

**Franciele Bonatto
Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta
(Organizadores)**

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 4



Franciele Bonatto
Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

4

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

134 Impactos das tecnologias nas engenharias 4 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, Henrique Ajuz Holzmann, João Dallamuta. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 4)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-194-7
DOI 10.22533/at.ed.947191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Holzmann, Henrique Ajuz. III. Dallamuta, João.
CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

Nesta obra temos um compendio de pesquisas realizadas por alunos e professores atuantes em engenharia e tecnologia. São apresentados trabalhos teóricos e vários resultados práticos de diferentes formas de aplicação e abordagens de simulação, projetos e caracterização no âmbito da engenharia e aplicação de tecnologia.

Tecnologia é o pilar mais importante da engenharia. Os profissionais que se dedicam a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e processos não estão preocupados com todos os aspectos da tecnologia, mas com a tecnologia existente, bem como com a tecnologia futura considerada viável. Uma visão ampla de tecnologia é portanda fundamental para engenheiros. É esta amplitude de áreas e temas que procuramos reunir neste livro.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais

Aos autores, agradecemos pela confiança e espírito de parceria.

Boa leitura

Franciele Bonatto
Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta

Tecnologia e Engenharia em Foco

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ANÁLISE E DIMENSIONAMENTO TÉRMICO DO SISTEMA DE UM FREIO	
<i>Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior</i> <i>David Domingos Soares da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915031	
CAPÍTULO 2	9
DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA DUREZA E DA MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 5160 NA CONDIÇÃO PADRÃO E ESFEROIDIZADO	
<i>Anelise Pereira da Silva</i> <i>Suelen de Fátima Felisberto</i> <i>Amir Rivaroli Junior</i> <i>Cristina de Carvalho Ares Elisei</i> <i>Jorge Luiz Rosa</i> <i>Sérgio Roberto Montoro</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915032	
CAPÍTULO 3	17
INOVAÇÕES EM BROCA: UTILIZAÇÃO DE JATO DE ÁGUA COM ALTO CONTEÚDO ENERGÉTICO E ALARGADORES MECÂNICOS COMO PRINCÍPIO DE ESCAVAÇÃO	
<i>Rafael Pacheco dos Santos</i> <i>Lidiani Cristina Pierri</i> <i>Jair José dos Passos Junior</i> <i>Anderson Moacir Pains</i> <i>Marcos Aurélio Marques Noronha</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915033	
CAPÍTULO 4	25
ESTUDO DE UM CONTROLADOR DE UM BRAÇO ROBÓTICO COM DOIS GRAUS DE LIBERDADE COM BASE EM LMI	
<i>Márcio Roberto Covacic</i> <i>Ruberlei Gaino</i> <i>Cesar Capobianco</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915034	
CAPÍTULO 5	33
INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE SOLDAGEM NO PROCESSO DE SOLDAGEM A LASER NO AÇO BLAR	
<i>Ana Paula Alves de Oliveira</i> <i>Francisco Cardoso de Melo Junior</i> <i>Amir Rivaroli Junior</i> <i>Emerson Augusto Raymundo</i> <i>João Maurício Godoy</i> <i>Marcelo Bergamini de Carvalho</i> <i>Sérgio Roberto Montoro</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915035	

CAPÍTULO 6	42
IMPLEMENTAÇÃO DE UMA TÉCNICA DE CONTROLE PREDITIVO NÃO LINEAR PRÁTICA NO ACIONAMENTO DE UM MOTOR CC	
<i>Cleber Asmar Ganzaroli</i>	
<i>Douglas Freire de Carvalho</i>	
<i>Luiz Alberto do Couto</i>	
<i>Rafael Nunes Hidalgo Monteiro Dias</i>	
<i>Wesley Pacheco Calixto</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915036	
CAPÍTULO 7	55
IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA DE PRESENÇA USANDO LEITOR CCD E CRIPTOGRAFIA NO MODELO DE CIFRA DE VIGÊNERE	
<i>Éric Dias Souza</i>	
<i>Victor Francisco Rigolo Fernandes de Almeida</i>	
<i>Wagner dos Santos Clementino de Jesus</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915037	
CAPÍTULO 8	61
MODELAGEM DINÂMICA E CONTROLE PID DE MANIPULADORES ROBÓTICOS COM APLICAÇÃO NO ROBÔ DENSO VP6242G	
<i>Leonardo Augusto Arruda</i>	
<i>Márcio Roberto Covacic</i>	
<i>Ruberlei Gaino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915038	
CAPÍTULO 9	81
MODELAGEM CINEMÁTICA E SIMULAÇÃO 3D DO MANIPULADOR INDUSTRIAL DENSO VP6242G	
<i>Giovani Augusto de Lima Freitas</i>	
<i>Márcio Roberto Covacic</i>	
<i>Ruberlei Gaino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9471915039	
CAPÍTULO 10	103
PROGRAMAÇÃO LÓGICA INDUTIVA APLICADA À COMPUTAÇÃO MUSICAL: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA	
<i>Clenio Batista Gonçalves Junior</i>	
<i>Murillo Rodrigo Petrucelli Homem</i>	
DOI 10.22533/at.ed.94719150310	
CAPÍTULO 11	119
ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO FERRO FUNDIDO FC 250 SOB EFEITO DA CORROSÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA	
<i>Lariane Ferreira Sena</i>	
<i>Rafaela Cunha dos Reis</i>	
<i>Aline Alcamin Monteiro</i>	
<i>Paula Luisa Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.94719150311	

CAPÍTULO 12 130

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA E CO-DOPADA COM ÓXIDO DE COBRE

*Raquel Rodrigues do Nascimento Menezes
Thamyscira Herminio Santos da Silva
Allan Jedson Menezes de Araújo
Erik Benigno Grisi de Araújo Fulgêncio
Lizandra Fernanda Araújo Campos
Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Daniel Araújo de Macedo*

DOI 10.22533/at.ed.94719150312

CAPÍTULO 13 146

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE LIGAS CU-AL-MN PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA ENVELHECIDAS

*Marcos Barbosa Dos Anjos Filho
Carlos Cássio de Alcântara
José Joelson de Melo Santiago*

DOI 10.22533/at.ed.94719150313

CAPÍTULO 14 153

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO ADITIVO DE CARBONO MICROGRAF® 9930MA NA CAPACIDADE C-20 DA PLACA NEGATIVA DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

*Lucas Carvalho Santana
André Castilho dos Santos
Cynthia Mayara de Carvalho
Gilberto Augusto de Oliveira Brito
Christiano Jorge Gomes Pinheiro*

DOI 10.22533/at.ed.94719150314

CAPÍTULO 15 162

DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO NA ÁGUA PRODUZIDA: UMA ANÁLISE A PARTIR DE UMA PRÁTICA LABORATORIAL

*Raul José Alves Felisardo
Gabriela Menezes Silva
César de Almeida Rodrigues*

DOI 10.22533/at.ed.94719150315

CAPÍTULO 16 168

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO PELO BAGAÇO DE BUTIÁ PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

*Luciana Machado Rodrigues
Vanessa Rosseto
Clarissa Ferreira Pin
Ethielle Bordignon de Carvalho Prestes*

DOI 10.22533/at.ed.94719150316

CAPÍTULO 17 176

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM NOVO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE METAIS PESADOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

*Gabriel André Tochetto
Danieli Brandler
Deisy Maria Memlak
Francine Caldart
Gean Delise L. P. Vargas
Cleuzir da Luz
Joceane Pigatto
Adriana Dervanoski*

DOI 10.22533/at.ed.94719150317

CAPÍTULO 18 187

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO COMPLEXO OXALATO DE NÍOBIO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL SOB VIA METÁLICA

*Rayane Ricardo da Silva
Carlson Pereira de Souza
Tiago Fernandes Oliveira
Maria Veronilda Macedo Souto
Angelinne Costa Alexandrino*

DOI 10.22533/at.ed.94719150318

CAPÍTULO 19 195

ANÁLISE DA COMPATIBILIDADE ENTRE RESÍDUO OLEOSO DA INDÚSTRIA DE E & P DE PETRÓLEO E CIMENTO PORTLAND PARA UTILIZAÇÃO EM CONCRETO

*Yane Coutinho Lira
Fernanda Cavalcanti Ferreira
Romildo Alves Berenguer
Rodrigo Mendes Patrício Chagas
Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça
Milton Bezerra das Chagas Filho*

DOI 10.22533/at.ed.94719150319

CAPÍTULO 20 205

RETENÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE COBRE E ZINCO EM CASCA DE MARACUJÁ AMARELO

*Bianca de Paula Ramos
Rosane Freire Boina*

DOI 10.22533/at.ed.94719150320

SOBRE OS ORGANIZADORES..... 217

ANÁLISE E DIMENSIONAMENTO TÉRMICO DO SISTEMA DE UM FREIO

Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa - PB

David Domingos Soares da Silva

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa - PB

RESUMO: O sistema de freios promove a parada do veículo de maneira eficiente e segura, para que isso ocorra é preciso dimensioná-lo de forma correta, a fim de evitar a ocorrência de falhas durante o seu acionamento. Na frenagem, as energias cinética e potencial de um veículo são convertidas em energia térmica através do atrito do disco com a pastilha. O superaquecimento dos discos pode vir a ocasionar problemas e levar os mesmos a fratura. Assim, este estudo tem como principal objetivo, analisar a capacidade de dissipação de calor dos discos para uma motocicleta de 250cc, garantindo que o freio não venha a falhar durante a sua utilização. Utilizou-se o software ANSYS para a análise térmica com a finalidade de estudar se os discos estão aptos a realizar toda a frenagem sem que ocorra algum dano. A análise térmica mostrou que o disco dianteiro irá atingir uma temperatura máxima em torno de 260°C, não comprometendo a resistência mecânica do aço estrutural, tendo em vista

que esse só irá mudar suas propriedades a partir de 400°C, logo o disco não sofrerá os possíveis problemas ocasionados por um superaquecimento. A análise térmica do disco traseiro também demonstra uma eficiente dissipação de calor, atingindo temperatura máxima de aproximadamente 107°C, mostrando que esse disco não sofrerá problemas de superaquecimento.

PALAVRAS-CHAVE: Análise térmica, disco de freio, frenagem.

ABSTRACT: Brake system promotes the stop of the vehicle efficiently and safely, for this to occur it is necessary to scale it properly, in order to avoid the occurrence of faults during your activation. In braking, kinetic and potential energies of a vehicle are converted into thermal energy through the friction of the blade with the gum. The overheating of the disks might cause problems and take the same fracture. Thus, this study's main objective, analyze heat dissipation capacity of the disks for a 250cc motorcycle, ensuring that the brake will not fail during your use. ANSYS software was used for the thermal analysis with the purpose of studying if the disks are able to perform all braking without any damage to occur. Thermal analysis showed that the front disc will reach a maximum temperature around 260° C, not compromising the mechanical resistance of structural steel,

bearing in mind that this will only change its properties from 400° C, then the disc will not be the possible problems caused by overheating. Thermal analysis of rear disc also demonstrates an efficient heat dissipation, reaching a maximum temperature of approximately 107° C, showing that this disk will not be overheating problems.

KEYWORDS: Thermal analysis, brake disc, braking.

1 | INTRODUÇÃO

Os veículos são constituídos de diferentes sistemas que em conjunto possibilitam que o veículo se mova e consiga realizar todos os comandos do piloto/motorista com eficiência e segurança.

Entre esses sistemas pode-se dar destaque ao sistema de freios que tem por objetivo efetuar a frenagem do veículo, de forma eficiente e segura, além de se tratar de uma função que obedece a requisitos rigorosos de segurança. Dessa maneira, a problemática desta pesquisa trata do desenvolvimento de discos de freios que garantam a eficiência e a segurança durante o processo de frenagem.

Este estudo busca realizar de maneira objetiva o dimensionamento térmico dos discos de uma motocicleta de 250cc.

Para se realizar o dimensionamento térmico é de extrema importância se ater aos defeitos que um superaquecimento pode vir a ocasionar nos discos de freio, partindo dessa premissa a partir dos estudos bibliográficos constatou-se que os discos podem vir a sofrerem fratura térmica devido a má dissipação do calor gerado durante a frenagem devido ao atrito das pastilhas com o disco, esse superaquecimento pode vir a causar fissuração superficial devido a carga térmica, isso ocorre devido ao choque térmico e/ou a fadiga térmica.

O estudo tem relevância na área da engenharia mecânica já que trata do dimensionamento de discos de freios, a abordagem utilizada pode ser extrapolada para o dimensionamento térmico não só de motocicletas, mas também para automóveis de pequeno e grande porte.

Foram utilizadas pesquisas bibliográficas acerca do tema além da utilização do software ANSYS para a análise térmica com a finalidade de estudar se os discos estão aptos a realizar toda a frenagem sem que ocorra algum dano em sua estrutura devido ao superaquecimento.

2 | SISTEMA DE FREIOS

O sistema de freio a disco é composto basicamente por três componentes básicos: o disco, a pinça, e as pastilhas de freio (GONÇALVES, 2004).

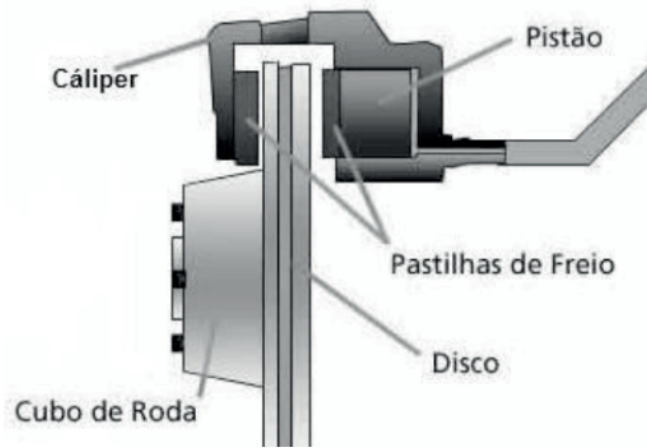


Figura 1. Componentes de um freio a disco.

2.1 Pinça de freio

Para realizar o travamento do freio é acoplado uma pinça, o qual possui um cilindro que comprime as pastilhas de freio contra o disco realizando seu travamento. Este sistema normalmente é utilizado nos eixos dianteiros de veículos de pequeno porte, devido ao seu custo de fabricação ser mais elevado em relação ao sistema de freio a tambor, que normalmente é utilizado nos eixos traseiros (LIMPERT, 1999).

O principal objetivo da pinça (cáliper) é transmitir a pressão do pistão para o disco, comprimindo a pastilha sobre os discos, realizando uma força de atrito e consequentemente vindo a parar o veículo.

2.2 Pastilhas de freio

De acordo com Limpert (1999), o material de atrito encontra-se nas pastilhas e não nos discos, devido a maior facilidade de remoção das pastilhas, pois devido ao desgaste é necessário que seja realizado a troca das pastilhas após o seu desgaste. As pastilhas possuem um coeficiente de atrito 0,35-0,45 e devem possuir facilidade de remoção, resistência e durabilidade.

Conforme Kruze (2009), as pastilhas devem possuir a capacidade de absorver calor sem sofrer danos, possibilitando uma maior durabilidade em seu uso, além de terem a capacidade de converter energia cinética em energia térmica.

2.3 Disco de freio

Segundo Rosa et. al. (2008), os freios a disco possuem uma maior resistência ao *fade*, que é o desgaste devido ao superaquecimento e pode levar a o disco a sofrer fissuração, essa maior resistência se da devido ao fatos destes discos possuírem uma boa dissipação de calor, pois estão em contato direto com o ambiente externo, sofrendo uma refrigeração forçada por convecção devido ao ar, ao contrário dos freios a tambor que se encontram internos não havendo contato com o ar.

3 | ANÁLISE TÉRMICA

Uma das funções do disco de freio é armazenar e/ou dissipar calor, evitando que ocorram danos na integridade estrutural do disco.

