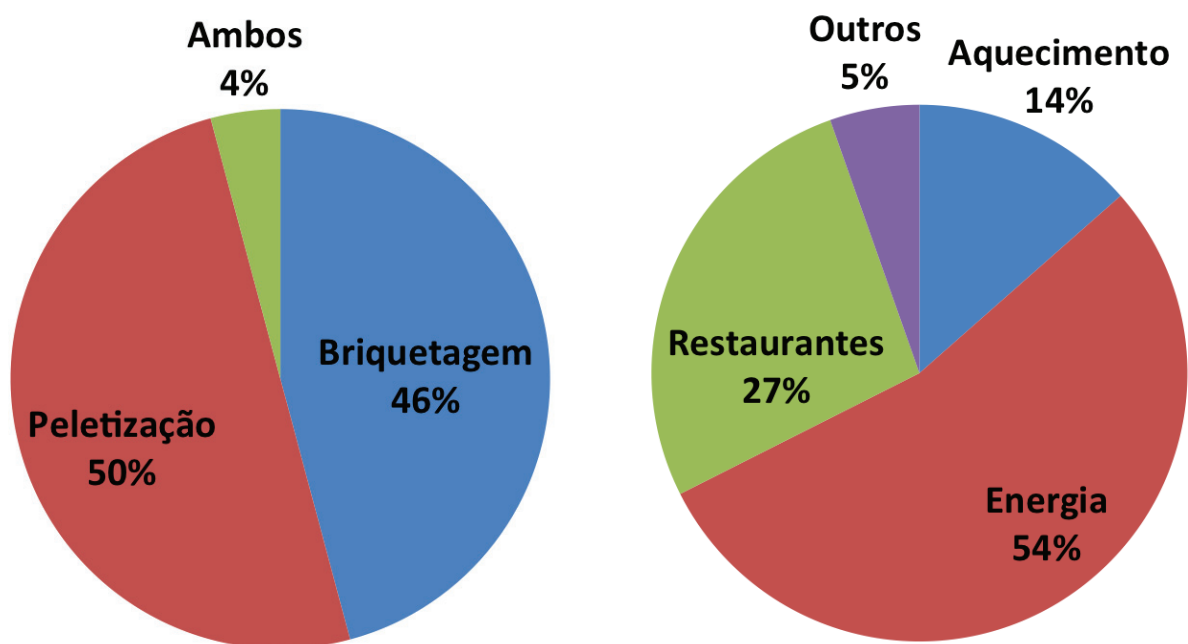


Figura 2 - Tipo de produto de biomassa adensada comercializado e forma de utilização.
Fonte: elaboração própria.

A localização das indústrias produtoras de pelete ou briquete se dá principalmente nas regiões sudeste e sul do país. Essas duas regiões são as mais desenvolvidas nesse setor e, juntas, alocam mais de 80 % das indústrias desse ramo de atividade, sendo 49 % alocadas na região sudeste e 36 % na região sul (**Figura 3a**). Dentre os estados, destaca-se São Paulo onde se concentram 34 % das indústrias do país, podendo ser considerado o mercado mais desenvolvido do país. Paraná (18 %), Santa Catarina (13 %) e Minas Gerais (12 %) também merecem destaque, pois concentram outra grande parcela das indústrias do ramo (**Figura 3b**). Cabe ressaltar que as indústrias estão distribuídas em 15 dos 27 estados brasileiros.

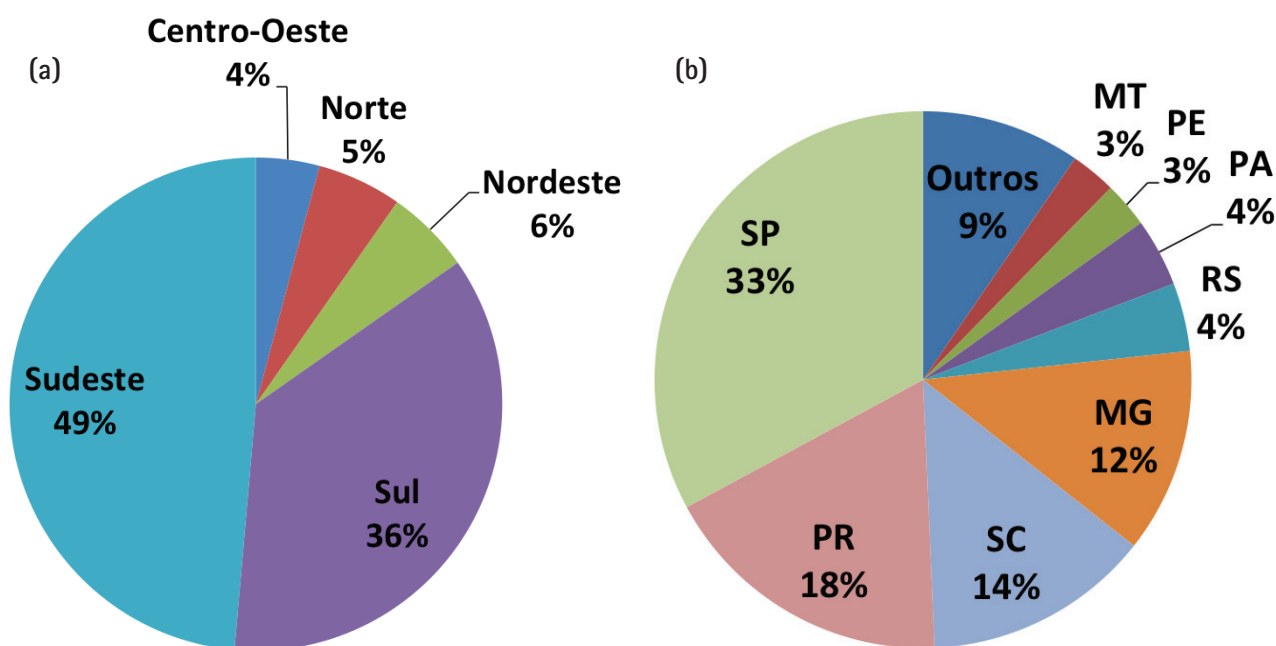


Figura 3 - Distribuição das indústrias produtoras de pelete ou briquete (a) por região e (b) por estado.

Fonte: elaboração própria.

Das empresas localizadas nesse levantamento, 41 empresas foram alvo de avaliação mais completa, que consistiu em:

- busca pela situação cadastral e razão social das empresas, via CNPJ;
- busca por dados financeiros, de número de funcionários e notícias sobre exportação na base de Factiva® (2015);
- busca por informações complementares no site de cada uma das empresas.

A partir dessas informações, foi possível estimar o faturamento de 22 das 41 empresas selecionadas. Dentre as 22 organizações selecionadas, a distribuição apresenta uma amostra composta predominantemente por microempresas (**Figura 4**), e somente uma única empresa, localizada em Goiás, tem faturamento superior a R\$ 3,6 milhões.

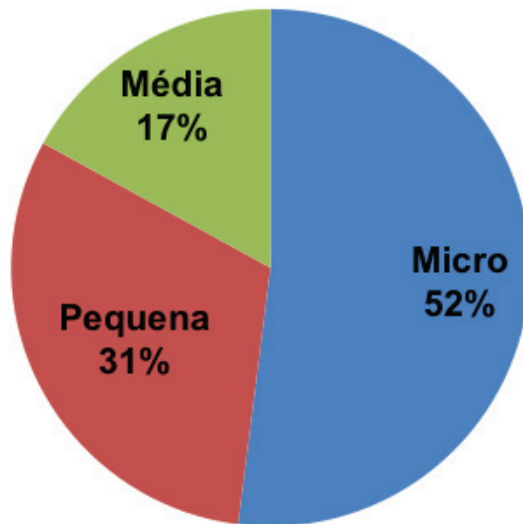


Figura 4 – Porte das empresas.
Fonte: elaboração própria.

Mais da metade das empresas da amostra têm menos de 10 anos de idade (**Figura 5**). A empresa com mais tempo de mercado possui 27 anos e é uma S.A., sediada no interior do estado de São Paulo, com produção de 24.000 toneladas por ano de briquetes e peletes de madeira para geração de energia térmica para diversas indústrias.

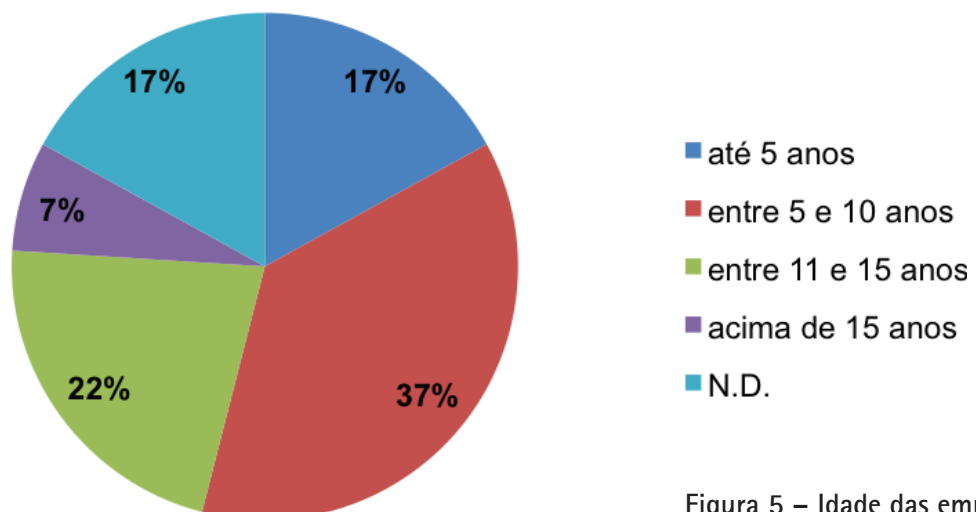


Figura 5 – Idade das empresas.
Fonte: elaboração própria.

Um dos dados que apresentou maior dificuldade de obtenção de uma quantidade significativa de resultados dentro da amostra selecionada foi aquele referente à exportação: 12 % das empresas exportam seus produtos, 5 % não são exportadoras e não foi possível levantar essa informação para 83 % das empresas. Alguns dos fatores que limitaram essa análise foram informações insuficientes nas fontes de dados secundários consultadas.

4.3 Outros atores da cadeia

Foi realizada uma busca por grupos de pesquisa no diretório de grupos de pesquisa da plataforma do CNPq, com o objetivo de identificar os grupos brasileiros que desenvolvem pesquisa no tema biomassa, usando palavras-chave relacionadas ao tema como critério de busca.

A busca resultou em 300 grupos de pesquisa, tanto emergentes como consolidados, distribuídos em 124 ICTs. Esses se concentram na região Sudeste (37 %), Sul (22 %) e Nordeste (21 %) do Brasil, conforme apresentado na **Figura 6**, em que a legenda "federal" corresponde aos grupos ligados à Embrapa, cujos cadastros no diretório não identificam a unidade da Embrapa responsável por eles, não sendo possível identificar a unidade da federação em que estão localizados.

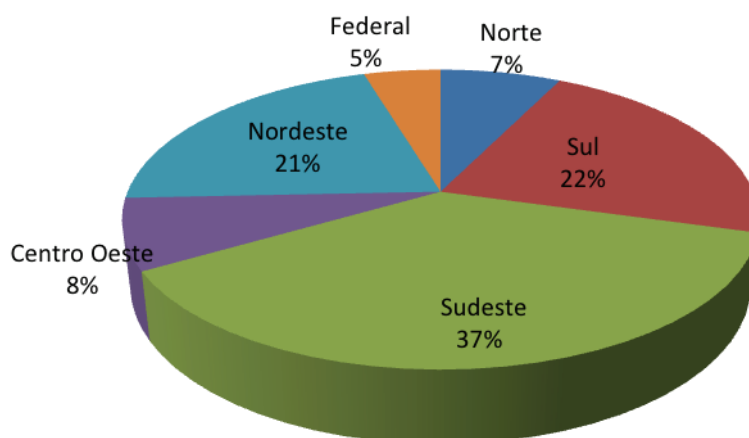


Figura 6 – Distribuição regional das ICTs que atuam com pesquisa em biomassa no Brasil.

Fonte: elaboração própria.

Em relação às ICTs, a EMBRAPA, a Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná apresentam o maior número de grupos de pesquisa relacionados ao tema biomassa (14 cada), enquanto que no estado de São Paulo, além da Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, as ICTs de maior relevância no tema são o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (6), localizado em Campinas, a Universidade de São Paulo (3) e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (3).

Quanto às associações vinculadas ao setor de biomassa e bioenergia, foram localizadas sete associações. Dentre elas, destacam-se a Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável (ABIB), a Rede Nacional de Biomassa para Energia (RENABIO) e a Associação Brasileira das Indústrias de Peletes (ABIPEL).

Além disso, feiras nacionais e internacionais de relevância para o setor de biomassa e bioenergia, cujo objetivo principal é reunir empresas com exposições de tecnologias para a produção de energia renovável, podem dinamizar e consolidar o mercado neste segmento.

5 Inserção atual do IPT no tema biomassa

O IPT atua na área de biomassa há pelo menos 50 anos e essa capacitação encontra-se disseminada em diversos laboratórios no Instituto: Laboratório de Processos Metalúrgicos (LPM - Área de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais), Laboratório de Papel e Celulose (LPC), Laboratório de Engenharia Térmica (LET), Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL), Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI) e Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP).

Esses grupos oferecem soluções de revalorização de diversos tipos de biomassa, considerando sua expertise de atuação, capacitando o IPT para atuar no tema biomassa com ênfase no desenvolvimento e na avaliação de soluções tecnológicas para o pré-tratamento físico de biomassa voltado para a sua aplicação como fonte energética. Tais rotas de avaliação contemplam as etapas de secagem, adequação granulométrica e tecnologias de adensamento por briquetagem, por peletização e por extrusão em escalas de bancada e piloto, além do desenvolvimento de processos químicos e biotecnológicos para biomassas. Além disto, o Instituto conta com suporte para a caracterização química das fontes de biomassa, bem como dos materiais adensados. Essas linhas de atuação do IPT em biomassa estão ilustradas na **Figura 7**.

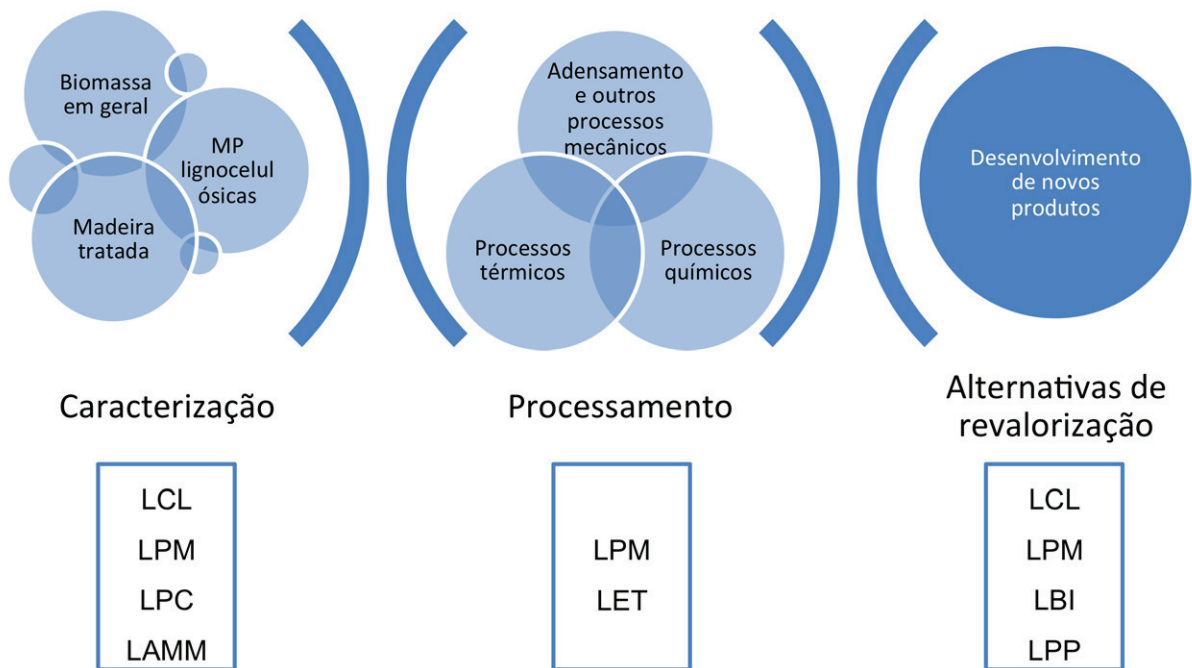


Figura 7 – Linhas de atuação do IPT em biomassa.
Fonte: elaboração própria.

6 Considerações finais

O levantamento realizado nesse trabalho identificou cerca de 70 empresas que atuam no mercado de peletes e briquetes de biomassa, principalmente de serragem de madeira e bagaço de cana, sendo que um terço delas se encontra no Estado de São Paulo. A maior parte das empresas identificadas é de pequeno porte, principalmente micro e pequenas empresas, e mais da metade delas estão no mercado há menos de 10 anos. Essas características limitaram o acesso a algumas informações durante o levantamento.

Os resíduos de madeira e da indústria sucroalcooleira representam as maiores fontes de biomassa para adensamento no Brasil. O uso de biomassa adensada para fins energéticos apresenta grande possibilidade de expansão, já que o Brasil é um grande gerador de biomassa energética e o mercado europeu, o maior consumidor de biomassa adensada, constitui-se em uma importante oportunidade de mercado para o país.

Porém, a produção brasileira de peletes ainda é pouco competitiva no mercado mundial, devido à falta de infraestrutura (de produção e de logística), baixa produtividade, juros altos e elevada carga tributária. Além disso, as biomassas apresentam uma diversidade muito grande quanto ao teor de fibras, cinzas, umidade, densidade, dentre outros, o que exige tratamentos diferenciados para cada tipo de biomassa.

O levantamento realizado identificou que os resíduos de biomassa surgem como uma oportunidade de atuação para o IPT por meio da oferta de desenvolvimento tecnológico para o setor, pois o Instituto detém expertise constituída para atuação no tema biomassa energética desde o seu pré-tratamento físico até o emprego de materiais em processos térmicos, químicos e biotecnológicos. Projetos de P&D têm a serem desenvolvidos nesse tema devem focar no atendimento das normas internacionais, para que o país se coloque como potencial exportador de produtos adensados de biomassa.

7 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Governo do Estado de São Paulo e à Fundação de Apoio do IPT pelo financiamento do Projeto de Capacitação "Viabilização do uso de biomassa como fonte energética: estudo do pré-tratamento físico de biomassa", registrado sob número 8811.01 no IPT.

8 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE BIOMASSA E ENERGIA RENOVÁVEL. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <<http://abibbrasil.wix.com/brasilbiomassa>>. Acesso em: 14 out. 2015.

CARDOSO, B. M. **Uso da biomassa como alternativa energética**. 2012. 112 f. Monografia (Conclusão de curso de Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

EDENHOFER, O. et al. (Ed.). **Renewable energy sources and climate change mitigation**: special report of the intergovernmental panel on climate change. New York: Cambridge University Press, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2015**. Rio de Janeiro: EPE, 2015. 62 p.

FACTIVA. **Pesquisa em base de dados**. Disponível em: <<https://snapshot.factiva.com/Pages/Index>>. Acesso em: 11 ago. 2015.

FARIAS, L. M.; SELLITO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, jan./jun. 2011.

GARCIA, D. P. Peletes de madeira: uma questão de competitividade e preço. **Revista da Madeira**, n. 138, jan. 2014.

GOLDEMBERG, J. **Energia e desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Editora Bluncher, 2010. (Série Sustentabilidade v. 4).

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. Renewable energy – traditional biomass vs. modern biomass. **Energy Policy**, v. 32, p. 711-714, 2004.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Viabilização do uso de biomassa como fonte energética**: estudo do pré-tratamento físico de biomassa. São Paulo: IPT, 2016. 2 v. (Relatório do Projeto de Capacitação n° 8811.01.A).

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **IEA Bioenergy**. Disponível em: <<http://www.ieabioenergy.com>>. Acesso em: 15 out. 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Secretaria de Produção e Agroenergia. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2. Ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília: MME/EPE, 2007.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira – Exercício de 2014**. Brasília: MME, 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha+Ener%C3%A9tica+-+Brasil+2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2>>. Acesso em: 10 ago. 2015.

MOREIRA, J. M. M. Á. P. Potencial e participação das florestas na matriz energética. **PFE – Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 363-372, abr./jun. 2011.

NOGUEIRA, L. A.; LORA, H. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

NUNES, R. M. et al. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 22, p. 113-238, jul./dez. 2013.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Brasília: LPF/IBAMA, 2003.

ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Palestras...** Concórdia, SC: Sbera, 2011.

Development of polymeric colloidal nanocarrier based on maltodextrin

Desenvolvimento de nanocarreadores poliméricos coloidais de maltodextrina

Thais Aragão Horoiwa^{a*}, Adriano Marim Oliveira^a,
Natália Pereira Neto Cerize^b

^a Chemical Processes and Particle Technology Laboratory, Institute for Technological Research, São Paulo-SP, Brazil.

^b Industrial Biotechnology Laboratory, Institute for Technological Research, São Paulo-SP, Brazil.

*E-mail: thaisara@ipt.br

Keywords:

nanocarrier; polymeric nanoparticle; drug delivery; maltodextrin; physical stability; silicone surfactant.

Palavras-chave:

nanocarreador; nanopartícula polimérica; maltodextrina; estabilidade física; surfactante de silicone.

Abstract

The development of nanocarriers has been the focus of many studies designed to produce novel drug delivery systems. Thus, this study describes the development and characterization of a novel delivery system denominated as polymeric colloidal nanocarriers (PCN) made up of a maltodextrin core dispersed in a continuous phase of silicone. The developed PCN were prepared following two main consecutive steps: generation of a water-in-oil nanoemulsion using a high pressure homogenizer followed by extraction of the water present in the internal phase to obtain the maltodextrin PCN dispersed in an anhydrous nanosuspension. The obtained dispersion was analyzed by dynamic turbidimetry, dynamic light scattering and scanning electron microscopy (SEM) to respectively register results related to the physical stability, the average diameter and the morphological aspect. Based on the results of the characterizations, it was possible to evidence that the use of a surfactant concentration equal or higher than solid contents improves the nanosuspension physical stability and diminishes the PCN particle size.

Resumo

Muitos estudos têm sido realizados na área de desenvolvimento de nanocarreadores como sistemas carreadores de fármacos. Nessa mesma linha, este estudo descreve o desenvolvimento e a caracterização de um novo sistema carreador denominado nanocarreadores poliméricos coloidais (NPC) constituído de uma matriz coloidal de maltodextrina dispersa em uma fase contínua de silicone. Os NPC desenvolvidos foram preparados em duas etapas: obtenção de uma nanoemulsão água em óleo usando homogeneizador de alta pressão seguido da extração da água da fase interna da nanoemulsão para obter NPC de maltodextrina dispersos

em uma nanosuspensão anidra. Os sistemas obtidos foram analisados por turbidimetria dinâmica, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obter resultados, respectivamente, de estabilidade física, diâmetro médio de partícula e morfologia. A partir desses resultados, foi possível evidenciar que o uso de uma concentração de emulsificantes igual ou maior que a porcentagem de sólidos do sistema melhora a estabilidade física da nanosuspensão e diminui o tamanho das partículas.