Uma vez que a integridade estrutural de um freio pode estar relacionada com a temperatura na superfície de atrito, a maioria das investigações teóricas são dirigidas a determinação do aumento de temperatura esperado durante a frenagem em uma única frenagem ou durante repetidas ou contínuas frenagens.

De acordo com Knoel S/A (1976), do calor gerado durante a frenagem, aproximadamente 95% é absorvido pelo tambor ou disco e 5% pelo forro do freio ou pastilha, ocasionando um aquecimento nos discos.

Conforme Limpert (1999), para que haja a dissipação do calor é necessário que haja um nível mínimo de ar sobre as superfícies do disco, para que ocorra convecção, também é necessária uma pressão mínima de ar para empurrar a água que esteja sobre o disco, para que não ocorra corrosão do mesmo, logo ao se projetar o disco sua geometria deve ser capaz de conseguir possibilitar que ocorra a dissipação do calor, limpeza da água e de impurezas.

Segundo Knoel S/A (1976), o aumento da temperatura no disco pode causar mudanças na sua estrutura, podendo culminar choque térmico e/ou fadiga térmica, esses efeitos térmicos resultam em deformações plásticas ou até mesmo em falhas na superfície do disco, portanto é de extrema importância que se tenha ideia da magnitude da temperatura a que o disco será submetido, para que o mesmo não venha a sofrer tais danos em sua estrutura.

4 | DIMENSIONAMENTO TÉRMICO

Durante a frenagem, a energia cinética e a energia potencial do veículo, são convertidas em energia térmica através da fricção dos freios. Para uma desaceleração do veículo em uma superfície plana, de velocidade alta V_1 para uma velocidade baixa V_2 , a energia de frenagem segundo demonstração encontrado em Knoel (1976) é dada por:

$$E_b = \left(\frac{m}{2}\right) x (V_1^2 - V_2^2) + \left(\frac{I}{2}\right) x (w_1^2 - w_2^2) \quad (1)$$

Se o veículo sofrer uma desaceleração completa, temos que $V_2 = W_2 = 0$, então a equação anterior se reduzirá a:

$$E_b = \frac{mV_1^2}{2} + \frac{Iw_1^2}{2} \quad (2)$$

Sabendo que m é a massa do veículo, V_1 a velocidade do veículo, W_1 velocidade angular e I o momento de inercia. Quando todas as partes girantes são expressas na revolução da roda temos que, $V = R \cdot W$, logo:

$$E_b = \frac{m(R.w)^2}{2} + \frac{Iw_1^2}{2} \quad (3)$$

$$E_b = \frac{m}{2} \left(1 + \frac{I}{R^2 m}\right) V_1^2 \quad (4)$$

$$E_b = \frac{k.m.V_1^2}{2} \quad (5)$$

Sendo K o fator de correção para massas rotativas. Valores típicos de K, para veículos de passeio variam de 1,05 até 1,15 em alta velocidade e de 1,3 até 1,5 em baixas velocidades (LIMPert, 1999).

A potência de frenagem é dada pela eq. (6) abaixo.

$$P_b = \frac{d(E_b)}{dt} \quad (6)$$

Quando a desaceleração do veículo ocorre de maneira constante, temos que sua velocidade varia no tempo, segundo a seguinte eq. (7).

$$V(t) = V_1 - at \quad (7)$$

Logo a potência de frenagem será:

$$P_b = k. m. a. (V_1 - at) \quad (8)$$

Inspeções revelam que a potência de frenagem não é constante durante o processo de frenagem. No início de frenagem ($t=0$), a potência de frenagem é máxima, diminuindo para zero quando o veículo está totalmente parado.

O tempo t_s , para o veículo ser parado é dado pela eq. (9).

$$t_s = \frac{V_1}{a} \quad (9)$$

Sabendo que (a) é a desaceleração do veículo.

A potência média de frenagem, pode ser calculada em unidades térmicas, e é dada pela seguinte eq. (10).

$$q_0 = \frac{k(1-s).V_1.a.w.3600}{2.(778)} \quad (10)$$

Sabendo que s o deslizamento do pneu, representa a energia absorvida pelo pneu/estrada devido ao deslizamento parcial do pneu. Para uma situação extrema que seria a de travamento do pneu, temos que $s=1$.

Um veículo que está sendo desacelerado com seus pneus operando perto de sua capacidade máxima de travagem, sem que o bloqueio completo da roda ocorra, terá os pneus a funcionar, em aproximadamente 8 a 12% deslizamento (KNOVEL S/A, 1976).

A aceleração a que nesse caso é desaceleração tem que ser dada em função de g, logo temos que $1m/s^2$ é igual a $0,1g$ (LIMPert, 1999). W é o peso suportado pelo eixo, que será diferente para os eixos dianteiro e traseiro.

A potência máxima produzida durante a frenagem é igual a

$$q_0 = 2xq_0 \quad (11)$$

5 | RESULTADOS

5.1 Dimensionamento térmico disco dianteiro

O cálculo da potência de frenagem é dado pela eq. (10).

$$q_0 = \frac{1,05x(1 - 0,12)x22,22x2,1x1452x3600}{2 \cdot (778)} = 144842 \frac{btu}{h} \text{ ou } 42438,7W$$

Com o cálculo da potência de frenagem, calcula-se a potência máxima de frenagem através da eq. (11).

$$q_0 = 84877,4 W$$

5.2 Dimensionamento térmico disco traseiro

O cálculo da potência de frenagem é dado pela eq. (10).

$$q_0 = \frac{1,05x(1 - 0,12)x22,22x2,1x363x3600}{2 \cdot (778)} = 36210,5 \frac{btu}{h} \text{ ou } 10609,7W$$

Com o cálculo da potência de frenagem, calcula-se a potência máxima de frenagem através da eq. (11).

$$q_0 = 21219,4 W$$

5.3 Simulação térmica disco dianteiro

Na análise térmica do disco considerou-se a dissipação desse calor por convecção e radiação, sendo a principal variável da convecção o coeficiente de transferência de calor por convecção, que depende da velocidade do ar, da sua direção, da temperatura do corpo e da geometria do disco, podendo ser diferente para pontos distintos da mesma superfície, logo a definição desse coeficiente se torna difícil já que as características ao qual depende se alteram constantemente.

Para a simulação foi utilizado três valores de coeficientes que variam no tempo em que ocorre a frenagem, sendo o primeiro para convecção forçada e os dois últimos para convecção natural, respectivamente 35, 25 e $17 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$. A emissividade é o parâmetro mais importante da radiação para simulação e foi considerado a emissividade do aço 0,66.

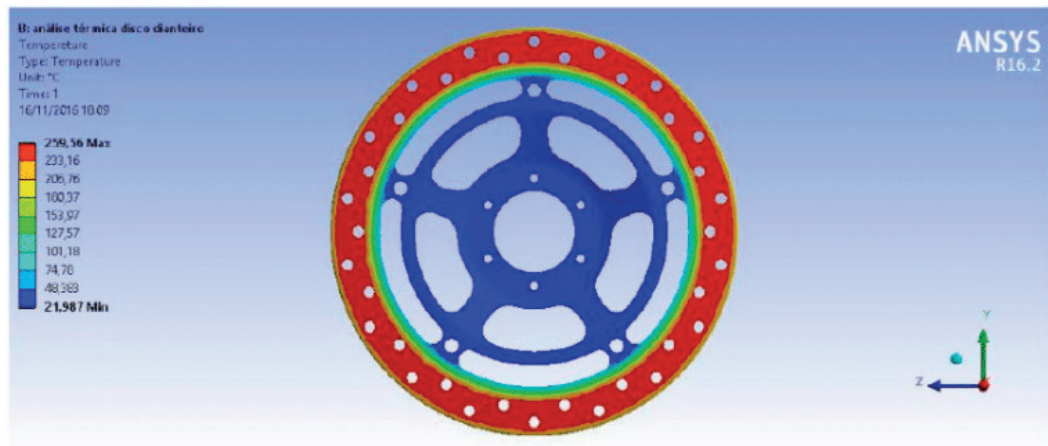


Figura 2. Análise térmica do disco dianteiro.

A partir da análise térmica constatou-se que a temperatura máxima que o disco irá atingir é de 259,56°C, na região em que a pastilha está em contato com o disco.

5.4 Simulação térmica disco dianteiro

A simulação térmica do disco traseira seguiu os mesmos parâmetros da simulação do disco dianteiro.

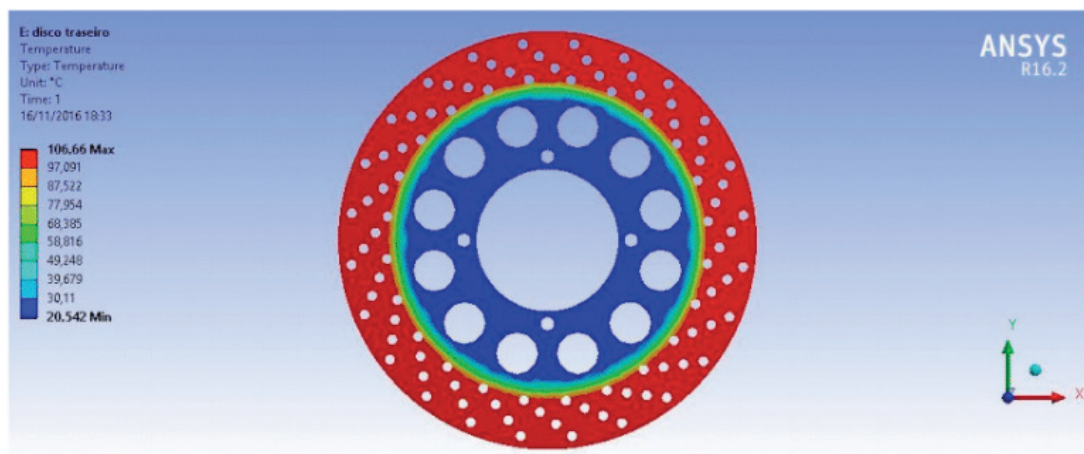


Figura 3. Análise térmico do disco traseiro.

A partir da análise térmica constatou-se que a temperatura máxima que o disco irá atingir é de 106,66°C, na região em que a pastilha está em contato com o disco.

6 | CONCLUSÃO

As análises feitas no software ANSYS serviram como auxílio na viabilidade da construção dos discos, pois permite a previsão de falhas dos mesmos, reduzindo também os custos, já que a simulação é bem mais barata que o desenvolvimento e construção de protótipos.

A análise térmica mostrou que o disco dianteiro irá atingir uma temperatura máxima de 259,56°C, uma boa temperatura, já que o aço começa a ter variações consideráveis em sua resistência a partir de 400°C, logo o disco não sofrerá os possíveis problemas ocasionados por um superaquecimento.

A análise térmica do disco traseiro mostrou uma temperatura máxima de 106,66°C, mostrando que o disco de traseiro não sofrerá problemas de superaquecimento.

Por fim, os resultados indicam que os discos projetados estão aptos para serem utilizados na competição sem que ocorram falhas térmicas nos discos.

REFERÊNCIAS

GONÇALVES, J. **Otimização de parâmetros de materiais de atrito de sistemas de freio usando algoritmos genéticos**. 2004. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis 2004.

KNOVEL S/A. Engineering Design Handbook. **Analysis and Design of Automotive Brake Systems**, USA, 1976.

KRUZE, G. A. S., 2009, “**Avaliação do Coeficiente de Atrito em um Dinamômetro em Escala Reduzida**”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, Brasil.

LIMPERT. R. **Brake Design and Safety**, 2ªed., USA, 1999.

ROSA, da E.; LEAL, L. da C. M.; NICOLAZZI, L. C. **Uma introdução à modelagem quase estática de veículos automotores de rodas** (2008). Disponível em: < [http://www. grante.ufsc.br](http://www.grante.ufsc.br)>. Acesso em: novembro de 2018.

DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA DUREZA E DA MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 5160 NA CONDIÇÃO PADRÃO E ESFEROIDIZADO

Anelise Pereira da Silva

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Suelen de Fátima Felisberto

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Amir Rivaroli Junior

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Cristina de Carvalho Ares Elisei

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Jorge Luiz Rosa

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Sérgio Roberto Montoro

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

(Este artigo se encontra nos Anais do XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica - Universidade do Vale do Paraíba – 2018)

RESUMO: O aço AISI 5160 é uma liga de aço com teor de carbono de aproximadamente 0,60 %, o elemento de liga principal é cromo, que ajuda a garantir resistência a corrosão. É um aço que apresenta média temperabilidade e boa tenacidade. Para a realização deste trabalho foram cortadas dezessete amostras de uma

barra de aço 5160 com diâmetro de 22,5 mm. Foram realizados tratamentos em temperaturas intercríticas e subcríticas, variando-se os tempos de tratamento em 12, 24 e 36 horas. As amostras tratadas e não tratadas passaram pelos procedimentos de metalografia para determinação de micrografia e para realização dos ensaios de microdureza. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do tratamento térmico de esferoidização na dureza do aço AISI 5160. O tratamento de esferoidização confere a diminuição da dureza. Com os resultados obtidos pode-se analisar diferentes tipos de microestruturas de um mesmo aço, com valores de durezas variados. Constatou-se que as amostras tratadas a partir de 700°C apresentaram alteração da microestrutura de lamelas para esferoiditas, de onde foram obtidos os menores valores de dureza.

PALAVRAS-CHAVE: Aço AISI 5160, análise microestrutural, dureza, tratamento térmico de esferoidização.

1 | INTRODUÇÃO

O uso de tratamento térmico em metais está associado a mudança da microestrutura e, dessa forma, relacionado com suas propriedades mecânicas finais.

A microestrutura de um metal traz características das propriedades físicas, de fato, os microconstituintes de um metal podem ser alterados de várias formas, como por exemplo, por meio da realização de tratamento térmico. Isso é umas das primeiras coisas para se pensar na elaboração de uma peça metálica, além da sua aplicação. O aço, por exemplo, como qualquer outro metal, passa por vários processos térmicos até ficar pronto para sua comercialização. Suas aplicações podem ser em diversas áreas, como nas indústrias automobilísticas, naval, construção civil entre outros. O estudo referente a melhora de suas propriedades também está associado, além se sua composição química, mas também a sua microestrutura. Suas condições de fabricações e processamento, aplicação e condição de uso, são as primeiras coisas a se pensar na elaboração de um projeto.

Especificamente o recozimento, que é um tipo de tratamento térmico que pode alterar ou rearranjar a microestrutura do aço, é um dos tratamentos térmicos mais utilizados para diminuição da dureza. Um dos tipos de tratamento de recozimento é a esferoidização, que é aplicado em aços com médio ou alto teor de carbono para diminuição da dureza e aumento da ductilidade. Os meios para conseguir esses glóbulos esféricos de cementita, podem ser diversos. Um desses métodos trata-se da aplicação de um longo tempo dentro forno que, atualmente, ainda é o mais utilizado pelas indústrias. Pelo seu tipo de uso, neste trabalho o aço AISI 5160 foi submetido ao tratamento térmico de esferoidização com processo de aplicação de maiores tempos de exposição em distintas temperaturas, para alcançar as esferoidizações subcrítica e intercrítica.

2 | METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado tendo como base o projeto experimental realizado por Peruch, (2009). A amostra de aço AISI 5160 foi cedida gentilmente pelo professor Amir Rivaroli e apresentava formato cilíndrico com 22,5 mm de diâmetro.

As análises de micrografia foram realizadas no Laboratório de Metalografia da FATEC de Pindamonhangaba. Foram cortadas dezessete amostras cilíndricas para serem tratadas sendo que uma amostra foi separada, na condição sem tratamento térmico. As demais amostras passaram pelo tratamento térmico de normalização, na temperatura de 860°C, com tempo de encharque de 1 hora por polegada. Em seguida, foram resfriadas ao ar até temperatura ambiente. Foram separadas duas amostras normalizadas para análise de micrografia e caracterização mecânica. As demais passaram pelo tratamento térmico de esferoidização. Ao término, foram separadas duas amostras para cada tratamento térmico.