1 Introduction

Nanocarriers are nanometric particles used to deliver drugs or biomolecules, generally comprising sub-micro particles with a size below 1,000 nm and with spherical morphology. Over the years, drug delivery systems based on nanoparticles have shown huge potential in biological, medical and pharmaceutical applications.

These systems have the potential to improve the therapeutic index of currently used drugs and may increase their efficacy, may reduce their toxicity or may enhance their bioavailability (GRALLERT et al., 2012). They can also modify the solubility and the stability of drugs, allowing the development of novel chemical entities which were formerly rejected in pre-clinical or clinical phases due to their inappropriate pharmacokinetics or biochemical profile (GRALLERT et al., 2012). Moreover, nanocarrier systems can facilitate the development of multifunctional polymeric systems for targeted drug delivery (NASONGKLA et al., 2006), combination therapy (LARINA, 2005) or systems for usage in theranostics (ALEXIS et al., 2008).

However, most nanocarriers reported in the literature are more suitable for delivering hydrophobic drugs because they are produced using mainly lipophilic materials to build the matrix of the nanoparticles, for example: poly(lactic acid), poly(ϵ -caprolactone), poly(β -hydroxybutyrate), poly(methylmethacrylate), poly(butylcyanoacrylate), poly(isobutylcyanoacrylate) which demand organic solvents to solubilize them (GRABNAR; KRISTL, 2011; REIS, 2006). Thus, molecules to be encapsulated must have a good compatibility with the lipophilic matrix, wherefore just poorly water-soluble active pharmaceutical ingredients are able to be encapsulated by this process (MÜLLER et al., 2007; AL HAJ; RASEDEE, 2009; PARDEIKE, 2009).

Therefore, an alternative for hydrophilic drugs delivery has been required to improve or to allow their application through lipophilic routes such as the skin. Then, this work focused on the development of an innovative strategy to produce systems capable of encapsulating hydrophilic molecules, patented in "Colloidal Nanoscale Carriers for Active Hydrophilic Substances and Method for Producing Same" (CERIZE et al, 2013). This strategy involves the combination of two technologies to build nanocarriers: the first is the use of high shear homogenization technique for producing water-in-oil nanoemulsions; the second is based on solvent extraction to consolidate the formation of the polymeric nanoparticles themselves. These two combined techniques enabled the generation of polymeric colloidal nanocarriers dispersed in an anhydrous nanosuspension (CERIZE et al., 2013).

In order to evaluate some formulation aspects which might be affect these PCN nanosuspension physical stability, this work reports a study concerning about surfactant concentration impact on physical stability.

2 Materials

Maltodextrin (Malto) was purchased from Givaudan. Dimethicone with viscosity of 100 cSt was obtained from Daltomare (São Paulo, Brazil). Silicone Surfactants – Cyclopentasiloxane and PEG/PPG 20/15 dimethicone (SF1540®) were purchased from Momentive (São Paulo, Brazil). Poloxamer 188 (Polox) was purchased from Sigma-Aldrich. Analytical grade sodium chloride was used.

3 Methods

3.1 Production Process of the maltodextrin polymeric colloidal nanocarriers (PCN)

The PCN were prepared as described in **Figure 1** by a nanoemulsification method followed by water extraction from the internal phase of the preformed nanoemulsion.

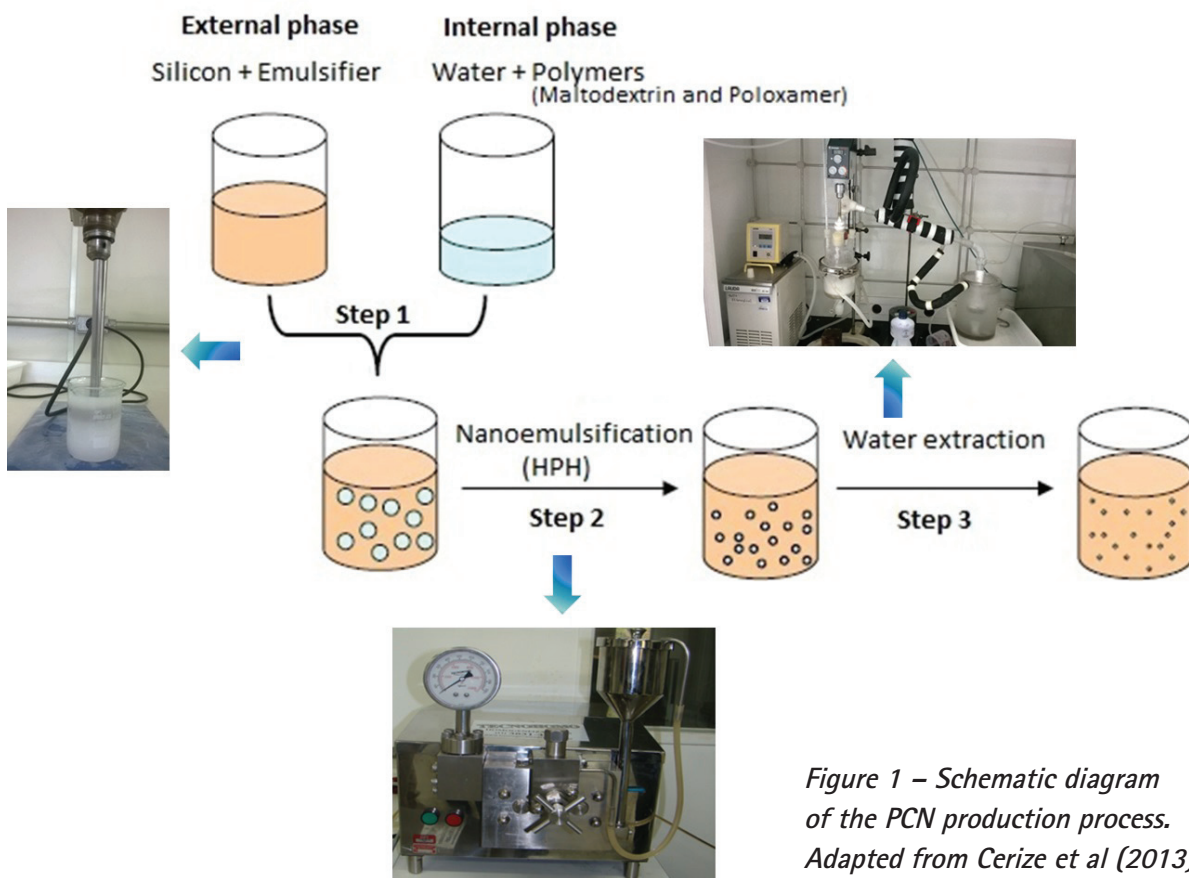


Figure 1 – Schematic diagram of the PCN production process. Adapted from Cerize et al (2013)

The internal phase of the nanoemulsion was prepared by dissolving maltodextrin into an aqueous solution containing NaCl. Silicone (dimethicone) with surfactant SF1540 was used as the external phase of the nanoemulsion. A pre-emulsion was firstly obtained by mixing the two phases by means of a mechanical agitation (Mechanical Homogenizer, IKA model RW 20 digital) for 5 min at 1,000 rpm prior to the process using a high pressure homogenizer (Homogenizer Invensys APV, Model APV-2000) operating at 1,000 bar (6 cycles).

Afterwards, the obtained nanoemulsion was transferred to a vacuum reactor and was gently shaken at 50 °C to remove the water. The system was monitored by removing aliquots of emulsion at predetermined time intervals.

Following this fabrication protocol, three experiments were performed with different formulation conditions.

3.2 Physical Stability

The physical stability of the obtained nanocarriers was evaluated during a three-day period (1 h interval between consecutive scans) using a dynamic turbidimeter (Turbiscan® Lab, model MA 2000, France). The backscattering and transmission profiles were used to calculate the Turbiscan Stability Index (TSI) and to compare the performance of the different samples tested within the scope of the present work.

3.3 Particle Size

The particle size measurement was carried out by the dynamic light scattering technique (Zetasizer, Malvern). The sample preparation protocol consisted in adding approximately 10 mg of the suspension containing the PCN to 1 g of silicone (SF-1202) with 2 % of Silform60-A. The measurements were performed in triplicate and the average results concerning particle size (Z_{average}) and Polydispersity Index (PI) were reported herein.

3.4 Morphological Characterization

The morphology was evaluated by using the Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy technique (microscope FEG-SEM, Model Quanta 3D, FEI).

The sample preparation protocol consisted of vacuum-assisted membrane filtration using 0.22 μm cellulose-ester membranes followed by rinsing with cyclohexane to remove the silicone excess still present in the sample. The membrane with the harvested particles was dried on a desiccator under vacuum during at least 24 h. Afterwards, the membrane with particles was sputter-coated to deposit a thin layer of Au-Pd.

The operating procedure of the microscope considered the use of the high-vacuum mode and the accelerating voltage of 20 kV.

4 Results and Discussion

The formulation and physical-chemical characterization of performed experiments are presented in **Table 1**.

Table 1 – Formulation and Characterization Results of Maltodextrin PCN.

Batch	Internal phase				External phase		Physical-Chemical Characterization	
	Malto % w/w	Polox % w/w	Salt % w/w	Water % w/w	SF1540 % w/w	Silicone nm	Particle Size PI*	Physical Stability TSI
1a	5	4	0.4	21	10	279	0.19	15.9
1b	5	4	0.4	21	10	281	0.07	11.7
2	5	4	0.4	21	5	393	0.14	16.6

*PI = Polydispersity Index;

The samples generated by using the production process protocol were classified as nanosuspensions and, because of the presence of sub-micron particles suspended in an organic medium, they all presented a white opaque fluid aspect as can be seen in **Figure 2**.



Figure 2 – Visual aspect of maltodextrin nanoparticles dispersed in silicone.

The physical stability values expressed by Turbiscan Stability Index (TSI) showed in **Table 1**, as well as the destabilisation kinetic graphic showed in **Figure 3**, allow evaluating the influence of the concentration of emulsifier in the stabilization of nanocarrier suspensions. Comparing the physical stability of batch 1a (TSI 15.9) and 1b (TSI 11.7), which contained 5 % of SF1540, with the batch 2 (TSI 16.6) formulation containing 10 % of the same emulsifier, we can found that the SF1540 at a concentration of 10 % was more efficient to stabilize the suspended nanocarriers in silicone medium.

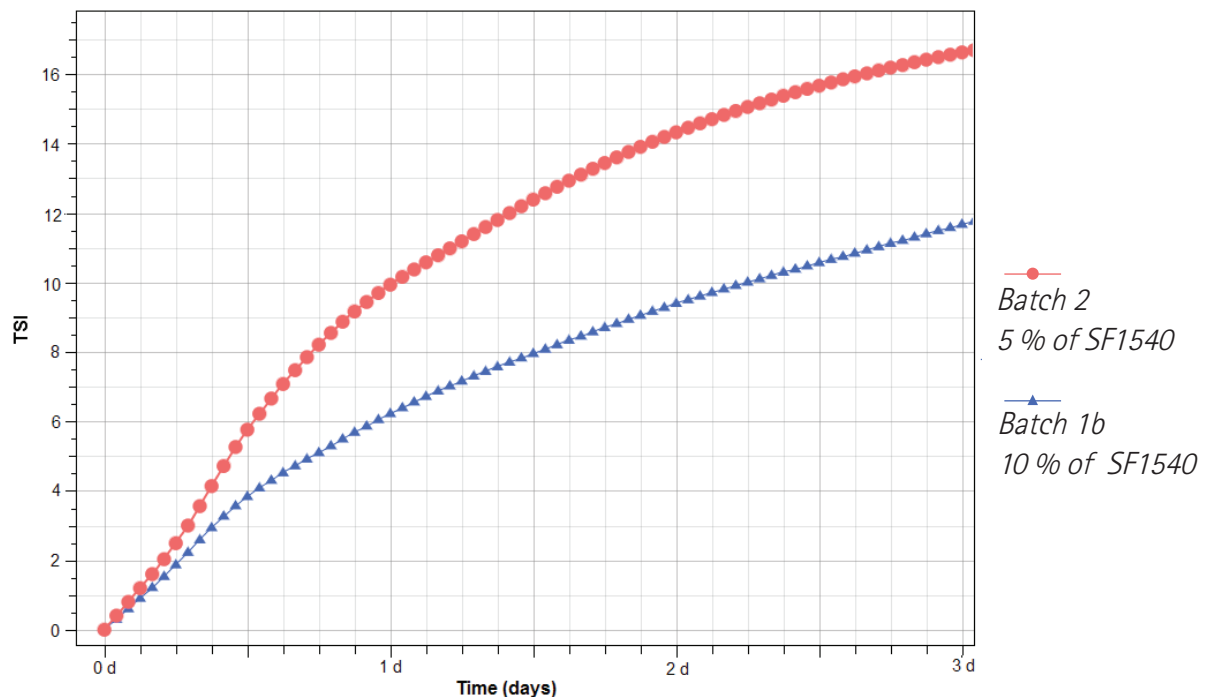


Figure 3 – Destabilisation kinetic profiles of batch 2 containing 5 % of SF1540 (red curve) and of batch 1b containing 10 % of SF1540 (blue curve)

This demonstrates that to maintain stable maltodextrin nanoparticles in silicone medium, it is necessary to work with equal or higher concentrations of solids. Therefore, it enabled to identify that the most stable formulation to produce the maltodextrin polymeric colloidal nanocarriers dispersed in silicone correspond to batch 2 showed in **Table 1** which contains the proportions: 5 % of maltodextrin (w/w), 4 % (w/w) of Poloxamer, 0.4 % (w/w) of NaCl and 10 % (w/w) of emulsifier.