Os tratamentos foram realizados em temperaturas subcrítica e intercrítica. A Tabela 1 apresenta as condições dos tratamentos térmicos que foram aplicadas em cada grupo de amostras.

Amostra	Condição	Temperaturas	Tempo	Resfriamento
Padrão	Comercial	-	-	-
1 e 2	Normalizado	860°C	12'	Ao ar
3 e 4	Recozido	610°C	24 h	Ao ar
5 e 6	Recozido	640°C	24 h	Ao ar
7 e 8	Recozido	670°C	24 h	Ao ar
9 e 10	Recozido	700°C	24 h	Ao ar
11 e 12	Recozido	730°C	24 h	Ao ar
13 e 14	Recozido	700°C	12 h	Ao ar
15 e 16	Recozido	700°C	36 h	Ao ar

Tabela 1 - Métodos para identificação das amostras.

Fonte: Os Autores.

Após a realização dos tratamentos térmicos, realizou-se o corte em uma cortadeira metalográfica. Em seguida, todas as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas, seguindo-se metodologia adequada para a posterior revelação metalográfica.

O ataque químico corrosivo de revelação microestrutural foi efetuado com reagente Nital 2%. O ataque químico variou de 18 a 20 segundos, e foi realizado por imersão efetuando a interrupção com água e álcool etílico absoluto PA. Vale ressaltar que as amostras foram analisadas somente na região central por conta de risco da ocorrência de descarbonetação.

Em seguida foi realizada análise da morfologia, utilizando-se um microscópio ótico OLYMPUS BX51M, com objetivas de 5, 10, 20 e 100 e ampliação de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x. Além do microscópio ótico, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, por se tratar de uma técnica de análise para melhor visualização das microestruturas. Foram realizados aumentos de 100x, 500x, 1500x e 3000x.

Depois foram realizadas as análises de microdureza Vickers. A carga utilizada no ensaio foi 0,5 kgf, com 5 pontos em cada amostra.

Por fim, foram efetuadas as análises para a determinação da dureza hard Rockwell (Escala A), objetivando a comparação em relação a peça bruta, a normalizada e as outras esferoidizados. Foram realizados 5 pontos em cada amostra, onde foi utilizada uma carga de 60 kg (escala HRA) com um penetrador de cone de diamante de 120°.

Todas as caracterizações descritas anteriormente foram realizadas nas dependências do Laboratório de Metalografia da Fatec Pindamonhangaba.

3 | RESULTADOS

Na Figura 1 tem-se o aço AISI 5160 nas condições iniciais (amostra sem tratamento) (a) e a amostra que foi normalizada a 860°C (b). Pode-se observar uma

microestrutura com as lamelas de perlita (lamelas de ferrita mais claras e lamelas de cementita mais escuras) intercalando as lamelas, com 70,56 % de perlita na amostra sem tratamento. Não foi possível identificar os outros possíveis elementos, por se tratar de um aço com elementos de liga além do ferro e carbono.

O ataque com nital 2% não permitiu a identificação das fases formadas com os elementos de liga, ou seja, as regiões mais claras não identificadas dentro do grão.



Figura 1 - Amostra em Condição Padrão, Ampliação de 1000x (A) e Amostra Normalizada, Ampliação de 1000x (B).

Fonte: Os Autores.

A Figura 2 apresenta as imagens obtidas pelo o microscópio eletrônico de varredura, das amostras sem tratamentos (condição padrão), com a ampliação de 1500 vezes (a) e 3000 vezes (b). As duas ampliações evidenciam as microestruturas, mostrando as lamelas de perlita que foram formadas dentro do grão.

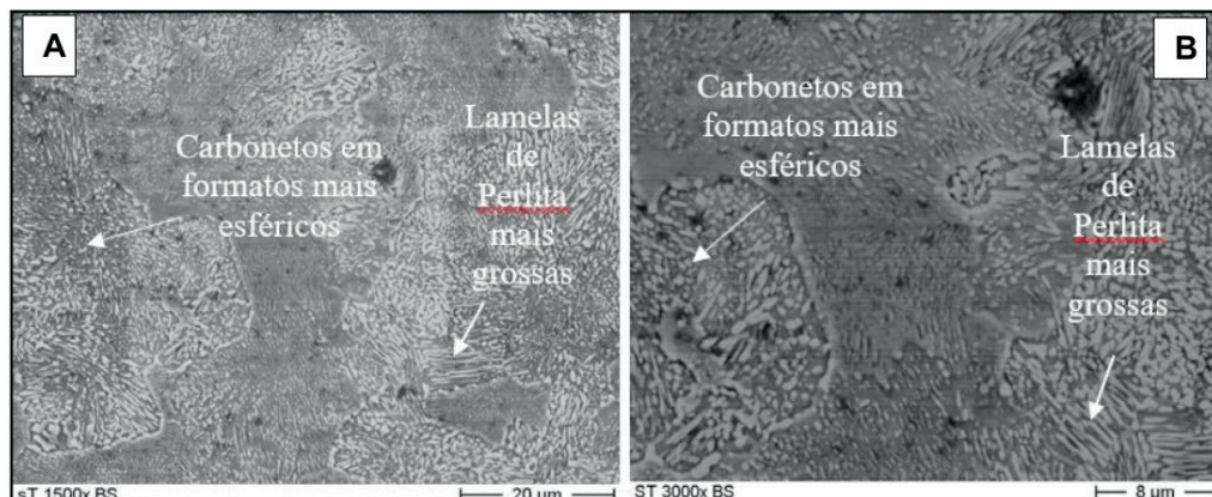


Figura 2 - Amostras sem tratamento térmico analisa pelo MEV. Amostra sem tratamento, aumento de 1500x (A) e amostra sem tratamento, aumento de 3000x (B).

Fonte: Os Autores.

A Figura 3 apresenta as microestruturas da amostra normalizada. Notou-se que

as lamelas de perlita finas ficaram mais evidenciadas, quando comparadas com a análise da microscopia óptica. Nesse trabalho não foi possível realizar a composição química das fases contidas dentro do grão e, com isso, a devida identificação das regiões mais claras das imagens obtidas.

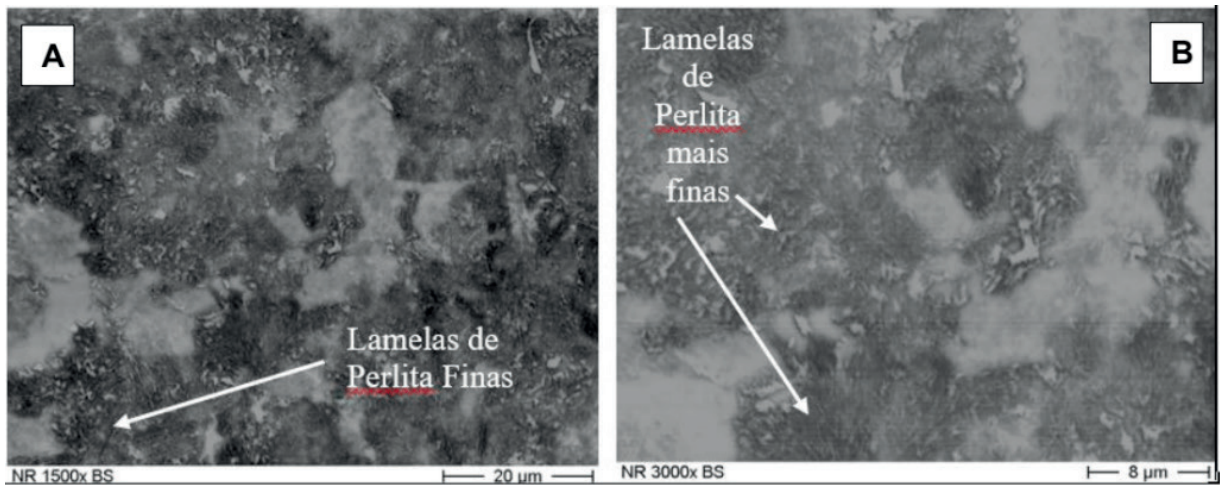


Figura 3 - Amostras normalizadas analisada pelo MEV. Amostra normalizada, aumento de 1500 x (A) e Amostra normalizada, aumento de 3000x (B).

Fonte: Os Autores.

Na Figura 4 tem-se a amostra normalizada após o tratamento de esferoidização na temperatura de 730°C por um período de 24 horas. Pode-se observar alguns pontos no contorno de grão, que já foram identificados nas imagens de microscopia óptica. Consultando-se a literatura, conclui-se que são carbonetos dissolvidos. Pelas análises de MEV, pode-se constatar que se tratam de carbonetos dissolvidos dentro do grão na matriz ferrítica e precipitados no contorno de grão.

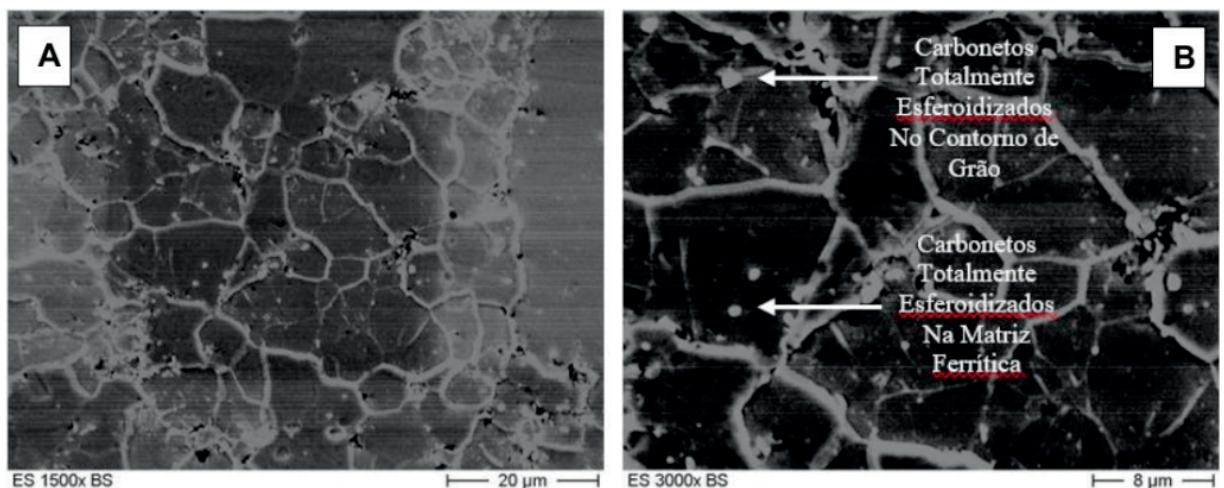


Figura 4 - Amostras de 730°C/24h analisada pelo MEV. Amostra esferoidizada 730°C/24 horas, Aumento de 1500 x (A) e Amostra esferoidizada 730°C/24 horas, aumento de 3000 x (B).

Fonte: Os Autores.

4 | DISCUSSÃO

Nas análises de microdureza, foram medidos cinco pontos em cada amostra, com carga de 0,5 kgf.

As medidas foram realizadas de uma borda até a outra, no sentido do diâmetro de cada amostra. Como pode-se observar, os menores valores foram encontrados nas amostras esferoidizadas na temperatura de 730°C por 24 horas. Todavia, na amostra normalizada em condição padrão, foram encontrados os maiores valores de dureza.

Os valores encontrados são pertinentes pelas diferenças de microestruturas pois, segundo a literatura, esperava-se que quanto mais esferoidizados os carbonetos, menores seriam os valores de dureza.

A perlita mais fina na amostra normalizada foi um fator para um aumento da dureza, em relação a perlita mais grossa. De acordo com Callister (2016), a perlita fina significa camadas de fases mais juntas, dando uma maior aderência nos contornos de grão. Dessa forma, a cementita serviria como um reforço para a ferrita. Essas evidências podem ser constatadas, analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.

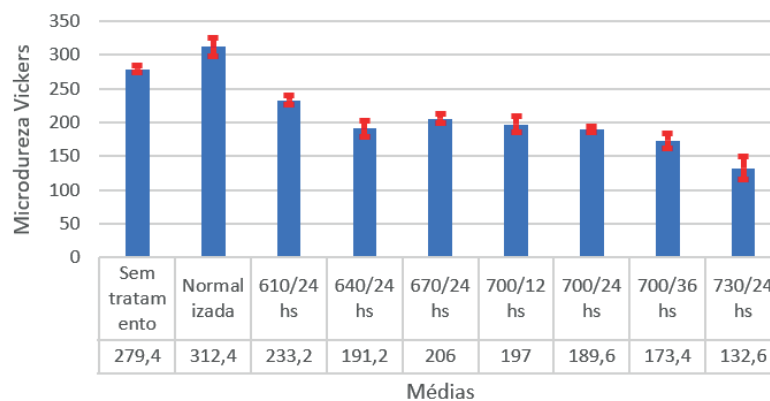


Figura 5 - Ensaio de Microdureza Vickers.

Fonte: Os Autores.

Para as análises de dureza foram realizadas cinco leituras na direção do diâmetro da barra de aço. A Figura 6 apresenta as médias dos valores de dureza que foram encontradas.

Como pode-se verificar, o maior valor de dureza foi o da amostra normalizada, como já observado anteriormente na microdureza Vickers, seguida da amostra na condição padrão. Foi observado que a dureza diminuiu de acordo com os tratamentos térmicos de esferoidização, com exceção das amostras de 610/24h, 640/24 h e 670/24 h, que apresentaram durezas parecidas, uma vez que, em HV em HR tem-se os mesmos valores, devido à pouca alteração da microestrutura promovida pelos tratamentos.

Em seguida, as durezas diminuíram com maior tempo e temperatura de esferoidização. Foi observado que, a partir da amostra de 700°C/12h, ocorreu uma

diminuição dos valores de dureza até a amostra de 730°C/24h, com valores bem semelhantes.

A redução da dureza está relacionada com as diferenças de microestruturas que, inicialmente, se apresentam com uma estrutura de lamelas de ferrita e perlita de maior energia e com o crescimento dos carbonetos globulares, juntamente com a ferrita de baixa energia, que fez com que aumentasse o caminho livre médio para as deslocações, promovendo dessa forma a redução da dureza.

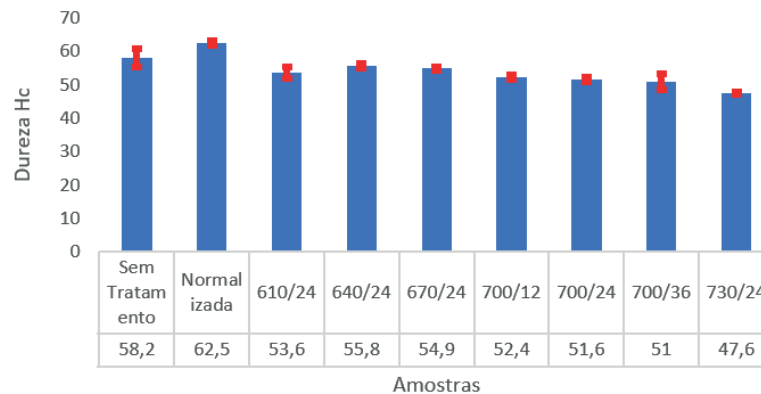


Figura 6 - Ensaio de Dureza.

Fonte: Os Autores.

5 | CONCLUSÃO

Pela análise de microscopia óptica, na amostra de 610°C/24h, ocorreu mudanças nas lamelas de cementita, mas com porcentagens bem menores de cementitas em glóbulos esféricos. As amostras que apresentaram fases esferoidizadas contendo somente esferoiditas foram as amostras de 700°C/ 24h, 700°C/36 h e de 730°C/24h.