In turn, the system with 10 % of SF1540 (batch 1a and batch 1b) showed an uniform size distribution of particles smaller than the system with 5 % of SF1540 (batch 2). The particle size distribution of batch 1b has been shown in **Figure 4** with a mean diameter of 281 nm and polydispersity index of 0.07.

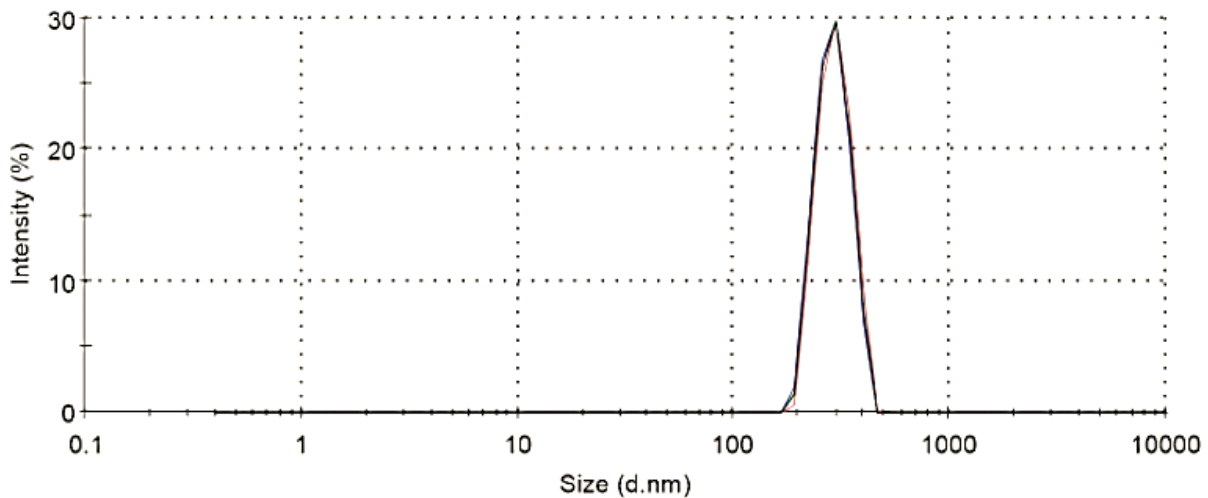


Figure 4 - Particle size distribution of maltodextrin PCN (sample corresponding to batch 1b shown in Table 1).

The batch-1b photomicrograph shown in **Figure 5** indicates that the PCN are represented by nearly spherical nanostructures with smooth and regular surfaces. The image also depicts that the particle size distribution is homogeneous and the average size operates in the sub-micron range.

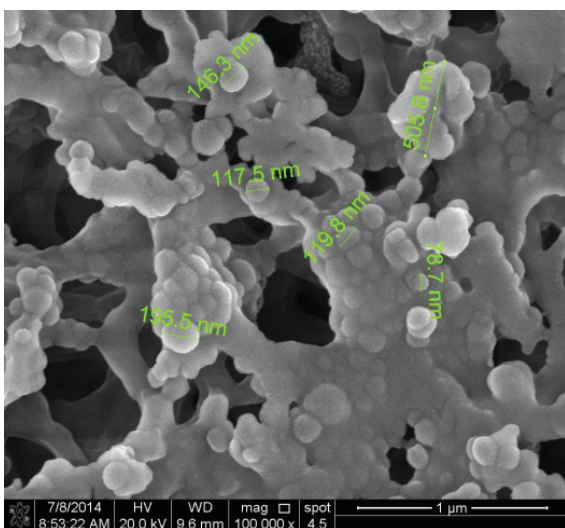


Figure 5 - SEM-FEG image of maltodextrin PCN demonstrating the spherical morphology.

5 Conclusion

This study demonstrated that it is possible to obtain polymeric colloidal nanocarrier systems based on maltodextrin dispersed in silicone with improved physical stability using a surfactant concentration equal or higher than solid contents.

Moreover this work showed that a formulation containing 5 % of maltodextrin, 4 % of Poloxamer, 0.4 % of salt and 10 % of SF1540 was suitable for obtaining maltodextrin polymeric colloidal nanocarriers dispersed in silicone with particle size smaller than 300 nm and polydispersity index less than 0.2.

These nanocarriers emerge as a versatile system to encapsulate different hydrosoluble drugs. Furthermore, an important point to emphasize is that the technique does not require organic solvents as the previously described techniques. Moreover, the proposal of using silicone as the external phase seems to be advantageous because this material has interesting properties as low surface tension and low adherence which confer high spreadability over substrates, for example, the skin. Furthermore, silicone is physiologically inert making it an alternative material to be used as an external phase in the anhydrous nanosuspensions which can be used to develop novel oral or topical drug delivery systems.

6 References

ALEXIS, F.; RHEE, J.W.; RICHIE, J.P.; RADOVIC-MORENO, A.F.; LANGER, R.; FAROKHZAD, O.C. New frontiers in nanotechnology for cancer treatment. *Urologic Oncology.: Seminars and Original Investigations*, v. 26, p. 74-85, 2008.

AL-HAJ, N., RASEDEE, A., Solid Lipid Nanoparticles-preparation and characterization. *International Journal of Pharmacology*. v. 5, p. 90-93, 2009.

CERIZE, N. N. P., MARIM, A. O., RÉ M. I., TEDESCO, A. C., *Colloidal Nanoscale Carriers for Active Hydrophilic Substances and Method for Producing Same*. Patent US20130197100, 01 ago. 2013. Available on: <https://www.google.com/patents/US20130197100>.

GRABNAR, P. A., KRISTL, J. The manufacturing techniques of drug-loaded polymeric nanoparticles from preformed polymers. *Journal of microencapsulation*. v. 28, p. 323-35, 2011.

GRALLERT, S. R. M. et al. Polymeric micelles and molecular modeling applied to the development of radiopharmaceuticals. *Brazilian Journal Of Pharmaceutical Sciences*, v. 48, n. 1, p. 1 16, 2012. Available on: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S198482502012000100002

&lng=en&nr=iso>. Acesso: 9 ago. 2014.

LARINA, I.V.; EVERS, B.M.; ASHITKOV, T.V.; BARTELS, C.; LARIN, K.V.; ESENALIEV, R.O. Enhancement of drug delivery in tumors by using interaction of nanoparticles with ultrasound radiation. **Technology in Cancer Research Treatment**, v. 4, p. 217-226, 2005.

MÜLLER, R. H., MADER, K., GOHLA, S., Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery: a review of the state of the art. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 50, p. 161-177, 2000.

NASONGKLA, N. et. al. Multifunctional polymeric micelles as cancer-targeted, MRI-ultrasensitive drug delivery systems. **Nano Letters**, v. 6, p. 2427-2430, 2006.

PARDEIKE, J., HOMMOSS, A., MÜLLER, R.H., Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products. **International Journal of Pharmacology**. v. 366, p. 170-84, 2009.

REIS, C. P., NEUFEL, R. J., RIBEIRO, A. J., VEIGA, F., Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles. **Nanomedicine**. v. 2, p. 8-21, 2006.

Avaliação da contribuição de copolímero de bloco PEG/PPG na estabilidade coloidal de nanocarreadores

Evaluation of block copolymer PEG/PPG for nanocarrier Colloidal Stability

Thais Aragão Horoiwa^{a*}, Adriano Marim Oliveira^a,
Natália Pereira Neto Cerize^b

^a Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^b Laboratório de Biotecnologia Industrial, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: thaisara@ipt.br

Palavras-chave: nanocarreador polimérico coloidal; copolímero de bloco de polietileno glicol/ polipropileno glicol; sistema de liberação controlada.

Keywords:

polymeric colloidal nanocarrier; polyethylene glycol/ polypropylene glycol block copolymer; controlled drug release

Resumo

Nanocarreadores poliméricos coloidais (NPC) têm sido estudados para aplicação como sistemas de veiculação controlada de fármacos. São preparados em duas etapas: formação de nanoemulsão água/ óleo em homogeneizador de alta pressão seguido pela extração da fase interna aquosa para obtenção de uma nanodispersão anidra. Copolímeros de bloco que formam micelas como o polietileno glicol/ polipropileno glicol (PEG/PPG) apresentam-se como uma alternativa interessante para incorporação na matriz encapsulante desses NPC devido a sua facilidade de solubilização e sua biocompatibilidade com sistemas biológicos. Neste trabalho, estudou-se a influência da adição do copolímero PEG/PPG na estabilidade dos NPC dispersos em silicone. A comparação da estabilidade cinética do NPC contendo copolímeros PEG/PPG e NPC sem copolímero PEG/PPG demonstrou que esse copolímero melhora a estabilidade cinética dos NPC em silicone, mostrando-se como alternativa para modificação e melhoramento da matriz encapsulante. Os nanocarreadores obtidos contendo o copolímero apresentam aspecto branco, opaco e fluido, com distribuição de tamanho de partícula na faixa de 260 nm a 280 nm de diâmetro, com índice de polidispersão de 0,07 e morfologia esférica.

Abstract

Polymeric Colloidal Nanocarriers (PCN) have been studied as controlled drug release systems. They are mainly prepared in two steps: water/oil nanoemulsion under a high pressure homogenizer followed by aqueous internal phase extraction for obtaining an anhydrous nanodispersion. Block copolymers which form micelles such as

polyethylene glycol / polypropylene glycol (PEG / PPG) are presented as an interesting alternative for the incorporation in the encapsulating matrix of these PCN due to their ease of solubilization and their biocompatibility with biological systems. In this work, the PEG/PPG copolymer contribution on the stability of PCN dispersed in silicone was studied. The comparison of the kinetic stability of PCN with and without PEG/PPG copolymer demonstrated that this copolymer improves the kinetic stability of these PCN in silicone, allowing a matrix modifier alternative. The obtained nanocarriers with the copolymer showed a white opaque fluid aspect with uniform size distribution of particles with 260 nm to 280 nm mean diameter, with a polydispersity index of 0.07 and a spherical shape.

1 Introdução

Os sistemas nanoestruturados são uma tecnologia relativamente nova que surgiu a partir da evolução da tecnologia da microencapsulação como estratégia para compartimentalização de substâncias dentro de estruturas que isolam e protegem os ativos das degradações que por ventura possam sofrer frente às condições estressoras do meio, tais como variação de temperatura e presença de oxigênio (OLIVEIRA, 2008; PIMENTEL et al., 2007).

Atualmente, além de proteger os fármacos dos agentes estressores do meio, os sistemas nanoestruturados se apresentam como uma alternativa para o desenvolvimento de novas formulações, uma vez que podem alterar as características físico-químicas das substâncias através da encapsulação por materiais específicos, os quais são escolhidos de forma racional com foco nas peculiaridades dos mecanismos de liberação e ação de cada fármaco em seus sítios de ação farmacológica, de maneira que ativos farmacológicos, que antes possuíam limitações para uso em formulações tópicas devidas às suas características físico-químicas, hoje, podem ser incorporados a um sistema nanoestruturado que permita sua utilização por meio desta via de aplicação mais acessível e segura para os pacientes.

As patentes WO 2011156880 A1, depositada por Cerize et al. (2011) e a BR102016003443 4, depositada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológica (2016), descrevem o processo de produção de nanocarreadores poliméricos coloidais (NPC) para encapsulação de ativos hidrofílicos. Esses sistemas são uma proposta inovadora para nanoencapsulação de ativos hidrofílicos em que se utiliza um polímero hidrofílico como agente de revestimento, ou formador de matriz, envolto por uma fase não hidrofílica e tensoativos que possuam atração pelos componentes da formulação, formando uma emulsão inversa (CERIZE et al., 2011).

Os nanocarreadores poliméricos coloidais permitem a incorporação e veiculação controlada de ativos hidrofílicos, conferindo-lhe propriedades como proteção contra processos de degradação, melhoria da compatibilidade com os outros constituintes da formulação do produto final, aumento da disponibilidade e/ou biodisponibilidade do ativo para o meio de interesse (incluindo melhorias em processos de permeação em materiais biológicos, redução da exposição e volatilização do ativo para o meio e liberação controlada do(s) ativo(s)) (CERIZE et al., 2011).

O processo para obtenção desses sistemas envolve a nanoemulsificação de uma fase aquosa de polímeros hidrofílicos emulsificados em uma fase não hidrofílica (lipofílica ou silofílica) contendo o tensoativo e uma fase de extração parcial do conteúdo de água da fase interna. Esse processo gera partículas nanoestruturadas poliméricas que permitem a veiculação de moléculas hidrofílicas suspensas em uma fase não hidrofílica, passível de controle de tamanho de partícula em escala nanométrica e de modulação da estabilidade coloidal por meio dos parâmetros de processo como tipo de emulsificantes e polímeros utilizados, pressão utilizada na homogeneização e tempo de extração de água do sistema (CERIZE et al., 2011).

Copolímeros de bloco que formam micelas como o polietilenoglicol/polipropilenoglicol (PEG/PPG) apresentam-se como uma alternativa interessante para incorporação na matriz encapsulante desses NPC devido a sua facilidade de solubilização e sua biocompatibilidade com sistemas biológicos (GRALLERT, 2012). Esses copolímeros possuem uma molécula anfifílica composta por uma cabeça hidrofílica (PEG) e uma cauda hidrofóbica (PPG) que pode ser utilizado como surfactante não iônico (BASF, 2004).

Essa estrutura molecular confere ao copolímero PEG/PPG a propriedade de formação de micelas, o que possibilita seu uso como um emulsificante do tipo não iônico para estabilização de emulsões (GRALLERT, 2012). Visto essa propriedade, propôs-se que esse insumo seria uma boa escolha para aplicação na estabilização do NPC dispersos no silicone. Sendo assim, este trabalho buscou estudar a influência da adição do copolímero PEG/PPG na estabilidade dos NPC suspensos em silicone.

2 Procedimento Metodológico

2.1 Processo dos nanocarreadores poliméricos coloidais

O preparo dos NPC segue protocolo descrito na patente nº WO 2011156880 A1 no qual são apresentadas três etapas de processo: pré-emulsificação, nanoemulsificação e extração de água da fase aquosa.

Na pré-emulsificação uma fase aquosa contendo os polímeros encapsulantes, incluindo o copolímero PEG/PPG (Sigma) e cloreto de sódio (Dinamica), devidamente solubilizados, foi misturada, com auxílio de agitação mecânica, a uma fase silofílica constituída de um silicone fluído (polidimetilsiloxano – D'Altomare) e um emulsificante de silicone (SF1540®_ Momentive). As formulações processadas seguem detalhadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Formulações NPCs processadas. Dados expressos em porcentagem em massa.

ID	Fase aquosa				Fase silofílica		
	Maltodextrina (%)	Copolímero (%)	NaCl (%)	H ₂ O (%)	Enulsificante (%)	Silicone (%)	qsp (%)
NPC_4 % PEG/PPG	5	4	0,4	21	SF1540	10	100
NPC_sem copolímero	5	-	0,4	25	SF1540	10	100

Fonte: elaboração própria.

Para formação da nanoemulsão, a pré-emulsão preparada foi processada em um homogeneizador de alta pressão (Homogenizer Invensys APV, Model 2000APV) a uma pressão controlada entre 500 bar a 1200 bar, em ciclos contínuos (de 5 a 8).

A nanoemulsão obtida na etapa anterior foi colocada em reator encamisado, aquecido a uma temperatura de 50 °C. Posteriormente, o sistema foi submetido a vácuo e agitação moderada entre 300 rpm a 500 rpm, conectado a um condensador para extração da água contida na fase interna da nanoemulsão e formação dos NPC. Esse processo é esquematizado na **Figura 1**.

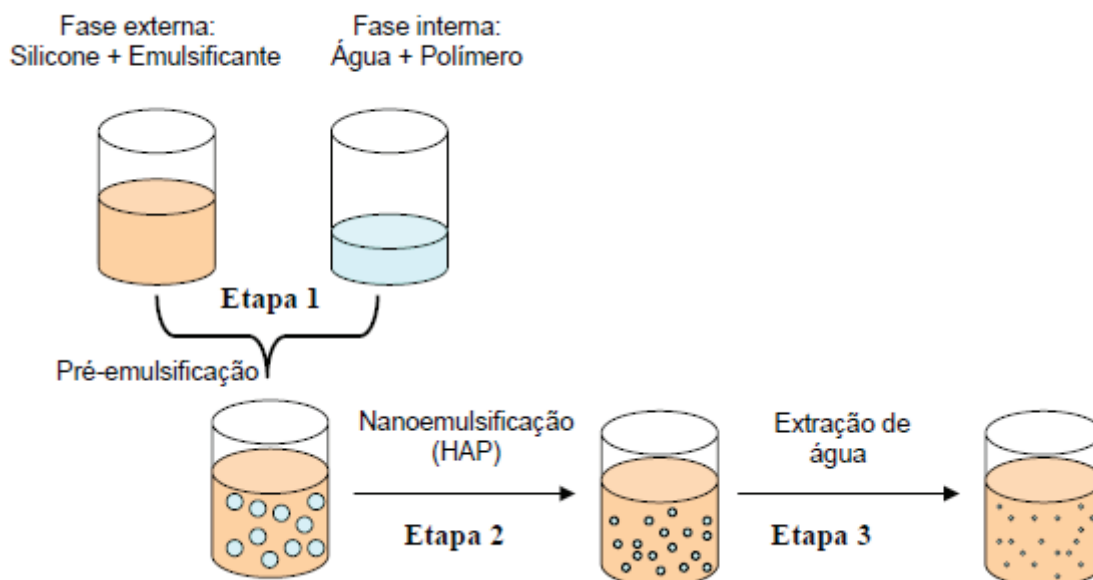


Figura 1 – Etapas de preparo dos NPC.

Fonte: Cerize (2012).

2.2 Análises morfológicas dos NPC por MEV

Para caracterização morfológica dos NPC, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com emissão de elétrons por efeito de campo (em inglês *FEG-SEM*, modelo Quanta 3D, FEI).

Antes da visualização no MEV, as amostras foram lavadas a fim de retirar o silicone da fase externa do sistema para melhor visualização das partículas no microscópio. A metodologia, consistiu na suspensão de uma massa reduzida de formulação (aproximadamente 20 mg) em ciclohexano (2,5 mL); filtração da suspensão empregando membranas de éster de celulose de 0,22 μm de diâmetro de poro sob vácuo; lavagem com mais três porções de 2,5 mL do mesmo solvente e posterior secagem das membranas em dessecador a vácuo por no mínimo 24 h. A membrana contendo as partículas de nanocarreadores recuperadas e secas foi colocada em fita de cobre e recoberta com ouro, por meio de metalização em *sputter* com alvo de ouro por 140 s. A fita de cobre contendo as partículas recobertas com ouro foi então colocada no interior da câmara do MEV com o qual se conseguiu obter imagens dos nanocarreadores com aumentos de até 150 000 x, operando o sistema sob alto vácuo e uma voltagem de 20 kV.

2.3 Tamanho e polidispersidade da partícula

A determinação do tamanho das partículas produzidas foi realizada empregando-se a técnica de "*Photon Correlation Spectroscopy – PCS*", utilizando equipamento NanoSizer da Malvern.

Para a medida, cerca de 10 mg de amostras foi dispersa em 1 g de uma mistura de 2 % de Silform60-A disperso em silicone volátil SF1202. Foram realizadas três leituras consecutivas, empregando o índice de refração e viscosidade do meio de dispersão (índice de refração: 1,396 cP e viscosidade: 4,10 cP), sendo que os resultados apresentados são uma média das leituras realizadas.

2.4 Estabilidade cinética por turbidimetria dinâmica

O monitoramento da estabilidade cinética, avaliado pelo índice de Turbiscan (TSI), foi realizado durante um período de 4 dias a cada 1 h de intervalo, à temperatura de 25 °C, em um analisador óptico Turbiscan® Modelo LAB Expert, cujo princípio de funcionamento baseia-se na incidência de uma luz com comprimento de onda fixo, de 850 nm, sobre um tubo de vidro cilíndrico contendo a amostra, fazendo-se uma varredura a cada 40 μm , verticalmente, no sentido ascendente e descendente, desde a parte inferior até a parte superior do tubo cilíndrico.

3 Resultados e discussão

Os sistemas de NPC, tanto os contendo copolímero, quanto os que não contêm copolímero, apresentaram aspecto de uma dispersão fluída, branca, leitosa como apresentado na **Figura 2**.



Figura 2 – Aspecto visual da NPC.
Fonte: elaboração própria.

O aspecto morfológico das partículas obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é apresentado na **Figura 3** e na **Figura 4**. Para as duas formulações observaram-se aglomerados de partículas esféricas, sendo que as partículas da amostra NPC_4 % PEG/PPG (**Figura 3**) apresentavam tamanho da ordem de grandeza de 100 nm enquanto que a amostra NPC_sem copolímero (**Figura 4**) apresentava tamanho de partículas disperso desde 300 nm a 800 nm.

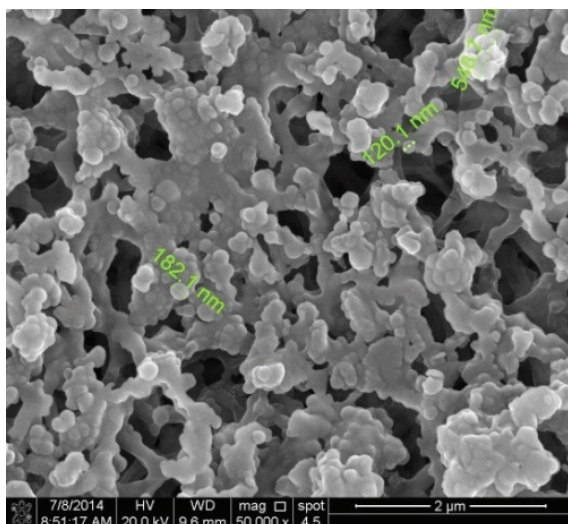


Figura 3 – Imagem de microscopia da amostra contendo copolímero (NPC_4 % PEG/PPG).