Análise realizada pelo MEV, nas três amostras estudadas, foi observado uma notável diferença da microestrutura da amostra sem tratamento, quando comparada com a amostra normalizada, com alterações na perlita, uma grossa e outra fina, respectivamente.

No ensaio de dureza, os maiores valores foram encontrados na amostra normalizada, seguido pela amostra na condição prévia (sem tratamento). Das amostras esferoidizadas, iniciou-se a diminuição dos valores de dureza nas amostras de 700°C/12h, 700°C/24h, 700°C/36h e 730°C/24h, como já era esperado, pois, quanto mais esferoiditas, menor a dureza, evidenciando dessa forma, a eficiência dos tratamentos térmicos que foram estudados para a geração de microestrutura de esferoiditas. A partir da amostra de 700°C/12h ocorreu a redução dos valores de durezas. Entretanto, o menor de dureza foi encontrado na amostra de 730°C/24h, com 100% de esferoiditas.

Por fim, concluiu-se com a realização do presente trabalho que a temperatura de 700°C foi a temperatura ideal para a esferoidização do aço AISI 5160.

REFERÊNCIAS

CALLISTER JUNIOR, William D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**. 9ª ed. Rio de Janeiro: Ltc; 2016. P.325-366.

DINI, George Henrique. **Estudo de Diferentes Ciclos de Tratamento Térmico de Esferoidização para Aços da Família AISI 51xx**. Mestrado. Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita. Guaratinguetá, 2017.

PERUCH, Fábio. **Influência do Ciclo de Recozimento para Esferoidização nas Propriedades mecânicas do Aço ABNT 5160**. Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

SOCHIO, Jarder André Dal. **Influência do Tratamento Térmico de Esferoidização sobre as Propriedades Mecânicas do Aço AISI 5140**. Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

INOVAÇÕES EM BROCA: UTILIZAÇÃO DE JATO DE ÁGUA COM ALTO CONTEÚDO ENERGÉTICO E ALARGADORES MECÂNICOS COMO PRINCÍPIO DE ESCAVAÇÃO

Rafael Pacheco dos Santos

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Lidiani Cristina Pierri

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Jair José dos Passos Junior

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Anderson Moacir Pains

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Marcos Aurélio Marques Noronha

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC

RESUMO: A indústria do petróleo envolve milhões de dólares na perfuração de um poço de petróleo e a busca por redução de custo é incessante. Uma das alternativas mais investigadas é a redução do tempo de perfuração através da melhora nos índices de taxa de perfuração. Nesse contexto inovações no setor de brocas de perfuração são muito bem vindas. Uma inovação radical, que já é analisada desde a década de 1970, é a utilização do jato d'água de alto conteúdo energético juntamente com partículas abrasivas no processo de escavação. Isso já é implementado atualmente na grande maioria das operações, mas sempre com o jato

atuando como papel secundário. Utilizando a metodologia de desenvolvimento de projeto PRODIP, desenvolvida pela Universidade Federal de Santa Catarina, é proposto um conceito de broca que utiliza o jato como princípio fundamental e alargadores mecânicos para a definição final do diâmetro do poço. A ideia é fragilizar o terreno através da execução do pré-furo e permitir que os alargadores mecânicos escavem apenas as bordas, reduzindo significativamente o desgaste mecânico. Esse processo é então repetido mais uma vez e o diâmetro final é atingido. O desenvolvimento de maneira sistemática de um conceito baseado em inovações radiais, balizado por requisitos de projeto que valorizam maior eficiência e um ciclo operacional diferenciado que permite a redução do consumo de insumos e peças além da redução de tamanho e peso agrega à engenharia e indústria de petróleo. Apesar de não completamente dimensionado, esse conceito mostrou-se simples e factível de ser testado.

PALAVRAS-CHAVE: Broca, Corte por jato d'água, Alargadores

ABSTRACT: The Oil and Gas industry spends millions of dollars in an oil well drilling and the reduction cost is an incessant search. One of alternative more investigated is the reduction of the drilling time through better rate of penetration

(ROP) indexes. In this context innovations are welcomes. One radical innovation, analyzed since 1970, is the utilization of high power abrasive water jets (HPAWJ) in excavation process. It is already utilized in majority of operation but always as an auxiliary excavation technology. Utilizing the development method PRODIP, developed by Santa Catarina Federal University, is proposed a drill bit concept which make use of HPAWJ as main excavation principle and reamers for diameter increase. The idea is make weaker the excavation material through an initial hole executed by HPAWJ technology and finish the process with reamers performance, reducing, by the way, the wearing of mechanical tool. The systematic development of drill bit concept utilizing radical innovations is an important contribution for academic and oil and gas industry. Despite of completely design, the concept proved be simple and capable to be test it.

KEYWORDS: Drill bit, High Power Abrasive Water Jet Cutting, reamers

1 | INTRODUÇÃO

A busca por melhores desempenhos e menores custos é incessante na indústria do petróleo. Quando o assunto é execução de poços, esse desejo transformasse em pressão por perfurar cada vez mais rápido. Isso devesse ao fato de que parte significativa do tempo de uma sonda é gasto com operações de perfuração.

Um estudo realizado pelo renomado Instituto de Tecnologia de Massachusetts (Massachusetts Institute Technology - MIT) em parceria com o Instituto de tecnologia de Gás (Gas Technology Institute – GTI) dos Estados Unidos mostrou que mais do que um terço do tempo gasto em campo é utilizado em atividades de perfuração. Isso se torna ainda mais significativo em poços ultra-profundos cujo tempo supera os 50% do total em campo (Andersen, 1990). Logo a redução do tempo de perfuração significa redução no tempo de sonda e por conseqüência redução nos custos totais. Essa lógica movimenta tanto indústria quanto academia na busca por melhores índices de taxa de penetração (Rate of Penetration – ROP), principal indicador da eficiência do processo de perfuração.

Segundo Cohen (2005), apesar das diversas abordagens consideradas para melhora do ROP, a grande maioria foi julgada inviável. Geralmente os modestos incrementos de desempenho são ofuscados por incrementos mais significativos no tempo de manutenção. Uma exceção foi a utilização de jatos d’água de alta pressão na interface de escavação. Atualmente essa prática é corriqueira e tem como objetivo reduzir a temperatura além de lubrificar e remover os detritos da frente de escavação.

Já a tecnologia de “Perfuração por Jato d’água” (em inglês *Jet Kerf Drilling* – JKF) tem uma abordagem diferente. Ela tem como objetivo a redução da resistência do material escavado pela transferência de energia através do jato, fragilizando, dessa forma, a frente de perfuração e permitindo que sistemas mecânicos (especialmente projetados) executem a função de escavação com maior velocidade e com menor desgaste.

Segundo Cohen (2005) a Perfuração por jato d'água teve e continua tendo potencial para compor, juntamente com outras tecnologias de contato mecânico, uma broca cuja taxa de penetração apresente significativos incrementos. Esse fato estimula desde a década de 50 do século passado diversas investigações.

A primeira abordagem foi conduzida por engenheiros soviéticos que mostraram a eficiência do jato d'água em auxiliar o corte de rochas por *bits* mecânicos, culminando na comprovação da aplicabilidade da tecnologia no auxílio do processo de escavação em escarificadoras comerciais.

O uso do jato d'água na indústria do petróleo teve desenvolvimento paralelo. O trabalho de Maurer et al. (1973) foi um marco para esse desenvolvimento. Ele propôs um conceito de broca que faz uso de jatos d'água e *bits* mecânicos na região de contato entre broca e rocha. A ideia é criar ranhuras no material escavado pela ação de diversos bicos de jato d'água. Essas ranhuras, por sua vez, são esmagadas e arrancadas pela ação dos bits posicionados na face inferior da broca. Como os bits mecânicos encontram o material previamente fragilizado pela ação do jato d'água, o desgaste mecânico é significativamente menor. Essa proposta é ilustrada na figura 01.

Segundo Cohen (2005), nas décadas de 60 e 70 as empresas Exxon, Shell e Gulf realizaram um enorme levantamento experimental que mostrou que jatos d'água a pressão de 10.000 a 15.000 psi podem aumentar a taxa de penetração de duas ou quatro vezes. A Exxon, mais especificamente, conduziu testes em campo que comparou a taxa de penetração de brocas cônicas móveis, brocas fixas e uma broca que continha apenas bicos de jato d'água como tecnologia de perfuração. Os resultados mostraram que o desempenho do conceito com jato d'água foi superior. Em um dos testes realizado em um poço no leste do Texas, uma broca composta de apenas de bicos de jato d'água perfurou de 2.400 até 6.000 metros em apenas 24 horas enquanto a sua similar de contato mecânico precisou de 67 horas. Na década de 80 e 90 o destaque foi para a empresa FlowDrill que desenvolveu um sistema com *drill pipes* concêntricos para bombeamento de fluidos a ultra pressão (Maurer, 1986).

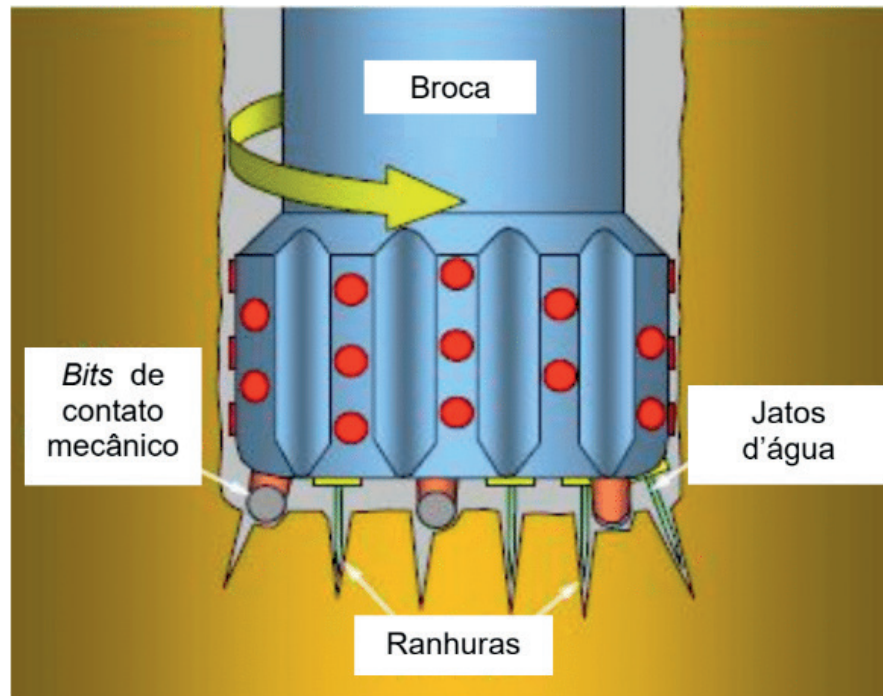


Figura 01 - Conceito proposto em Maurer

Fonte: Adaptado de Maurer et al. (1973)

Extensivos vazamentos e o alto consumo energético registrado nos testes em campo impediram a continuidade no processo de desenvolvimento da tecnologia. Atualmente esses problemas são minimizados por uma nova geração de bombas (mais eficientes) e o desenvolvimento de tubos contínuos (*coiled tubing* - CT).

O presente trabalho visa propor um novo conceito de broca que utiliza jato d'água e abrasivo injetado que, com alta pressão e vazão, fragiliza a interface de perfuração que posteriormente será escavada por dois estágios de alargadores mecânicos. Baseado no trabalho apresentado por Lu et al. (2013), o conceito encontra-se no processo de detalhamento e análise numérica.

2 | METODOLOGIA

Atualmente reconhece-se que as decisões tomadas no início do processo de desenvolvimento do produto têm papel fundamental na manufatura, qualidade e custos finais do produto. Segundo Back et al. (2008) as influências negativas da definição incorreta dos requisitos sobre o processo de decisão e a definição inadequada da função de projeto sobre a funcionalidade exemplificam a importância de um processo de desenvolvimento que minimize decisões empíricas ou por tentativa e erro.

Com esse objetivo vários métodos foram propostos para diversos setores industriais e tipos de desenvolvimento. Dentre eles destaca-se o modelo proposto por Romano (2003) e revisado por Leonel (2006) que sistematiza as pesquisas realizadas pelo Núcleo de Desenvolvimento Integrado de Produtos (NEDIP) da UFSC denominado PRODIP (Processo de desenvolvimento integrado de produtos). Esse

modelo, como mostra a figura 02, é dividido em oito etapas distribuídas em três macrofases: Planejamento, Projetação e Implementação.

Enquanto a macrofase de Planejamento preocupa-se com os processos de planejamento do projeto, que considera as ações para a elaboração do plano de projeto, visando orientar o desenvolvimento do produto e suas demais fases. A macrofase de Projetação envolve os processos para elaboração do projeto do produto, ou seja, a transformação das informações de necessidades em informações técnicas detalhadas da solução proposta. Esta macrofase é composta pelas etapas de projeto informacional, conceitual, preliminar e detalhado. (Back et al., 2008).

Como ilustra a figura 01 o objetivo do desenvolvimento proposto é apenas definir novos conceitos, as etapas de projeto preliminar e detalhado da macrofase de Projetação e todas da macrofase de Implantação e Planejamento de projeto não fazem parte do escopo do trabalho. Os métodos e ferramentas utilizados para as etapas do projeto informacional e conceitual do desenvolvimento do projeto juntamente com seus respectivos propósitos são mostrados na tabela 01.

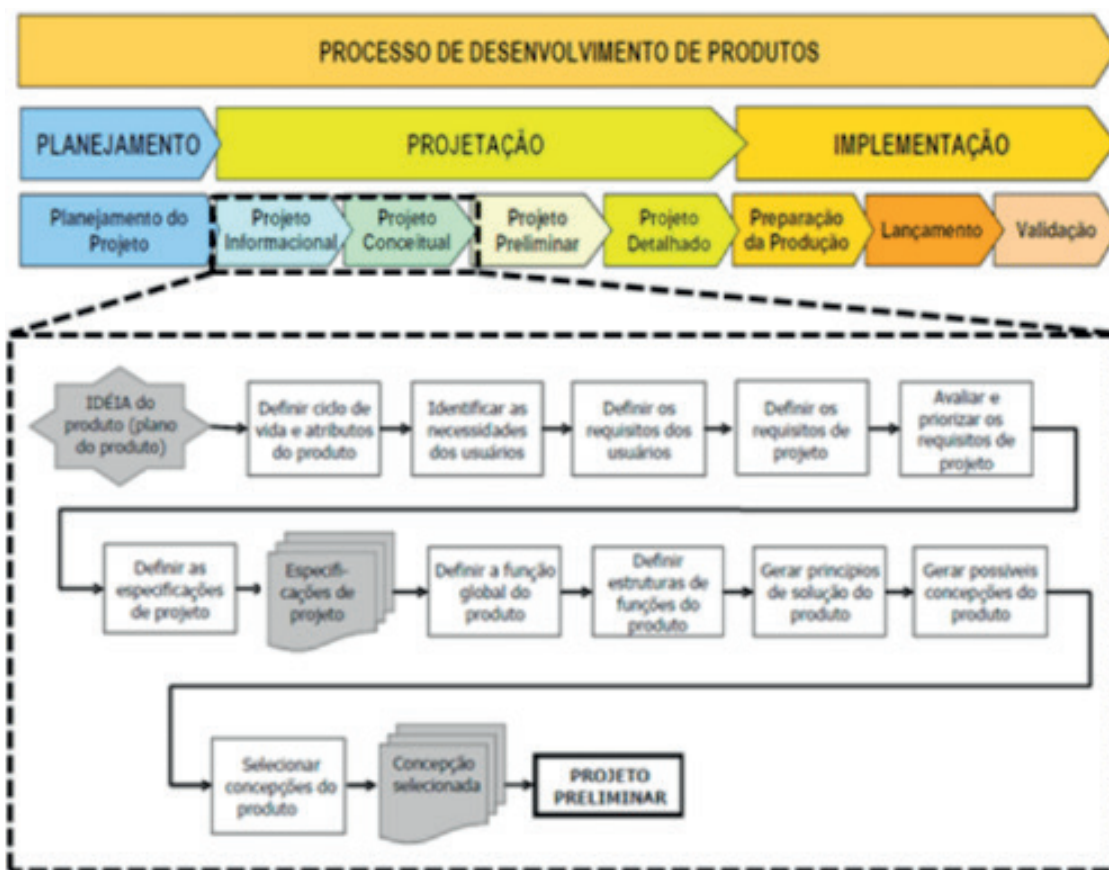


Figura 2 - Etapas do desenvolvimento adotadas

Macrofase	Etapas	Métodos	Resultado da etapa
Projeto informacional	Ciclo de vida e atributos do produto	Reunião de projeto e brainstorming	Definição do ciclo de vida e principais atributos
	Identificar as necessidades dos usuários	Reuniões de projeto, brainstorming e revisão de material publicado	Identificação dos principais usuários e definição das suas necessidades
	Definir os requisitos dos usuários	Classificação apresentada em (Back, 2008)	Requisitos de usuário
	Definir os requisitos de projeto	Reunião de projeto e brainstorming	Requisitos de projeto e obrigatoriedade
	Avaliar e priorizar os requisitos de projeto	Casa da qualidade do método QFD (<i>Quality Function Deployment</i>)	Ponderação dos requisitos de projeto
	Definir as especificações de projeto	Reunião de projeto	Especificações de projeto
Projeto conceitual	Definir a função global do produto	Síntese funcional	Estabelecer função global de projeto identificando entradas e saídas
	Definir a estrutura de subfunções de produto	Síntese funcional	Estabelecer estrutura de subfunções e suas relações com as grandezas de entrada
	Gerar princípios de solução do produto	Métodos gerais de criatividade (<i>brainstorming</i> , pesquisa de patentes, etc...)	Soluções para as diversas subfunções
	Gerar possíveis concepções do produto	Combinação das soluções através da Matriz morfológica	Definição das possíveis concepções
	Selecionar concepções do produto	Exame “Passa ou Não Passa” e função mérito	Classificação das concepções quanto a adequabilidade à função de projeto