Fonte: elaboração própria.

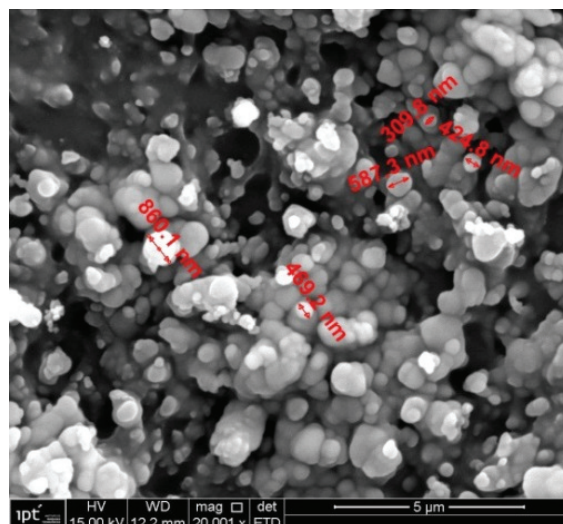


Figura 4 – Imagem de microscopia da amostra sem copolímero (NPC_sem copolímero).

Por sua vez, os resultados de tamanho de partícula e índice de polidispersidade (PDI), apresentados na **Tabela 2**, na **Figura 5** e na **Figura 6** reforçam que a formulação de NPC contendo 4 % de copolímero PEG/PPG (NPC_4 % PEG/PPG) produz uma dispersão de partículas com polidispersidade (PDI = 0,073) menor que a formulação sem adição de copolímeros (NPC_sem copolímero) que apresentou PDI de 0,151.

Tabela 2 – Resultados de tamanho e índice de polidispersidade.

ID	Tamanho (nm)	PDI
NPC_4 % PEG/PPG	281	0,073
NPC_sem copolímero	262	0,151

Fonte: elaboração própria.

As curvas de distribuição granulométrica apresentam a diferença na polidispersão das partículas. Para a amostra contendo copolímero (NPC_4 % PEG/PPG - **Figura 5**) observa-se a sobreposição perfeita das curvas de distribuição das três análises consecutivas da amostra enquanto que, para a amostra sem o copolímero (**Figura 6**), o perfil de distribuição altera-se entre as análises, evidenciando que a amostra com copolímero se mantém mais estável durante o período da análise.

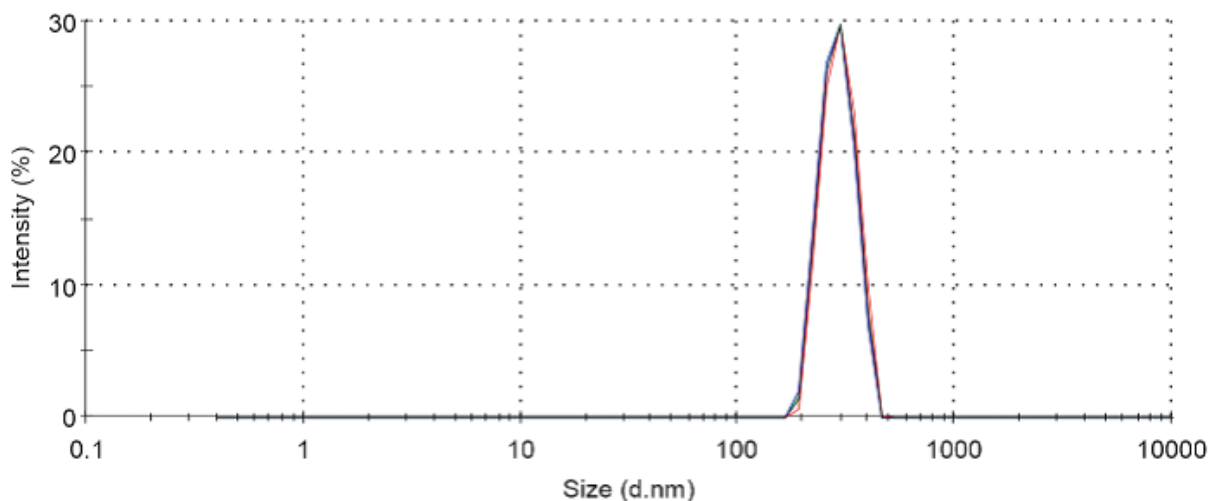


Figura 5 – Distribuição granulométrica do NPC com 4 % de copolímero PEG/PPG.

Fonte: elaboração própria.

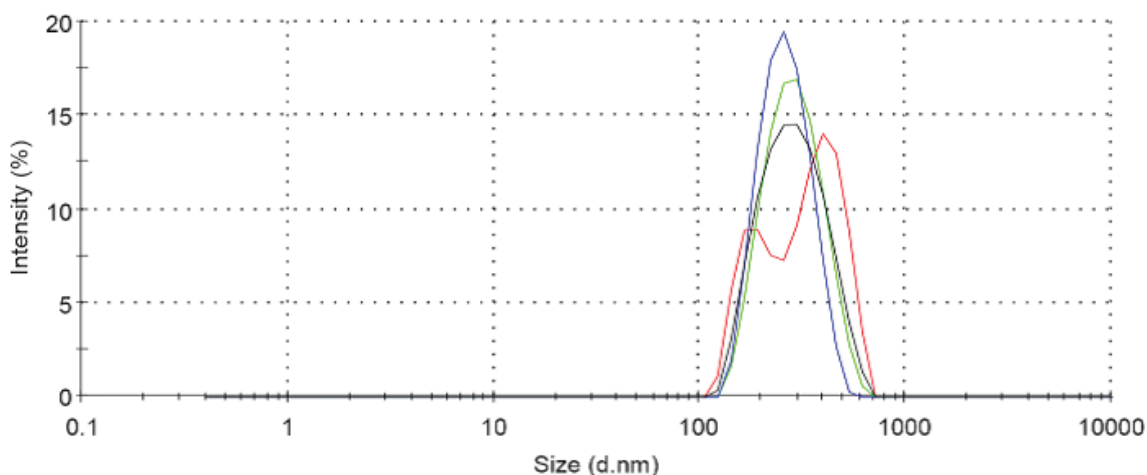


Figura 6 – Distribuição granulométrica do NPC sem copolímero.

Fonte: elaboração própria.

O resultado do ensaio de estabilidade cinética é apresentado na Figura 7 na qual se observa que a amostra com 4 % de copolímero (NPC_4 % PEG/PPG - curva vermelha) apresenta TSI menor após 24 h de análise (TSI 1 dia = 6,2; TSI 3 dias = 11,7). Já a amostra sem copolímero (NPC_sem copolímero - curva azul), embora apresente variação do TSI menor até o primeiro dia de análise (TSI 1 dia = 5,8), demonstra tendência de crescimento exponencial do índice de Turbiscan após 2 dias de análise, apresentando TSI igual a 20,1 no terceiro dia de análise, maior do que a amostra com 4 % PEG/PPG. Esses resultados indicam que utilizar 4 % de copolímero na estruturação dos nanocarreadores auxilia na estabilidade da dispersão dessas partículas em silicone.

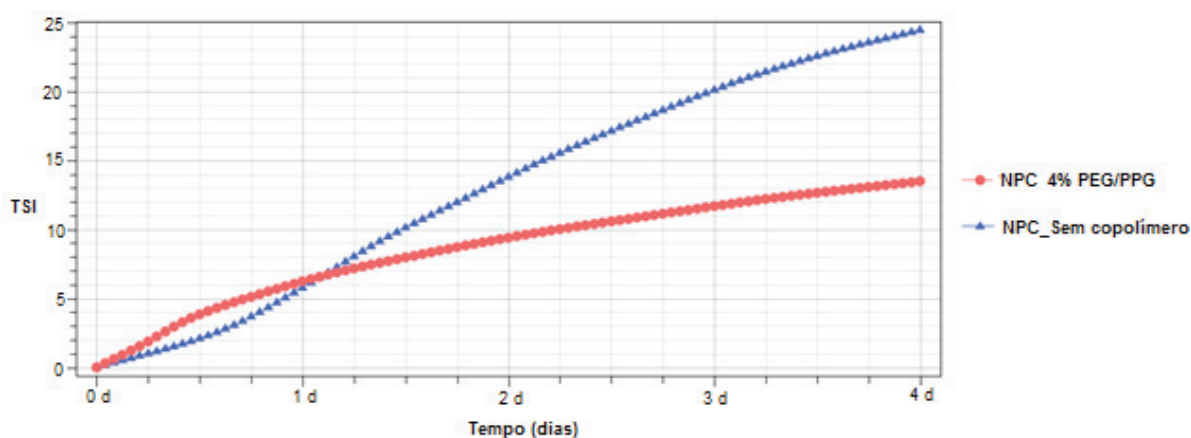


Figura 7 – Comparação da estabilidade cinética dos NPC com copolímero (NPC_4% PEG/PPG) e sem copolímero (NPC_sem copolímero).

Fonte: elaboração própria.

4 Conclusão

Este trabalho demonstra que a adição de copolímeros de bloco de PEG/PPG à formulação dos NPC melhora tanto a estabilidade cinética da dispersão das partículas quanto a polidispersidade das mesmas em silicone, apresentando-se como uma alternativa para aplicação como modificador da matriz polimérica coloidal.

Enfatiza-se que esses NPC modificados com copolímeros, devido às propriedades apresentadas, podem ser utilizados como estratégia para melhorar aspectos de solubilidade de drogas quando utilizados associados à matriz polimérica encapsulante uma vez que possuem propriedades anfífilas e atuam como surfactante.

5 Referências

BASF. **Boletim Técnico**: Pluronic F68 Block Copolymer Surfactant. New Jersey: BASF Corporation, 2004.

CERIZE, N. N. P et al. **Nanocarreadores coloidais para ativos hidrofílicos e processo de produção**. BR nº WO 2011156880 A1, 14 jun. 2011, 22 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/WO2011156880A1?cl=pt>>. Acesso em: 01 out. 2013.

CERIZE, N. N. P. **Estudo de sistemas nanocarreadores para o ácido 5-aminolevulínico com aplicação na terapia fotodinâmica**. 2012. 174 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade De São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

GRALLERT, S. R. M. et al. Polymeric micelles and molecular modeling applied to the development of radiopharmaceuticals. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 48, n. 1, p. 1-16, Mar. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1984-82502012000100002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 9 ago. 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Nanocarreadores coloidais para veiculação tópica do antimoniato de meglumina**. BR nº 10 2016 003443 4, 18 fev. 2016, 07 jun. 2016.

OLIVEIRA, A. M. D. Obtenção de nanopartículas sensíveis a temperatura e pH a partir de copolímeros em bloco constituídos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico) sintetizado via RAFT visando aplicação em encapsulação e liberação controlada de ativos. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena. 2008.

PIMENTEL, L. F. et al. Nanotecnologia farmacêutica aplicada ao tratamento da malária. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 43, dez. 2007.

Trabalho aos domingos e feriados - nova legislação e como ela afetará as necessidades das indústrias

*Work on Sundays and Holidays -
new legislation and how it will affect the industry needs*

Alexandre Ferraz Naumoff^a, Rafael Chuvalski Starbulov^b

Resumo

Neste artigo, são analisados e comentados os tipos de serviços e trabalhos executados nas indústrias onde é necessária a jornada de trabalho aos domingos e feriados para que não haja a interrupção de serviços essenciais e de processos industriais que exigem trabalho contínuo. Além disso, discute-se o Decreto nº 27.048 de 12 de agosto de 1949 que aprova o Regulamento da Lei nº 605 de 5 de janeiro de 1949 e proíbe o trabalho aos domingos e feriados, mas que, por outro lado, apresenta novas possibilidades e formas de relacionamentos com os sindicatos, trazidas pela recente Portaria do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE) nº 945 de 08 de julho de 2015.

Abstract

This article presets a review with comments about the industrial works and services in which uninterrupted working on Sundays and on National holidays is imperative. It presents additional remarks on the Governmental Decree (Decreto nº 27.048 from August, 12 of 1949) which approves the Law governance nº 605 from January, 5 of 1949, which forbids the work on Sundays and on holidays but, on the other hand, it brings forward new chances and new dealings with the Labor Unions, brought by the recent new Ordinance from The Ministry of Labor and Employment: Portaria, MTE nº 945 from July, 08 of 2015.

a Laboratório de Equipamentos
Mecânicos e Estruturas,
Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São
Paulo S.A., São Paulo – SP,
Brasil.

b Engenheiro de Produção.

*E-mail: anaumoff@ipt.br

Palavras-chave:

trabalho contínuo; trabalho aos
domingos e feriados; legislação
trabalhista.

Keywords:

*continuous work; working on
Sundays and holidays; labor
legislation.*

1 Introdução

A lei de proibição de trabalho aos domingos e feriados, desde 1949, sempre foi um problema para as empresas industriais que necessitavam de trabalho ininterrupto, pois eram obrigadas a obter uma autorização governamental que somente era concedida após a anuência dos Sindicatos, bem como da sua regularidade em relação ao cumprimento das normas que disciplinam a jornada e as normas de saúde e segurança do trabalho. Somente a Portaria nº 945 de 8 de julho de 2015 é que trouxe duas importantes mudanças com o intuito de facilitar a autorização do trabalho aos domingos e feriados (BRASIL, 2015).

2 O Decreto nº 27.048

O Decreto nº 27.048 de 12 de agosto de 1949 aprovou o Regulamento que rege a execução da Lei nº 605 de 5 de janeiro de 1949 o qual dispõe sobre o repouso semanal remunerado e o pagamento de salário nos dias feriados civis e religiosos (BRASIL, 1949).

No Artigo 1º deste Decreto, é estabelecido que todo empregado tem direito a repouso remunerado num dia de cada semana, preferencialmente aos domingos, nos feriados civis e religiosos, de acordo com a tradição local, salvo as exceções previstas naquele Regulamento.

Em seguida, é apresentada no Artigo 2º a extensão do Decreto aos trabalhadores rurais que trabalham como empregados, aos trabalhadores que trabalham sob forma autônoma, mas agrupados por intermédio de um sindicato, ou caixa portuária ou outra entidade congênere, como os estivadores, conferentes, conservadores e assemelhados e aos trabalhadores das entidades autárquicas, desde que não estejam sujeitos ao regime dos funcionários com situação análoga a dos servidores públicos.

No Artigo 3º, é mostrado que esse regulamento não se aplica aos funcionários públicos da União, dos Estados, dos Municípios e dos Territórios; além disso, nesse mesmo Artigo, também é indicado que não se aplica aos empregados domésticos. Porém, a partir da Emenda Constitucional nº 72 de 03 de abril de 2013 (do Projeto de Emenda Constitucional PEC 66/2012), ficou garantido aos empregados domésticos os mesmos direitos dos demais trabalhadores, tais como seguro-desemprego, fundo de garantia, irredutibilidade salarial, adicional noturno, salário família, assistência em creches, em pré-escolas e também o Repouso Semanal Remunerado, que é um descanso semanal de 24 horas consecutivas, preferencialmente aos domingos e da mesma forma com direito a feriados civis e religiosos, sendo apenas necessário que o empregado tenha cumprido integralmente o horário de trabalho semanal.

Embora o Decreto enfatize o direito do empregado ao repouso remunerado de um dia por semana (aos domingos e aos feriados civis e religiosos), ele também estabelece algumas exceções.

No Artigo 4º, é informado que o Repouso Semanal Remunerado é de 20 horas consecutivas e no 5º apresenta-se a obrigação deste repouso nos dias de feriados locais, até o máximo de sete por ano, desde que declarados por Lei Municipal.

No Parágrafo 1º do Artigo 6º, são apresentadas as exceções em que são permitidos os trabalhos e serviços nos quais há imposição feita pelas exigências técnicas da empresa. Consideram-se exigências técnicas aquelas que, em razão do interesse público, ou pelas condições peculiares às atividades da empresa ou ao seu local, tornem indispensável a continuidade do trabalho, em todos ou em alguns dos respectivos serviços. Nesse mesmo Artigo, está estabelecida a necessidade de escala de revezamento e a remuneração a qual deverá ser paga em dobro, quando for permitido o trabalho aos domingos e feriados civis ou religiosos.

No Artigo 7º, é concedida, em caráter permanente, permissão para o trabalho aos domingos e feriados civis e religiosos, oficiais da nação e municipais, a todas as atividades constantes em uma relação de 68 itens, dentre os quais, 22 pertencem ao setor industrial. As atividades presentes da referida relação, estão apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Itens do Artigo 7º do Decreto 27048

1	Indústria	22 itens
2	Comércio	23 itens
3	Transportes	7 itens
4	Comunicações e Publicidade	4 itens
5	Educação e Cultura	8 itens
6	Serviços Funerários	1 item
7	Agricultura e Pecuária	3 itens

3 A indústria segundo o Decreto nº 27.048

No Decreto, são classificados 22 tipos de atividades industriais nas quais é concedida a permissão para o trabalho nos dias de repouso obrigatório (aos domingos e feriados) em caráter permanente, constantes no Artigo 7º do Decreto nº 27.048 de 12 de agosto de 1949, como consta na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Atividades industriais com permissão de trabalho aos domingos e feriados.

1	Laticínios
2	Frio Indústria, Fabricação e Distribuição de Gelo
3	Purificação e Distribuição de Água (Usinas e Filtros)
4	Produção e Distribuição de Energia Elétrica
5	Produção e Distribuição de Gás
6	Serviços de Esgoto
7	Confecção de Coroas e Flores Naturais
8	Pastelaria, Confeitaria e Panificação em Geral
9	Indústria do Malte
10	Indústria do Cobre Eletrolítico, de Ferro (Metalúrgica) e do Vidro
11	Turmas de Emergência nas Empresas Industriais, Instaladoras e Conservadoras de Elevadores e Cabos Aéreos
12	Trabalhos em Curtumes
13	Alimentação de Animais Destinados à Realização de Pesquisas para Preparo de Soro e Outros Farmacêuticos
14	Siderurgia, Fundição, Forjaria, Usinagem, (Fornos Aceso Permanentemente)
15	Lubrificação e Reparos do Aparelho Industrial (Turma de Emergência)
16	Indústria Moageira
17	Usinas de Açúcar e de Álcool
18	Indústria do Papel de Imprensa
19	Indústria de Vidro
20	Indústria de Cimento em Geral
21	Indústria do Refino do Petróleo
22	Indústria Petroquímica

Nota: em todos os itens excluem-se os serviços de escritório.

As 22 atividades industriais ainda podem ser subdivididas em subgrupos, que processam matérias primas similares ou equivalentes, a saber:

- Primeiro subgrupo: constituído pelas indústrias alimentícias que, em princípio, tem a impossibilidade de interrupção longa de processamento, pelo risco de degradação da matéria prima e pela necessidade de higienização dos seus equipamentos durante uma interrupção longa e após a retomada do processo após cada parada. Nesse grupo, estão classificadas as indústrias de números 1, 8, 9, 13, 16 e 17 da **Tabela 2**. A necessidade de trabalho aos domingos e feriados advém da impossibilidade de interrupção do processamento da matéria prima, pois, para cada tipo de produto orgânico, existe um limite máximo de tempo de interrupção de acordo com as condições ambientais, sem que haja risco de alteração de suas características. Em geral, para todos e quaisquer produtos orgânicos, uma interrupção de um dia é demasiadamente longa. Sendo assim, é necessário que seja tomada uma série de providências quanto à limpeza e desinfecção a ser efetuada no ambiente de produção, o que causa perdas de produto e geração de efluentes, tanto no dia anterior quanto no dia posterior à interrupção de 24 horas;

- Segundo subgrupo: constituído por aquelas empresas cujo produto é essencial ou é consumido no dia-a-dia das pessoas (inclusive aos domingos e feriados), bem como quando é necessário para a operação de outras empresas. Sendo assim, são consideradas de utilidade pública as empresas de números 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 18, mencionadas no Decreto;
- Terceiro subgrupo: formado pelas indústrias que possuem fornos de altas temperaturas e que operam continuamente, podendo ser interrompidos somente pela necessidade de manutenção ou troca de suas partes vitais. As empresas que formam este subgrupo são as de números 10, 14, 19 e 20;
- Quarto subgrupo: formado pelas Refinarias de Petróleo e Indústrias Petroquímicas indicados nos itens 21 e 22;
- Quinto subgrupo: contempla o trabalho industrial em curtumes, como indicado no item 12. Os curtumes, apesar de não serem indústrias alimentícias, operam com material orgânico, e por causa da geração de resíduos, necessitam de uma constante higienização de sua área industrial e máquinas evitando, assim, mau cheiro e criação de vetores; e
- Sexto subgrupo: formado pelas equipes de emergência e de reparos na indústria, assim descritos no Decreto pelos itens 11 e 15. As equipes de reparos de emergência executam os serviços em instalações ou máquinas assim que é detectado qualquer problema que possa interferir na produção ou que possa causar algum risco de acidente, independentemente do dia ou da hora e devem executá-los no menor tempo possível.

Os serviços de manutenção programada devem ser executados em intervalos que não interfiram na produção. Na maioria das vezes, esse período de manutenção acaba sendo programado, mais adequadamente, aos domingos e feriados. Para as manutenções mais amplas, como reformas, troca de componentes ou substituição de máquinas, a parada pode ser programada para que ocorra em feriados prolongados, causando menos interrupção no processo de produção.

Muitos processos existentes nos dias atuais ainda não haviam sido estabelecidos na data da assinatura do Decreto nº 27.048 em 1949. Para a viabilização do trabalho contínuo desses novos processos industriais, o MTE publicou, ao longo dos anos, Portarias que passaram a permitir às empresas que possuíssem processos não incluídos no Decreto de 1949 a trabalhar aos domingos e feriados, desde que apresentassem um Laudo Técnico elaborado por uma instituição Federal, Estadual ou Municipal, comprovando a necessidade e a concordância da entidade sindical representativa da categoria profissional dos empregados.

Além disso, até julho de 2015, as empresas industriais que necessitavam trabalhar aos domingos e feriados tinham que enfrentar vários entraves burocráticos, pois até aquela data ainda prevalecia a Portaria nº 375 de 21.03.2014 do MTE, que restringia o trabalho nesses períodos (BRASIL, 2014).

4 A Portaria nº 375 do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE)

A Portaria nº 375, já revogada, determinou que o funcionamento das empresas aos domingos e feriados ficaria condicionado à anuência da entidade sindical representativa da categoria profissional dos empregados e da sua regularidade em relação ao cumprimento das normas que disciplinam a jornada, bem como as normas de saúde e segurança do trabalho (BRASIL, 2014).

O Artigo 3º Parágrafo 3º da referida norma estabelecia que a autorização para trabalho aos domingos e feriados não seria deferida se a empresa possuísse um histórico de reincidência em irregularidades nos atributos de jornada, descanso ou normas de segurança e saúde do trabalho, apuradas nos últimos cinco anos.

Essa regra para concessão de autorização ocasionou, na época da publicação da portaria, um descontentamento geral no meio de representantes tanto de empregadores quanto de empregados, pois gerava um obstáculo ao funcionamento de toda a cadeia de produção que dependia do funcionamento aos domingos e feriados para o desenvolvimento regular de suas atividades, principalmente pela inexistência de uma definição exata e objetiva do que seriam as irregularidades mencionadas.

A parte mais branda da referida Portaria era a que dava ao Superintendente Regional do Trabalho e Emprego, o poder de dar deferimento ao pedido de autorização para o trabalho aos domingos e feriados, a partir da simples verificação da documentação anexada ao pedido, de acordo com a relação apresentada no Artigo 2º, independentemente de uma inspeção prévia na indústria solicitante.