Tabela 1 - Métodos e ferramentas utilizadas no desenvolvimento do projeto

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

As tecnologias atuais de brocas exigem que a tensão máxima de compressão ou a tensão máxima de cisalhamento sejam superadas para que a rocha seja desagregada. Tal fato produz um desgaste excessivo nos componentes em contato com a rocha além de exigir um alto torque na coluna de perfuração. Uma abordagem que permite a redução desses inconvenientes é a execução de um pré-furo seguido por um processo de alargamento mecânico, como mostra a figura 03.a.

A ideia é fragilizar o terreno através da execução do pré-furo e permitir que os alargadores mecânicos escavem apenas as bordas, reduzindo significativamente o desgaste mecânico. Esse processo é então repetido mais uma vez e o diâmetro final é atingido. O modelo tridimensional do conceito é mostrado na figura 03.b.

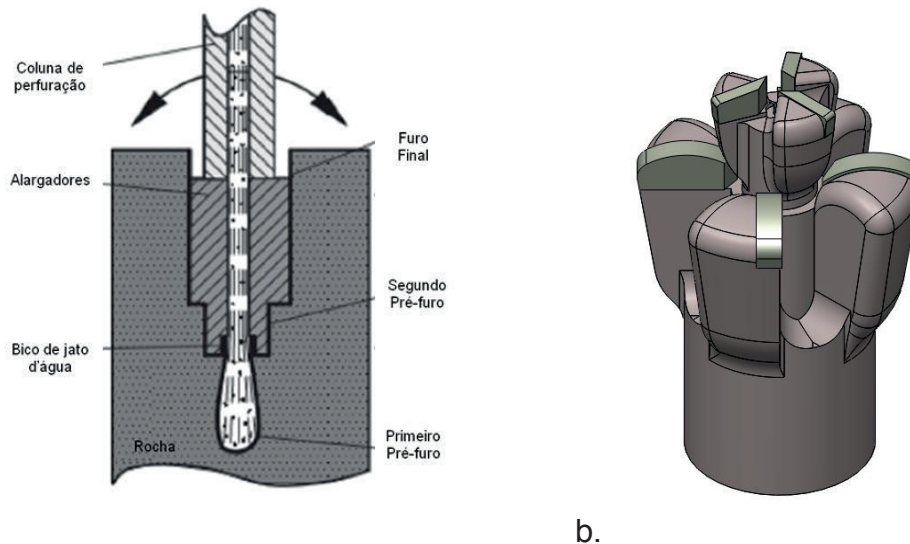


Figura 3 - Princípio de funcionamento do conceito

Ele é formado por dois estágios de alargadores, com três e quatro dentes respectivamente. Cada dente, por sua vez, possui uma pastilha de usinagem fabricada em carbeto de tungstênio com alto nível de resistência à abrasão. Enquanto os ângulos de ataque e saída são de 10 e 4 graus, os diâmetros do pré-furo e dos estágios são 1, 3 e 6 polegadas.

4 | CONCLUSÃO

Apesar de não dimensionado, o conceito baseado em inovações radicais e elaborado de uma maneira sistemática mostrou-se simples e factível de ser testado. Balizados por requisitos e especificações voltados para aprimoramento do desempenho da broca, o conceito renega algumas das principais características das brocas tradicionais e posiciona-se como conceito alternativo aos apresentados no âmbito da tecnologia de “perfuração por jato d’água.” O ciclo operacional adotado também é uma significativa contribuição do trabalho e pode ajudar em posteriores desenvolvimentos. Por fim, o conceito mostra-se racional e capaz de ser testado.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo suporte financeiro concedido pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) através do projeto N° 0112051100.

REFERÊNCIAS

ANDERSEN, E. Deep Drilling Basic Research – Final Report. Gas Research Institute Report GRI-90/02665.1, by Maurer Engineering Inc., 1990

BACK, N. et al. Projeto integrado de produtos: planejamento, concepção e modelagem. Barueri: Malone, 2008.

COHEN, John Hall et al. High-pressure jet kerf drilling shows significant potential to increase ROP. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2005.

LEONEL, C. E. L. Sistematização do processo de planejamento da inovação de produtos com enfoque em empresas de pequeno e médio porte. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. (Dissertação de Mestrado)

LU, Y. et al. Hard rock drilling technique with abrasive water jet assistance. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, n. 60, p. 47-56, 2013.

MAURER, W.C. et al. High-pressure drilling. *Journal of Petroleum Technology*, v. 25, n. 07, p. 851-859, 1973.

MAUER, W. C. et al. Laboratory Testing of High-Pressure, High-Speed PDC Bits. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1986.

ROMANO, L. N. **Modelo de referência para o processo de desenvolvimento de máquinas agrícolas**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. (Dissertação de Mestrado)

WILLSON, S.; FREDRICH, J. Geomechanics considerations for through and near-salt well design. SPE, Society of Petroleum Engineers, Texas, 2005.

ESTUDO DE UM CONTROLADOR DE UM BRAÇO ROBÓTICO COM DOIS GRAUS DE LIBERDADE COM BASE EM LMI

Márcio Roberto Covacic

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

Ruberlei Gaino

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

Cesar Capobianco

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

RESUMO: Neste trabalho, foi proposta uma metodologia de projeto e simulação de um controlador para o modelo de um braço robótico com dois graus de liberdade. O projeto consiste em obter uma lei de controle por realimentação de estados, pela resolução de Desigualdades Matriciais Lineares (em inglês, *Linear Matrix Inequalities*, LMIs), utilizando o Matlab. A estabilidade do sistema realimentado mostra a eficiência do método.

PALAVRAS-CHAVE: Realimentação de estados, Controle por LMIs, Braço robótico.

ABSTRACT: In this work, a methodology for the design and implementation of a robust controller for a robotic arm with two degrees of freedom

was proposed. The design method consists to obtain a state feedback control law, by solving Linear Matrix Inequalities (LMIs), using Matlab. The stability of the feedback system shows the efficiency of the method.

KEYWORDS: State feedback, LMI-based control, Robotic arm.

1 | INTRODUÇÃO

A automação robótica tornou-se uma realidade e milhões de braços robóticos foram construídos, realizando diferentes tipos de atividades, como: soldagem, pintura, carregamento e descarregamento de máquinas, montagem eletrônica. O uso de robôs proporcionou um aumento de produtividade e qualidade dos produtos. Hoje, muitos dos produtos que compramos foram manipulados ou feitos por um robô (CORKE, 2011).

Neste trabalho, foi utilizado o modelo de um braço robótico com dois graus de liberdade, representado pelo diagrama esquemático da Figura 1.

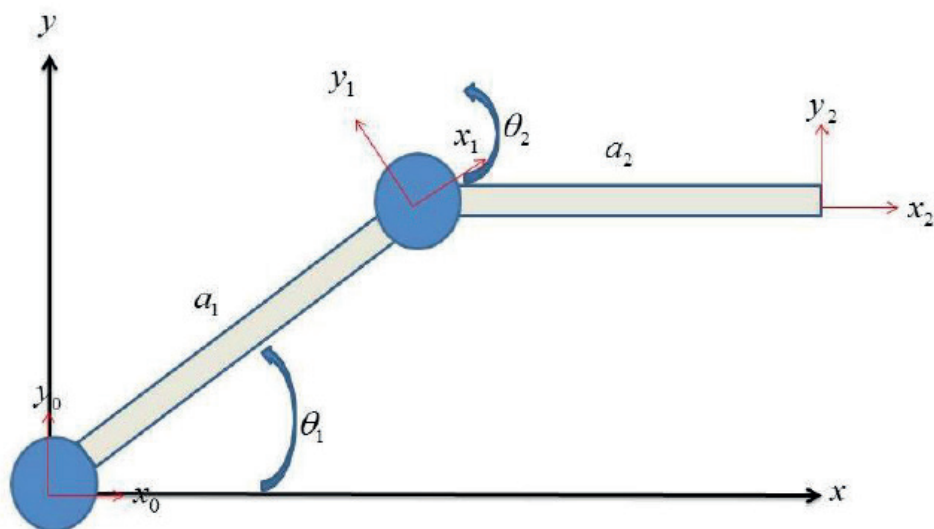


Figura 1 – Diagrama esquemático do braço robótico com dois graus de liberdade. (Fonte: (MARQUES, 2018))

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores das grandezas que foram utilizados na modelagem do braço robótico.

Junta	Ângulo da junta	Offset do Elo	Comprimento do Elo	Ângulo de Torção
1	θ_1	0	$a_1 = 0.3m$	0
2	θ_2	0	$a_2 = 0.21m$	0

Tabela 1: Parâmetros de Denavit Heartenberg do braço robótico. (Fonte: (MARQUES, 2018))

Parâmetro	Junta 1	Junta 2
Massa (kg)	1	1
Centro de Gravidade	[0.150 0]	[0.1050 0]
Tensor Inercial (kg.m ²)	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0075 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0075 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.003675 & 0 \\ 0 & 0 & 0.003675 \end{bmatrix}$
Relação de Transmissão	1:1	1:1

Tabela 2: Parâmetros dinâmicos do braço robótico. (Fonte: (MARQUES, 2018))

2 | CONTROLE COM DESIGUALDADES MATRICIAIS LINEARES

As variáveis de estados de um sistema dinâmico são aquelas que formam o menor número de variáveis que são capazes de descrever todo o comportamento de um sistema dinâmico (OGATA, 2011). Assim, um sistema linear invariante no tempo pode ser descrito por:

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t), \quad (1)$$

$$y(t) = Cx(t) + Du(t), \quad (2)$$

onde $x(t)$ representa o vetor com as variáveis de estado do sistema, $\dot{x}(t)$ a derivada de $x(t)$ no tempo, $y(t)$ a saída do sistema e $u(t)$ a entrada do sistema.

De acordo com a teoria de Lyapunov, um sistema é assintoticamente estável se existir uma função $V(x)$ tal que $V(x) > 0$ e $\dot{V}(x) < 0$ para todo x diferente de zero (SLOTINE; LI, 1991).

Para um sistema $\dot{x}(t) = Ax(t)$, dada uma candidata a função de Lyapunov quadrática $V(x) = x'Px$, sendo P uma matriz simétrica, os estados do sistema convergem para a origem $x=0$ se existir uma matriz simétrica definida positiva P tal que $A'P + PA < 0$, isto é, se P for positiva definida $Q = A'P + PA$ for negativa definida. Neste caso, o sistema é assintoticamente estável.

Com a base do teorema de Lyapunov e das equações de estados (1) e (2), pode-se estabilizar o sistema com a lei de controle:

$$u(t) = -Kx(t). \quad (3)$$

Substituindo (3) em (1), o sistema realimentado é descrito por:

$$\dot{x}(t) = Ax(t) - BKx(t) = (A - BK)x(t). \quad (4)$$

As LMIs que garantem a estabilidade assintótica do sistema (4) são:

$$P(A - BK) + (A - BK)'P < 0, \quad (5)$$

$$P > 0. \quad (6)$$

A expressão (5) equivale a:

$$PA - PBK + A'P - K'B'P < 0. \quad (7)$$

Multiplicando (7) e (6), à esquerda e à direita, por P^{-1} e definindo $X = P^{-1}$ e $G = KP^{-1} = KX$, o problema é descrito pelas LMIs:

$$AX - BG + XA' - G'B' < 0, \quad (8)$$

$$X > 0. \quad (9)$$

A partir da solução das LMIs (8) e (9), a lei de controle que estabiliza o sistema descrito por (1) e (2) é descrita por (3), com K dada por:

$$K = GX^{-1}. \quad (10)$$

3 | ESTUDO DA MODELAGEM DO SISTEMA

O manipulador de corpo rígido com n juntas pode ser descrito a partir de suas equações de dinâmica no formato clássico de Lagrange. A equação (11) descreve

o funcionamento de um manipulador de corpo rígido (BERGEMAN, SIQUEIRA E TERRA, 1999).

$$\tau = M(q)\ddot{q} + C(q, \dot{q})\dot{q} + G(q) + F(q, \dot{q}). \quad (11)$$

onde τ representa o vetor de torque, q representa o vetor das juntas, $M(q) \in \mathcal{R}^{n \times n}$ é uma matriz que apresenta os valores positivos de inércia, $C(q, \dot{q}) \in \mathcal{R}^{n \times n}$ é uma matriz que apresenta os termos de Coriolis e de força centrífuga, $G(q) \in \mathcal{R}^n$ é um vetor que contém os torques gravitacionais e $F(q, \dot{q}) \in \mathcal{R}^n$ é um vetor que contém os torques de fricção. Por conveniência, pode-se agrupar a matriz de Coriolis com a matriz dos torques gravitacionais e junto com a matriz de torques de fricção, como mostra a equação (12):

$$\tau = M(q)\ddot{q} + b(q, \dot{q}), \quad (12)$$

que é reescrita na forma:

$$\ddot{q} + M(q)^{-1}\tau + M(q)^{-1}b(q, \dot{q}) = 0. \quad (13)$$

Linearizando a equação (13) em torno do ponto de equilíbrio, o sistema, cuja entrada é o torque τ e cujas saídas são os estados x_1 e x_2 , é representado por (1) e (2), sendo:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & I \\ -M(q)^{-1}b(q, \dot{q}) & -M^{-1}b(q, \dot{q}) \end{bmatrix}, \quad (14)$$

$$B = \begin{bmatrix} 0 \\ M(q)^{-1} \end{bmatrix}, \quad (15)$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (16)$$

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Como visto em (MARQUES, 2018), as matrizes $M(q)$ e $b(q, \dot{q})$ são dadas por:

$$M(q) = \begin{bmatrix} \frac{26939}{200000} + \frac{63}{1000} \cos \theta_2 & \frac{2939}{200000} + \frac{63}{2000} \cos \theta_2 \\ \frac{2939}{200000} + \frac{63}{2000} \cos \theta_2 & \frac{2939}{200000} \end{bmatrix}, \quad (18)$$

$$b(q, \dot{q}) = \begin{bmatrix} \frac{63}{1000} \dot{\theta}_2 \sin \theta_2 & -\frac{63}{2000} \dot{\theta}_2 \sin \theta_2 \\ \frac{63}{1000} \dot{\theta}_1 \sin \theta_2 & 0 \end{bmatrix}, \quad (19)$$

sendo θ_1 e θ_2 os ângulos das juntas no ponto de operação.

4 | MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi:

- Software MATLAB/Simulink, versão 2012a;
- Robotics Toolbox para MATLAB.

Inicialmente, com o auxílio do Robotics Toolbox do Peter Corke (CORKE, 2011), foi criado um modelo matemático do braço robótico, a partir das funções apresentadas no Robotics Toolbox, e assim foi possível realizar simulações que comprovam o funcionamento do modelo do robô (MARQUES, 2018). O Apêndice A apresenta o programa em MATLAB utilizado para obter o modelo dinâmico inverso simbólico.

Em seguida, foi utilizado o modelo dinâmico inverso, para obter as equações de estado em um ponto de equilíbrio. Finalmente, com as equações de estados, a matriz K do controlador foi obtida de acordo com as LMIs (8) e (9) e a equação (10). O programa utilizado para obter o controlador é apresentado no Apêndice B.

5 | RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Com os dados apresentados nas Tabelas 1 e 2, de acordo com as equações (14) a (19), o modelo do braço robótico é descrito por (1) e (2), sendo:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2.2356 & 0.7375 & 2.2356 & 0.7375 \\ -12.0444 & -2.9731 & -12.0444 & -2.9731 \end{bmatrix}, \quad (20)$$

$$B = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 33.1091 & -83.2941 \\ -133.4790 & 403.8494 \end{bmatrix}, \quad (21)$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (22)$$

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Dadas as matrizes (20) a (23), a matriz K da lei de controle (3) foi obtida pela resolução das LMIs (8) e (9) e pela equação (10). A matriz encontrada é:

$$K = \begin{bmatrix} 891 & -4320 & 2673 & -12959 \\ 354 & -1428 & 1062 & -4283 \end{bmatrix}. \quad (24)$$

Com a lei de controle projetada, foi simulada a resposta do sistema a uma entrada degrau unitário. A Figura 2 mostra as tensões nas duas juntas do modelo do braço robótico.

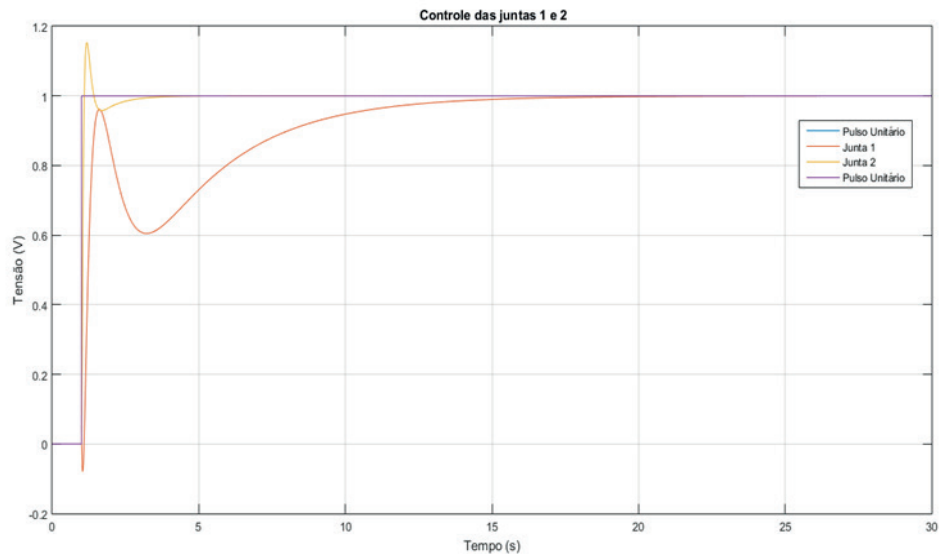


Figura 2 – Resposta das duas juntas à entrada degrau unitário. (Fonte: próprio autor)

Ao analisar a Figura 2, percebe-se que o sistema apresenta um comportamento estável, porém para que isso ocorresse, os controladores precisam de um tempo consideravelmente longo para alcançar o valor de regime. Isto se deve ao fato de que as LMIs foram utilizadas com o único objetivo de garantir a estabilidade. Em trabalhos futuros, pode ser proposta a determinação de uma taxa de decaimento, com o intuito de obter uma resposta transitória mais rápida, e também ser desenvolvidas estratégias de controle robusto, considerando a presença de incertezas nos parâmetros do modelo que descreve o braço robótico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Márcio Roberto Covacic e ao Prof. Dr. Ruberlei Gaino, pela oportunidade e orientação. Agradeço ao CNPq, por fomentar a pesquisa acadêmica em todo o país e à Universidade Estadual de Londrina pela infraestrutura.

REFERÊNCIAS

BERGEMAN, M; SIQUEIRA, A. A. G; TERRA, M. H. Underactuated Manipulator Robot Control via Linear Matrix Inequalities. Departamento de Engenharia Elétrica. Campinas, 1999.

CORKE, P. Robotic, Vision and Control. , São Paulo: Springer, 2011.

MARQUES, M. F. Controle por estrutura variável aplicado em juntas de dispositivo robótico com modelo dinâmico incerto: Implementação no robô industrial denso VP6242. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, 2018.

OGATA, K. Engenharia de Controle Moderno. 5ª. ed., São Paulo: Pearson Brasil, 2011.

APÊNDICE A: CÓDIGO DO MATLAB PARA CÁLCULO DAS MATRIZES A E B DO MODELO QUE DESCREVE O ROBÔ:

```
q1=-pi/4;
```

```
q2=-pi/4;
```

```
qd1=1;
```

```
qd2=1;
```

```
qdd1=1;
```

```
qdd2=1;
```

```
M=[26939/200000 + 63/1000*cos(q2) 2939/200000 + 63/2000*cos(q2); 2939/200000  
+ 63/1000*cos(q2) 2939/200000 ];
```

```
b=[63/1000*(qd2*sin(q2)) -63/2000*qd2*sin(q2);63/1000*(qd1*sin(q2)) 0];
```

```
m1=inv(M);
```

```
m2=m1*b;
```

```
A=[zeros(2) eye(2);-m2 -m2];
```

```
B=[zeros(2); m1];
```

APÊNDICE B: CÓDIGO DO MATLAB DESENVOLVIDO PARA CALCULAR A LEI DE CONTROLE:

```
setlmis([]);
```

```
X=lmivar(1,[4 1]);
```

```
G=lmivar(2,[2 4]);
```

```
lmiterm([1 1 1 X],A,1,'s');
```

```
lmiterm([1 1 1 G], B,-1,'s');
```

```
lmiterm([-2 1 1 X],1,1);
```

```
lmicontrolador=getlmis;
```

```
[tmin,xfeasp] = feasp(lmicontrolador);  
if tmin < 0  
    Xf = dec2mat(lmicontrolador, xfeasp, X);  
    Gf = dec2mat(lmicontrolador, xfeasp, G);  
    k = Gf * inv(Xf);  
    disp('Controlador'), disp(k)  
else  
    disp('Sistema nao contolavel')  
end
```


INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE SOLDAGEM NO PROCESSO DE SOLDAGEM A LASER NO AÇO BLAR

Ana Paula Alves de Oliveira

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Francisco Cardoso de Melo Junior

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Amir Rivaroli Junior

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Emerson Augusto Raymundo

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

João Maurício Godoy

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Marcelo Bergamini de Carvalho

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

Sérgio Roberto Montoro

FATEC - Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba/SP.

de colisão do veículo. O material em estudo passou pelo processo de soldagem a laser que teve a finalidade de unir duas chapas, sendo um caso com a mesma espessura e outro com espessuras diferentes, seguindo a especificação do fabricante do produto. As amostras soldadas a laser foram submetidas a seis níveis de potência e variações de energia, em seguida foram avaliadas em testes específicos pós soldagem. Com as amostras do presente estudo foram realizados ensaios laboratoriais complementares onde foi possível avaliar alterações microestruturais tais como: fragilidade no material, porosidade e a ZTA. Com os resultados obtidos foi possível determinar os parâmetros ideais para este tipo de soldagem. **PALAVRAS-CHAVE:** Aço BLAR. Solda a Laser, Potência, Microestrutura.

1 | INTRODUÇÃO

A solda é um processo que vem sendo utilizado a milhares de anos, e um dos processos pioneiros no processo de soldagem é conhecido como solda brasagem que era usado para unir peças de ouro. No século XIX com a Revolução Industrial houve o nascimento da soldagem moderna com a descoberta do arco elétrico em 1801. Segundo Lima (2010) a soldagem a laser é um método de união que

(Este artigo se encontra nos Anais do XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica - Universidade do Vale do Paraíba – 2018)

RESUMO: Neste trabalho foi estudado o aço BLAR conhecido também como aço ARBL (alta resistência e baixa liga), usado em estruturas de automóveis para maior absorção de impacto e proteção dos condutores no caso

usa energia proveniente de um feixe de luz colimada, e que inevitavelmente envolve fusão e solidificação, com intensidade de 10⁴ a 10⁹ W.cm⁻²

O laser é uma ferramenta flexível e poderosa com muitas aplicações relevantes na indústria (Vicente A. et al, 2010). O processo de solda a laser vem sendo utilizado cada vez mais nas indústrias de segmentos diversos, inclusive nas indústrias automotivas por apresentar um resultado de alta qualidade. A soldagem a laser envolve a focalização de um feixe de luz de alta potência sobre uma pequena área do material e conforme este feixe se desloca, é criado o cordão de solda, fundindo o material e a área desejada.

Durante este processo podemos analisar os defeitos obtidos quando aplicados diferentes níveis de potências, que pode ser a falha na região da solda com baixa potência ou porosidade com uma alta potência. Essas causas vêm sendo estudadas para que problemas como estes citados sejam solucionados e o processo seja produtivo e livre de defeitos.

O presente trabalho visou abordar as características do processo de soldagem a laser no aço BLAR (alta resistência e baixa liga), com a modificação da potência. O objetivo foi verificar as modificações da microestrutura interna do material com a variação da potência e determinar os melhores parâmetros de soldagem, onde não ocorresse ruptura do material na estampagem final do produto e defeitos que implicassem na rejeição do material.

2 | METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho, foram feitas seis amostras com dois tipos de espessuras, sendo seis chapas com espessura de 2,00mm e seis com espessura de 1,40mm, feito pares dessas amostras foram soldadas a laser utilizando uma estação de trabalho CO₂ Soudronic LPQ-2200 que em sua potência de 100% equivaleu a 8000W. Nas amostras foram aplicadas uma variação de potência de 40% (3200W) a 90% (7200W), com velocidade constante de 3,5 m/s. A composição química do material analisado é demonstrada na Tabela 1.

Elementos químicos	Chapa – esp. 1,40 (mm)	Chapa – esp. 2,00 (mm)
Carbono	0.120%	0.100%
Silício	0.010%	0.010%
Manganês	1.540%	1.530%
Fósforo	0,022%	0,022%
Enxofre	0.006%	0.006%
Alumínio	0.042%	0.050%
Cobre	0.03%	0.03%
Nióbio	0,002%	0,002%

Vanádio	0,001%	0,001%
Cromo	0,02%	0,02%

Tabela 1: Composição Química do Aço BLAR.

Fonte: Os Autores.

Essas chapas para passarem pela soldagem a laser, passaram por um processo de compressão por meio de um sistema chamado Souka, que consistiu em um conjunto de roletes que aplicou uma pressão que esmagou a maior secção (a placa mais espessa), enquanto comprimia uma contra a outra, permitindo um melhor controle do espaço entre elas. Na proteção da área da solda foi utilizado gás hélio puro com bico de perfil circular e com inclinação do bico de 45°.

Para a avaliação da soldagem, as amostras em discussão foram submetidas a alguns tipos de ensaios em laboratórios:

a) Ensaio de embutimento Ericksen

O ensaio de embutimento serviu para avaliar a ductilidade do metal dentro das condições do ensaio, onde foi aplicada uma força de 6kn que correspondeu a 600kg. O ensaio de embutimento Ericksen é o único mundialmente normalizado para os ensaios de tenacidade da junta soldada, este ensaio foi utilizado para avaliar a capacidade de conformação das chapas dentro dos limites impostos pelas condições do ensaio, que consistiu em comprimir uma punção esférico entre uma chapa presa entre um suporte e uma matriz, até se obter a ruptura.

b) Ensaio de dobramento

O ensaio de dobramento foi necessário pois o material foi submetido a conformação e se precisava de uma avaliação rápida para verificar a ductilidade do material, o mesmo não podia apresentar nenhuma descontinuidade. O corpo de prova utilizado para o ensaio foi de 38,1mm x 90mm, realizado no eixo longitudinal do cordão de solda. O corpo de prova ficou sobre dois apoios de 8mm afastados a uma distância de 110mm e o dobramento ocorreu com um rolete aplicando-se uma força no meio do corpo de prova.

c) Ensaio de líquido penetrante

O ensaio por líquido penetrante foi realizado no laboratório de Ensaios Não Destrutivos da Fatec Pindamonhangaba, de acordo com a norma ASME Seção V, edição 2004. As peças foram preparadas com removedor a base de solvente classe 2 e após a limpeza foi aplicado o líquido penetrante visível removível a solvente, que ficou por 15 minutos nas peças para secagem, em seguida foi removido o excesso do líquido penetrante e aplicado o revelador.

d) Ensaio de microdureza Vickers (Hv)

O ensaio de microdureza foi realizado na região do cordão de solda. O equipamento utilizado foi um micro-durômetro Mitutoyo com uma carga de 1kg, o ensaio consistiu em aplicar uma força com uma carga determinada com um penetrador de diamante com formato de pirâmide sobre a superfície do corpo de prova.

e) Análise microscópica da zona termicamente afetada (ZTA)

No caso da microscópica óptica, as amostras foram obtidas longitudinalmente (o corte seguiu no meio da solda) e foram observadas as fissuras e porosidades internas, as análises microscópicas foram realizadas no laboratório de metalografia da Fatec Pindamonhangaba, onde as amostras foram cortadas, embutidas em baquelite, lixadas e polidas com pasta de diamante. O ataque metalográfico foi realizado com nital 2%, e as fotos foram realizadas no microscópio óptico com aumento de até 1000x.

3 | RESULTADOS

a) Ensaio de embutimento Ericksen

As amostras apresentaram boa conformação, porém somente este ensaio, não foi suficiente para garantir uma boa estampagem. Na Figura 1, é possível observar uma chapa que foi soldada fora dos padrões de soldagem, que não apresentou problemas no ensaio Ericksen e que após o processo de estampagem, abriu na região soldada, por isso foi necessário a verificação das microestruturas para checar a fusão das mesmas.



Figura 1 – Peça estampada fora dos padrões de soldagem.