No Artigo 2º estavam elencados os seguintes documentos:

- a. Laudo técnico elaborado por instituição federal, estadual ou municipal com a indicação da necessidade da continuidade do trabalho;
- b. Acordo coletivo ou anuência expressa de seus empregados, manifestada com a assistência da respectiva entidade sindical; e
- c. Escala de revezamento organizada por meio de modelo de livre escolha da empresa, desde que observados os seguintes itens:
 - Cada empregado deve usufruir de pelos menos um domingo de folga dentro de um período máximo de sete semanas de trabalho; e
 - O período de repouso ou folga semanal tenha a duração de 24 horas ou mais consecutivas, sem prejuízo do intervalo mínimo de 11 horas que deve ser observado entre jornadas.

5 A Portaria nº 945 de 8 de julho de 2015

Em julho de 2015, o Governo Federal publicou uma nova portaria, visando facilitar a obtenção de autorização de trabalho aos domingos e feriados pelas empresas.

A Portaria nº 945 de 08 de julho de 2015 do MTE (publicada no Diário Oficial de 09.07.2015) trouxe duas importantes mudanças com o intuito de facilitar a autorização do trabalho aos domingos e feriados.

Essa nova portaria deu às empresas com necessidade técnica de trabalhar aos domingos e feriados alternativas para a obtenção da autorização do MTE como apresentado no fluxograma orientativo da **Figura 1**.

A primeira mudança apresentada na Portaria nº 945, no seu Artigo 1º, foi a concessão da Autorização Transitória de trabalho aos domingos e feriados civis e religiosos, mediante um "acordo coletivo específico" firmado entre empregador e entidade representativa da categoria profissional dos empregados, após o devido registro do mesmo no MTE.

Esse acordo coletivo específico disciplina a prestação do trabalho aos domingos e feriados civis e religiosos devendo possuir, no mínimo, cláusulas explícitas sobre:

- I. Escala de revezamento;
- II. Prazo de vigência da prestação do trabalho aos domingos e feriados civis e religiosos;
- III. Condições específicas de segurança e saúde para o trabalho em atividades perigosas e insalubres;
- IV. Os efeitos do acordo coletivo específico na hipótese de cancelamento da autorização (BRASIL, 2015).

Para análise da pertinência desta pactuação, as partes devem ainda considerar:

- a. O histórico de cumprimento da legislação trabalhista pela empresa, por meio de consulta às certidões de débito e informações processuais administrativas no âmbito do MTE; e
- b. As taxas de incidência ou gravidade de doenças e de acidentes do trabalho do empregador em relação ao perfil do setor econômico, com base nas estatísticas oficiais publicadas pelo Ministério da Previdência Social.

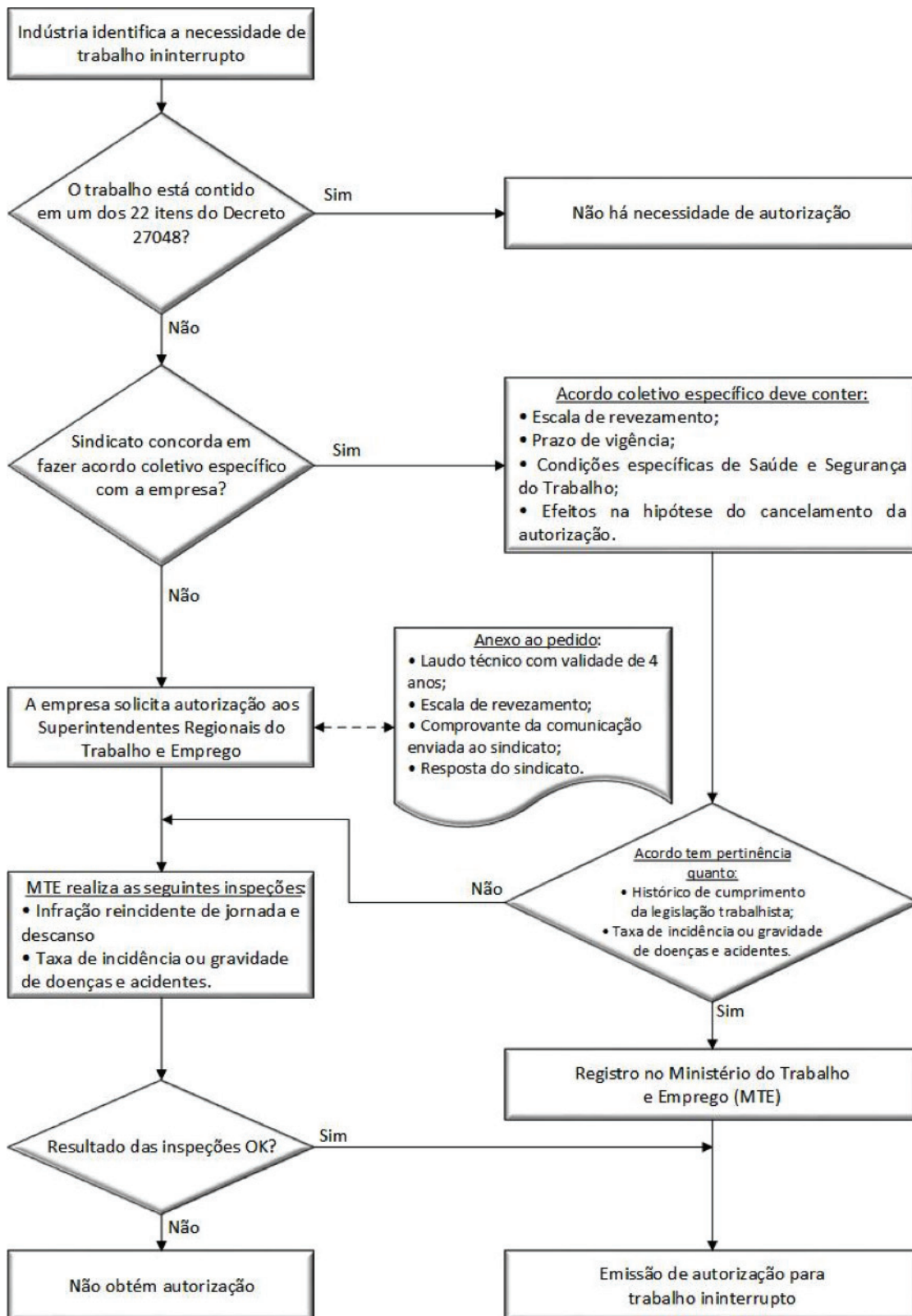


Figura 1 – Fluxograma.

No caso de ocorrer um acordo com o sindicato, deve ser considerado que o prazo máximo das convenções coletivas e acordos coletivos é de dois anos, de acordo com o Parágrafo 3º do Artigo 614. Contudo, esse prazo pode ser prorrogado, revisto, denunciado ou revogado desde que observadas as devidas formalidades.

A segunda mudança desta Portaria diz respeito às empresas industriais com necessidade técnica de trabalho aos domingos e feriados civis e religiosos, mas que não conseguem um acordo com a entidade representativa da categoria profissional dos empregados.

Muitas vezes, essas entidades representativas, sem outro motivo plausível, são contra o trabalho aos domingos e feriados, meramente por questões ideológicas, sem atentar às vantagens oferecidas aos empregados e à necessidade técnica do processo industrial da empresa.

Os Artigos 7º e 8º determinam que, mesmo que a empresa não tenha obtido o aval da entidade sindical, ainda poderá obter a autorização do MTE para que possa operar aos domingos e feriados, mediante solicitação de autorização aos Superintendentes Regionais do Trabalho e Emprego, juntamente com a apresentação dos seguintes documentos:

- a. Laudo técnico elaborado por instituição federal, estadual ou municipal, indicando a necessidade de ordem técnica e os setores que exigem a continuidade do trabalho, com validade de quatro anos;
- b. Escala de revezamento, de forma que o gozo do repouso semanal remunerado dos trabalhadores coincida com o domingo, no mínimo, uma vez a cada três semanas;
- c. Comprovação da comunicação, com antecedência mínima de 15 dias da data do protocolo do pedido feito ao MTE, à entidade sindical representativa da categoria laborial a respeito da autorização para o trabalho aos domingos e feriados; e
- d. Resposta apresentada pela entidade sindical laboral competente no prazo de 15 dias, se houver.

A entidade sindical laboral poderá protocolar diretamente no MTE a sua objeção, se houver, ao pedido de autorização para trabalho aos domingos e feriados.

No Artigo 9º, a portaria adverte que estas autorizações somente serão concedidas após inspeção na empresa e será considerada, para a avaliação do pedido de autorização, a ocorrência das seguintes situações:

- a. Infração reincidente nos atributos de jornada e descanso; e
- b. Taxa de incidência ou gravidade de doenças e acidentes do trabalho superior à média do perfil do setor econômico, com base nas estatísticas oficiais anualmente publicadas pelo Ministério da Previdência Social.

Os novos procedimentos da Portaria nº 945 procuram incentivar o diálogo entre empregados e empregadores com uma tendência ao fortalecimento das relações trabalhistas, além de diminuir a burocracia por parte do governo, demonstrando confiança e amadurecimento relativos à negociação entre as partes.

Essa confiança, entretanto, não retira a obrigação do Estado nas relações trabalhistas, pois cabe ao MTE fiscalizar o cumprimento destes acordos que, para receberem autorização, forcem as empresas a respeitar as regras determinadas pela Portaria.

Outro ponto que mudou a partir da publicação da Portaria nº 945 foi a precisão na análise que orienta a permanência do acordo, considerando quais os limites de valores serão observados e se a empresa cumpre a legislação trabalhista. Esta análise deve ser feita por meio de consulta às certidões de débito e informações processuais do MTE.

A Portaria também abre uma nova possibilidade às empresas que têm dificuldade em negociar com os sindicatos, pois permite que, mesmo sem o aval da entidade sindical, a empresa solicite a autorização para o trabalho aos domingos e feriados, apresentando a documentação exigida pela Portaria aos Superintendentes Regionais do Trabalho e Emprego.

Por outro lado, os sindicatos, sabendo que as empresas podem obter autorização para o trabalho ininterrupto independentemente do seu aval, tendem a se tornar mais acessíveis à negociação com as empresas.

6 Referências

BRASIL. Decreto nº 27.048 de 12 de agosto de 1949. Aprova o regulamento da Lei nº 605, de 5 de janeiro de 1949, que dispõe sobre o repouso semanal remunerado e o pagamento de salário nos dias feriados civis e religiosos. **Diário Oficial da União**, Rio de Janeiro, 16 ago. 1949. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1930-1949/d27048.htm>. Acesso em: 16 mar. 2017.

BRASIL. Portaria nº 375 de 21 de março de 2014. Determina que o funcionamento das empresas aos domingos e feriados será condicionado à sua regularidade em relação ao cumprimento das normas que disciplinam a jornada, bem como as de saúde e segurança do trabalho. **Diário Oficial da União**, Brasília, 24 mar. 2014. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2014/prt0375_10_03_2014.html>. Acesso em: 16 mar. 2017.

BRASIL. Portaria nº 945 de 8 de julho de 2015. Dispõe sobre a autorização transitória para trabalho aos domingos e feriados civis e religiosos a que se refere o artigo 68, parágrafo único, da CLT. **Diário Oficial da União**, Brasília, 9 jul. 2015. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=09/07/2015&tjornal=1&pagina=88&totalArquivos=92>>. Acesso em: 16 mar. 2017.

IPT
Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo

Av. Prof Almeida Prado, 532
Cidade Universitária - Butantã - São Paulo - SP
CEP 05508-901

Central de Relacionamento com o Cliente

(11) 3767-4102 / 4456 / 4091

ipt@ipt.br

www.ipt.br

Redes sociais

twitter.com/@iptsp

youtube.com/IPTbr

facebook.com/iptsp