Fonte: Os Autores.

b) Resultado do ensaio de dobramento

O ensaio de dobramento não apresentou nenhuma irregularidade, ou trincas. As

amostras foram ensaiadas em relação ao eixo longitudinal, não foi possível o ensaio no eixo transversal devido a falta de material.

c) Resultado do ensaio de líquido penetrante

Após o teste de dobramento, as amostras passaram pelo ensaio de líquido penetrante para se verificar a ocorrência de possíveis trincas ou defeitos que não estavam visíveis. Não foram detectadas irregularidades nas amostras após o ensaio de dobramento.

d) Resultado do ensaio de microdureza

No resultado de microdureza Vickers, foi possível verificar a dureza na região da solda em função da potência aplicada. O Gráfico 1 mostra a média da dureza realizada em três medições, foram realizadas medições no metal base sem aplicação de solda, na amostra com parâmetros de 40% de potência (menor potência aplicada), na amostra 2 com 60% de potência (potência normalmente utilizada como padrão de soldagem) e na amostra 3 com 90% de potência (maior potência aplicada). Percebe-se que o aumento da potência nos parâmetros de soldagem favoreceu o aumento da dureza na região da solda.

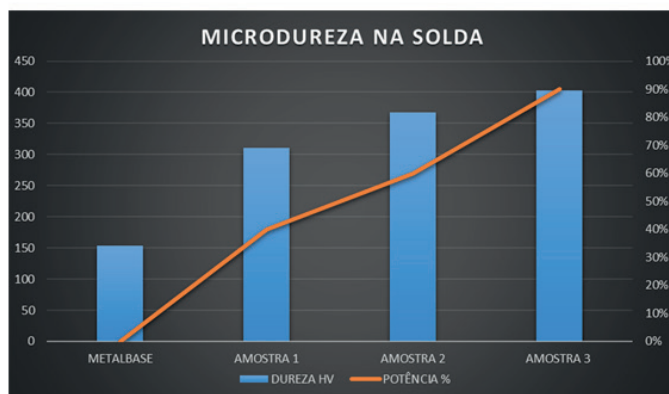


Gráfico 1 – Gráfico de dureza na região soldada em função da potência.

Fonte: Os Autores.

e) Análise microscópica e análise da zona termicamente afetada

Nas análises microscópicas, foram verificadas as amostras de acordo com a potência aplicada. Na Figura 2 foram observadas as amostras consideradas com baixa potência, ou seja, 40% e 50% de potência de soldagem, onde foram verificados principalmente a ocorrência de falta de fusão. Na Figura 3 foram observadas as amostras consideradas com boa soldabilidade, 60% e 70% de potência, foram verificados poucos defeitos na região soldada da amostra com 70% potência. Na Figura 4 foram observadas as amostras com potência alta, 80% e 90%, se percebeu um excesso de porosidade e perda do alinhamento central.

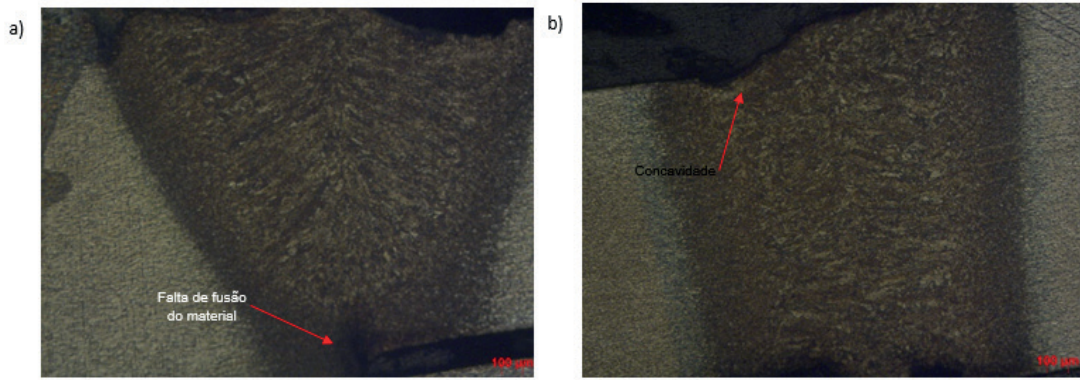


Figura 2 – Micrografia de amostra com 40% de potência (a) e 50% de potência.

Fonte: Os Autores.

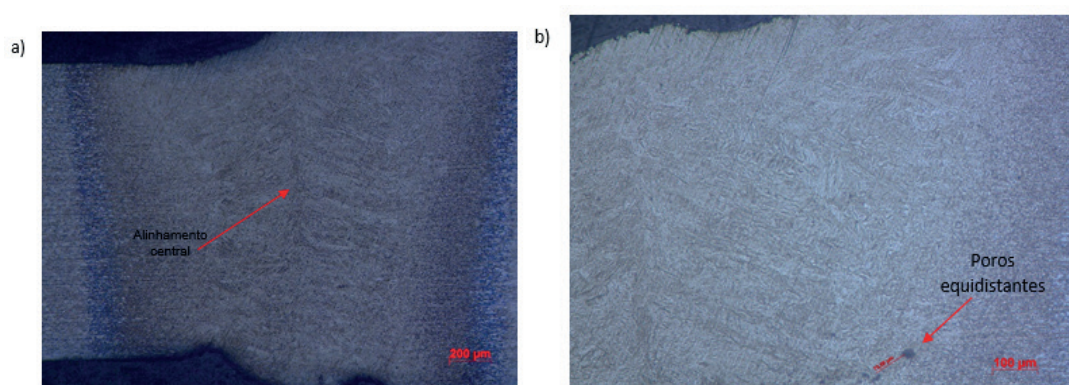


Figura 3 - Micrografia de amostra com 60% de potência (a) e 70% de potência.

Fonte: Os Autores.

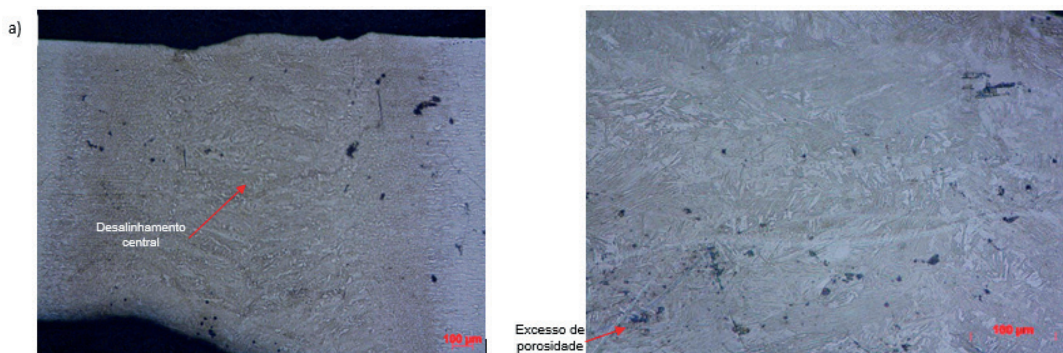


Figura 4 - Micrografia de amostra com 80% de potência (a) e 90% de potência, excesso de porosidade.

Fonte: Os Autores.

Após o processo de soldagem a laser foi observado também a zona termicamente afetada através do ensaio micrográfico, foram verificadas variações de tamanho da zona termicamente (ZTA), afetada nos lados esquerdo (E) e direito (D) do cordão de solda e foram medidas a ZTA de cada amostra. A Figura 5 mostra as medições encontradas nas amostras com 40%, 60% e 90% de amperagem.

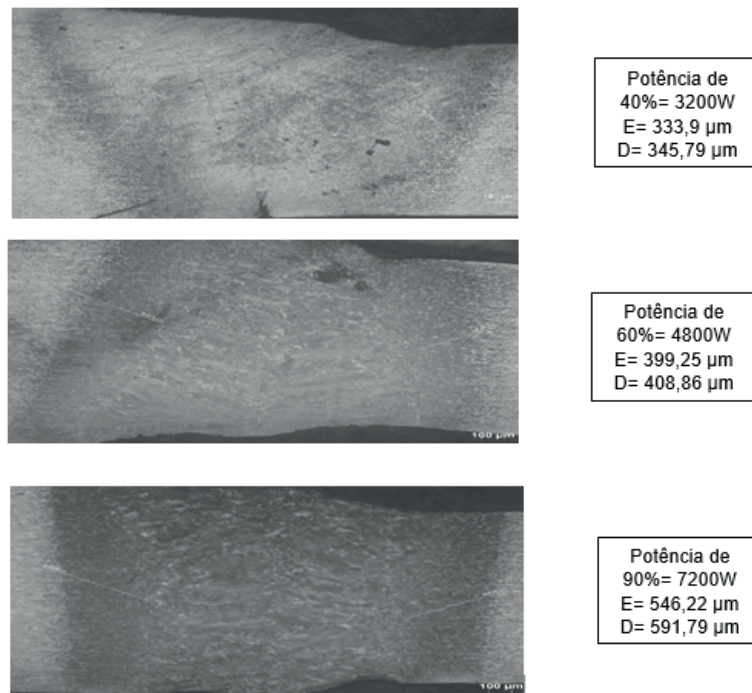


Figura 5 – Resultado de medições nas amostras com 40%, 60% e 90% de amperagem.

Fonte: Os Autores.

4 | DISCUSSÃO

O ensaio Ericksen não foi suficiente para garantir a qualidade da chapa soldada, todas as amostras apresentaram bons resultados na estampagem, este ensaio serviu como garantia preliminar para se continuar com o processo e os outros ensaios.

Nas medições de dureza realizadas na zona termicamente afetada, foi possível notar o aumento de dureza em todas amostras soldadas. A amostra com 40% de potência apresentou dureza de 311HV, isso ocorreu devido à falta de energia com a baixa potência empregada, foi possível verificar que não houve a fusão total do material. Nas amostras com baixa potência, 40% e 50%, foi possível observar que houve um resfriamento das bordas para o meio, mostrando que a parte central se solidificou por último, e que na parte inferior faltou energia suficiente para a união dos metais e na parte superior ocorreu concavidade. Segundo Gimenes (2012), a penetração é diretamente relacionada com a potência, comprovando os defeitos apresentados.

A amostra com 90% de potência com 403HV, apresentou fragilidade na região soldada, a alta potência aplicada na região soldada fez com que ocorresse uma grande presença de porosidade. As amostras que foram aplicadas potência de 80% e 90% apresentaram excesso de convexidade, perda do alinhamento central da solda ocasionando solidificação irregular e porosidade fora do padrão aceitável, a distância externa entre eles teria que ser no mínimo de 50% da espessura do material, todos esses fatores contribuíram para que o material ficasse frágil e duro. Conforme Santos (2015), os poros ocasionam fragilização, alterações na microestrutura, introdução de tensões residuais e aparecimento de trincas, as quais ocorrem em três tipos: a frio

(material solidificado), à quente (ocorrem no último estágio de solidificação), e trincas de liquefação da ZTA – processo onde ocorre a formação de vazios, provenientes de fusão de alguma fase intergranular durante aquecimento.

Na amostra com utilização de 60% de potência, com 367HV de dureza, considerado como padrão para soldagem a laser, a microestrutura com poucos defeitos se apresentou em melhores condições para aplicação no processo de estampagem. Nas amostras com 60% e 70% de amperagem, ocorreu o preenchimento total do cordão de solda, a fusão total do material e crescimento do tamanho de grão denominado epitáxia, mostrou que a parte central se solidificou por último, a amostra de 70% apresentou ainda alguns pontos de poros equidistantes que não comprometeu o processo.

5 | CONCLUSÃO

Este trabalho estudou o comportamento de chapas de aço BLAR de 2,00 (mm) e 1,40(mm) de espessura, soldadas a laser com variação da potência e velocidade constante. Com base nos estudos realizados, bem como nos experimentos, pode-se tecer os seguintes comentários:

- Em todos os experimentos houve alteração das microestruturas e aumento de dureza na região da solda, devido ao processo de resfriamento rápido da zona fundida, transformando a austenita em martensita.

- A variação da potência teve influência direta na qualidade da solda e dureza final da região soldada, potências de 40% e 50%, foram consideradas baixa e irregular, com ocorrência de falta de fusão e concavidades localizadas na região da solda, potências de 80% e 90%, foram consideradas alta, com ocorrência de excesso de porosidades e soldagem irregular.

- Soldagem com parâmetros de potência de 60% e 70% foram considerados melhores, com boa soldagem e isenção de defeitos que prejudicasse a qualidade da solda.

- Somente o ensaio micrográfico pode realmente determinar a qualidade dos materiais soldados com a variação da potência, os defeitos apresentados não foram visíveis e perceptíveis nos outros ensaios.

REFERÊNCIAS

Vicente A. Ventrella et al. Influência da Energia de Soldagem em Uniões de Lâminas Finas através de Laser Pulsado de Nd:YAG, Soldag. Insp. São Paulo, Vol. 15, No. 4, p.265-272, Out/Dez 2010.

Santos, F.N. Efeito da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas de Aços Automotivos Dissimilares Soldados a Laser, Dissertação de Mestrado, Feg - Unesp, Guaratinguetá. 2015.

Lima, L.I.L.; Silva, G.M.; Chilque, R.A.; Schwartzman, M.M.A.M.; Bracarense, A.Q.; Quinan, M.A.D.; “Caracterização microestrutural de soldas dissimilares dos aços ASTM A508 e AISI 316L”, Artigos Técnicos Scielo Brasil, Soldagem & Inspeção, vol.15 no.2, São Paulo, 2010.

Gimenes, L. J., Ramalho, J.P.; **Soldagem a Laser**, Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/processos-de-soldagem/356-soldagem-laser.html>, Acesso em 26 dez. 2001, São Paulo, 2012.

IMPLEMENTAÇÃO DE UMA TÉCNICA DE CONTROLE PREDITIVO NÃO LINEAR PRÁTICA NO ACIONAMENTO DE UM MOTOR CC

Cleber Asmar Ganzaroli

Instituto Federal Goiano

Trindade – Goiás

Douglas Freire de Carvalho

Universidade Federal de Goiás

Goiânia – Goiás

Luiz Alberto do Couto

Instituto Federal do Mato Grosso

Primavera – Mato Grosso

Rafael Nunes Hidalgo Monteiro Dias

Universidade Federal de Goiás

Goiânia – Goiás

Wesley Pacheco Calixto

Instituto Federal de Educação Ciência e

Tecnologia de Goiás

Goiânia – Goiás

RESUMO: Este trabalho apresenta estudo sobre Controle Preditivo Não-linear, com uma abordagem prática, aplicado ao controle de velocidade do modelo de um motor de corrente contínua. O modelo do motor também inclui o fato do mesmo ser acionado por um retificador trifásico totalmente controlado o que eleva ainda mais o grau de não linearidade do sistema. A característica prática do controlador está relacionada à sua forma de implementação pois utiliza modelos linearizados independentes dos pontos de equilíbrio do sistema. Por fim, com o intuito de avaliar o desempenho do controlador

estudado compara-se suas respostas com as de um controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID) aplicado ao mesmo sistema.

PALAVRAS-CHAVE: Controle, Motor CC, Não Linear, Preditivo.

ABSTRACT: This paper presents study about Nonlinear Predictive Control, with a practical approach, applied to the speed control of the model's system, that is composed by a direct current (DC) machine, triggered by fully controlled three-phase AC-DC converter. The presence of the rectifier adds nonlinearity to the system in question. The practicality of the controller is related to its form of implementation, because it uses linearized models independent of the equilibrium points of the system. With the purpose of evaluating the performance of the controller studied, its responses are compared with those of a Proportional-Integral-Derivative (PID) controller, applied to the same system.

KEYWORDS: Control, DC motor, Nonlinear, Predictive.

1 | INTRODUÇÃO

Os motores de corrente contínua são caracterizados pela grande possibilidade de aplicações e por sua apresentação em diversas escalas de tamanho e potência. A utilização desses motores implica, na grande maioria das

vezes, no seu controle de velocidade cujo valor é diretamente proporcional à tensão de armadura. Com isso, motores de potências elevadas exigem fontes também com potências mais elevadas pressupondo uma maior preocupação com o funcionamento e eficiência do controlador. Dentre as técnicas de controle modernas uma de grande destaque é o Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC).

O MPC trata-se de um conjunto de técnicas de controle que apresentam aplicações em diversos setores industriais como mineração, químico, petroquímico, entre outros. É caracterizado pela capacidade de controlar diversos tipos de sistemas de fase não-mínima, com atraso de transporte, com restrições, monovariáveis e multivariáveis (Camacho & Alba, 2013). Essas técnicas são baseadas na utilização de um modelo linear com o intuito de prever o comportamento do sistema e otimizar uma função objetivo que combina a minimização do erro e do esforço de controle. O MPC é, em muitas das vezes, aplicado até em sistemas não-lineares (Findeisen & Allgöwer, 2002), cuja dinâmica pode ser aproximada através do processo de linearização.

O grau de não-linearidade presente em alguns sistemas, porém, não pode ser representado através de modelos lineares, incentivando a pesquisa de novas técnicas de Controle Preditivo específicas para sistemas não-lineares. Dessa forma, pode-se verificar o atual estudo de diversas variações de algoritmos para o controle preditivo baseado em modelos não lineares (CPBMNL) (Findeisen & Allgöwer, 2002). Dentre as principais técnicas de CPBMNL destacam-se os métodos com modelos de processo não linear na função objetivo, métodos com modelos de processo particulares e métodos com modelos linearizados.

Este trabalho busca a aplicação de uma técnica de Controle Preditivo Não-Linear com o objetivo de controlar a velocidade do modelo de um motor de corrente contínua. O modelo utilizado considera o acionamento por um retificador trifásico totalmente controlado em ponte cuja tensão de saída apresenta um comportamento não-linear com relação ao sinal que promove o disparo dos tiristores da ponte. Assim, o modelo resultante apresenta características não-lineares o que justifica a utilização de uma técnica de controle mais elaborada.

Com o objetivo de avaliar o desempenho da técnica de controle estudada, aplica-se ao mesmo modelo o tão consagrado controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID). As respostas fornecidas por esse último controlador serão utilizadas como base para comparação com a técnica estudada.

2 | METODOLOGIA

O trabalho é desenvolvido em basicamente três etapas distintas: i) modelagem do sistema composto pelo motor de corrente contínua juntamente com o retificador trifásico totalmente controlado em ponte, ii) implementação de uma técnica de Controle Preditivo Não-linear Prática proposta por Plucenio (2010) e iii) comparação dos resultados obtidos com o controlador PID clássico.

A. Modelagem do sistema

Os sistemas reais podem ser representados matematicamente através de expressões. Essas expressões são denominadas modelo e possibilitam a obtenção das respostas do sistema com base nas entradas aplicadas. Em geral busca-se uma relação de compromisso entre a complexidade do modelo e a redução do erro cometido por ele (Franklin, Powell, & Emami-Naeini, 2013).

Aguirre (2004) propõe classificação das técnicas de modelagem de sistemas dinâmicos em três grandes grupos, sendo eles: i) caixa-branca, ii) caixa-cinza e iii) caixa-preta. As primeiras necessitam de amplo conhecimento do sistema, sendo utilizado a descrição matemática de fenômenos, baseada em teorias já existentes. As técnicas de modelagem caixa-cinza relacionam informações internas do sistema à dados de entrada e saída ou até mesmo outros sinais do mesmo. Já a última é indicada para situações nas quais tem-se pouco ou nenhum conhecimento sobre o sistema a ser modelado.

As técnicas de identificação são baseadas na utilização de uma expressão matemática generalista, cujos parâmetros são identificados a partir de dados coletados dos sistemas em estudo, não havendo necessidade de amplo conhecimento acerca destes. Contudo, a desvantagem apresentada por esse tipo de sistema está relacionada com a ausência de significado e o número excessivo de parâmetros nos modelos obtidos.

A identificação de sistemas é dividida nas seguintes etapas: i) ensaios dinâmicos e coleta de dados, ii) seleção da representação matemática do modelo, iii) seleção da estrutura do modelo, iv) obtenção dos parâmetros do modelo e v) validação do modelo com o sistema real (Aguirre, 2004).

Ensaio dinâmico e coletas de dados estão relacionados à excitação e amostragem de dados dos sistemas. Na coleta, a preocupação fundamental é a presença de todos os sinais de interesse. Fatores importantes são a amplitude e frequência do sinal de excitação e a relação entre a taxa de amostragem dos dados e a taxa para análise do sistema.

A relação a ser modelada é determinante para seleção da representação matemática do modelo. A representação matemática selecionada deve ser capaz de descrever adequadamente o comportamento do sistema. Muitas representações, por exemplo, não são capazes de descrever não linearidades de sistemas.

A determinação da estrutura do modelo ocorre após a definição de representação matemática. Esta estrutura está relacionada ao número de elementos e, em alguns casos, a tipificação de parâmetros do modelo. Para modelos polinomiais, por exemplo, a determinação de ordem reduzida conduz o modelo à não representação de características relevantes, enquanto, a determinação de ordem elevada resulta em modelo mal condicionado. A tipificação ocorre, por exemplo, em modelos não

lineares auto regressivos, onde o tipo da função regressora deve ser determinado. Na etapa de estimação dos parâmetros do modelo são determinados valores para estes parâmetros.

A determinação da estrutura e estimação dos parâmetros do modelo podem ser implementadas conjuntamente ou em etapas distintas. Busca-se, através da implementação de alterações do modelo, reduzir o erro entre os sinais do modelo e os sinais do sistema real. A literatura apresenta diversos métodos para este fim (Aguirre, 2004).

A validação do modelo ocorre através de análises comparativas entre os sinais do modelo e os sinais do sistema real. Para validação não são realizadas alterações no modelo. Caso o sinal do modelo não esteja próximo o suficiente do sinal do sistema real todo o processo de identificação do sistema deve ser implementado novamente, selecionando-se características adequadas ao sistema.

B. Modelo Não Linear Auto Regressivo de Média Móvel com Entradas Exógenas

O modelo não linear auto regressivo de média móvel com entradas exógenas NARMAX, do inglês *nonlinear autoregressive moving average model with exogenous inputs* é definido por Leontaritis e Billings (1985) como modelo polinomial discreto do valor de saída em função de valores prévios dos sinais de saída $y(k)$, entrada $u(k)$ e ruído $e(k)$.

Aguirre (2004) apresenta o modelo NARMAX polinomial como:

$$y(k) = F^l \left[\begin{matrix} y(k-1), \dots, y(k-n_a), u(k-t_d), \dots, \\ u(k-n_b), e(k-1), \dots, e(k-t_e) \end{matrix} \right] + e(k) \quad (1)$$

onde $F^l(y, u, e)$ é função polinomial de grau $l \in \mathbf{N}$, t_d , é o tempo morto, n_a , n_b e n_e são, respectivamente, os máximos atrasos em y , u e e , $e(k)$ representa os efeitos não contemplados por F .

Aguirre (2004) apresenta ainda o modelo NARMAX polinomial formado através de composição entre termo linear e termo não linear de modelo auto regressivo de média móvel com entradas exógenas. Através desta abordagem pode-se descrever características não consideradas por modelos não lineares com estruturas rígidas. Esta estrutura é dada por:

$$F(x) = (x - r)L + Rf^{ns}((x - r)S) + d \quad (2)$$

onde x é o vetor de valores dos regressores, r é o vetor de média dos regressores, L é coeficiente linear, d é o offset do sinal, R e S são coeficientes não-linear da função f de ordem ns .

A definição da função não linear f é determinante para aproximação do modelo NARMAX ao sistema modelado. Para modelos NARMAX o uso da função sigmoide apresenta resultados significativos (Aguirre, 2004). A função sigmoide é dada por:

$$f(z) = \frac{1}{e^{\{-z\}} + 1} \quad (3)$$

Aplicando-se (3) em (2) pode-se expressar o modelo de determinado sistema com a estrutura NARMAX dada por:

$$F(x) = (x - r)PL + a_1 f((x - r)Qb_1 + c_1) + \dots + a_{ns} f((x - r)Qb_{ns} + c_{ns}) + d \quad (4)$$

onde P é a constante determinante do subespaço linear, $A = \{a_1, a_2, \dots, a_{ns}\}$ é o coeficiente não linear, $Q, B = \{b_1, b_2, \dots, b_{ns}\}$ e $C = \{c_1, c_2, \dots, c_{ns}\}$ e são coeficientes da função f , sendo f função sigmoide de ordem ns , onde Q é a constante determinante do subespaço não linear, B é a matriz de dilatação e C é o vetor de translação.

O modelo obtido descreve a relação entre sinal de tensão de controle, V_c , e velocidade desenvolvida pelo motor de corrente contínua (CC), ω . Todos os componentes do sistema são considerados no modelo, sendo estes componentes: i) controlador, ii) conversor de sinal, iii) circuito de disparo, iv) retificador trifásico controlado e v) motor CC de excitação independente.

Na Figura (1) é apresentada a configuração do sinal de excitação implementado. O sinal de tensão de controle utilizado para modelagem do sistema é normalizado, possui alta variedade de amplitude e baixa variedade de frequência.

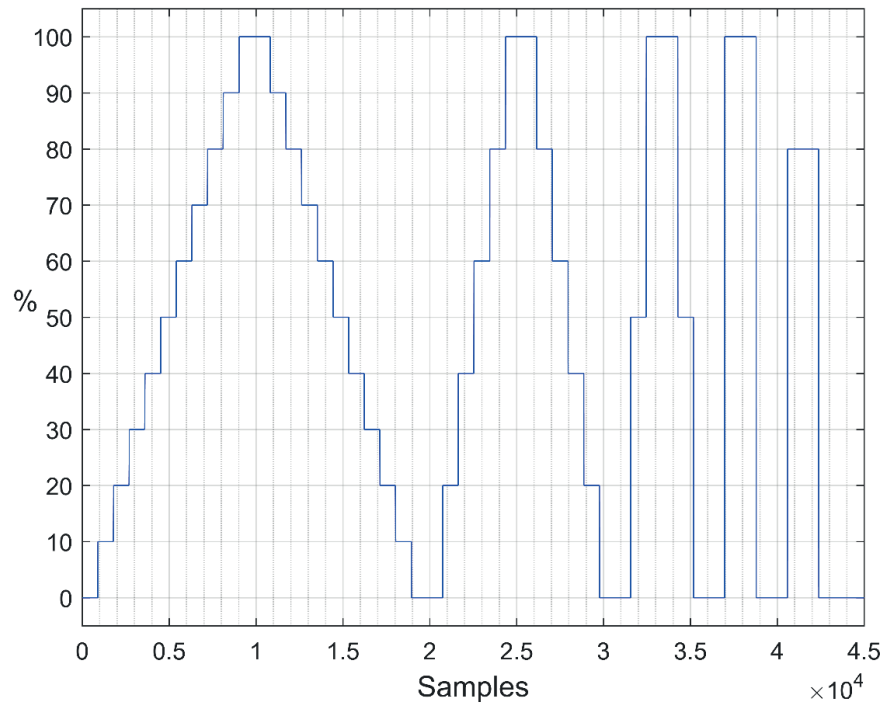


Figura 1 - Sinais de excitação normalizados para testes e coleta de dados do sistema.

Sendo o sistema proposto não-linear, invariante no tempo, dinâmico, contínuo, monovariável, determinístico e paramétrico optou-se pelo modelo NARMAX, com

regressores sigmóides, como escolha da representação matemática do sistema.

A seleção da estrutura e estimação dos parâmetros do modelo ocorreram através da implementação de método de otimização heurístico. As variáveis otimizáveis foram: i) quantidade de regressores de entrada n_a , ii) quantidade de regressores de saída n_b , iii) instantes de atraso de resposta t_d , iv) ordem da função sigmoide ns , v) valores dos coeficientes do modelo NARMAX P, L, d, C, A, B, C , descritos em (4). A função de avaliação utilizada foi a Integral do Erro Absoluto (IAE) entre o sinal de saída da planta e o sinal do proposto pelo modelo com o mesmo sinal de excitação.

C. Controle Preditivo Prático Não-Linear (CPPNL)

As técnicas de controle preditivo linear, como por exemplo: Controle Preditivo Generalizado (GPC) e Controle Preditivo por Matrix Dinâmica (DMC), utilizam de modelos lineares para obter o vetor de predições $\tilde{\mathbf{Y}}$. Essas predições são calculadas ao longo de um horizonte de predição \mathcal{P} , e são resultados das ações de controle \mathbf{u} , ao longo de um horizonte \mathcal{H} . Desse modo, o vetor de predições $\tilde{\mathbf{Y}}$ é calculado por:

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{G}\mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (5)$$

Em (5), \mathbf{F} é o vetor de resposta livre do sistema, que não depende de ações de controle futuras e \mathbf{G} , é definida como matriz dinâmica pois apresenta ganhos de resposta ao degrau do sistema a controlar. Para sistemas lineares esses ganhos são constantes o que permite a obtenção de predições do sistema em qualquer instante de tempo com base no princípio da superposição. Dada a não aplicabilidade desse princípio à sistemas não lineares, o algoritmo CPPNL utiliza da aproximação de $\tilde{\mathbf{Y}}$. Essa aproximação tem o objetivo principal de representar a resposta do sistema dentro do horizonte de predição, utilizando a representação linear, com base nos incrementos do sinal de controle. A aproximação proposta nos trabalhos de (Plucênio, 2010) e (Thomé, 2013) pode ser aplicada tanto em sistemas lineares quanto em sistemas não lineares e trata-se de uma função das entradas passadas \mathbf{u}_p , das saídas presente e passadas \mathbf{y}_p e dos incrementos de entradas futuros $\Delta\mathbf{u}$, dado por:

$$\tilde{\mathbf{Y}} = f(\mathbf{y}_p, \mathbf{u}_p, \Delta\mathbf{u}) \quad (6)$$

A aproximação implementada no algoritmo CPPNL não utiliza o conceito de pontos de equilíbrio. De acordo com Plucenio (2010), partindo de (6) e se \mathbf{u} é diferenciável, dada pequena variação δ em \mathbf{u}_0 a aproximação por série de Taylor é válida, ou seja:

$$f(\mathbf{u}_0 + \Delta\mathbf{u}) \cong f(\mathbf{u}_0) + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}}(\mathbf{u}_0)\Delta\mathbf{u} \quad (7)$$

Sendo $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}(k-1)$, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \delta\mathbf{u}$ e aplicando (7) em (6) obtém-se (8) e (9).

$$\tilde{\mathbf{Y}} = f\{\mathbf{y}_p, \mathbf{u}_p, \mathbf{u}_0\} + \frac{\partial \tilde{\mathbf{Y}}}{\partial \mathbf{u}} \Big|_{\mathbf{u}=\mathbf{u}_0} \delta \mathbf{u} \quad (8)$$

$$\tilde{\mathbf{Y}} = f\{\mathbf{y}_p, \mathbf{u}_p, \mathbf{u}_0\} + \frac{\partial \tilde{\mathbf{Y}}}{\partial \Delta \mathbf{u}} \Delta \mathbf{u} \quad (9)$$

Definindo $\mathbf{F} = f\{\mathbf{y}_p, \mathbf{u}_p, \mathbf{u}_0\}$ e $\mathbf{G}_{CPPNL} = \frac{\partial \tilde{\mathbf{Y}}}{\partial \Delta \mathbf{u}}$ obtém-se representação compacta para o vetor de predições, dado por:

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{F} + \mathbf{G}_{CPPNL} \Delta \mathbf{u} \quad (10)$$

De acordo com Plucenio (2010) define \mathbf{G}_{CPPNL} como matriz dinâmica generalizada. A aproximação proposta aplica-se a sistemas lineares e não lineares contínuos e diferenciáveis.

$$\mathbf{G}_{CPPNL} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \tilde{y}_{k+1}}{\partial \Delta u_k} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial \tilde{y}_{k+2}}{\partial \Delta u_k} & \frac{\partial \tilde{y}_{k+2}}{\partial \Delta u_{k+1}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \tilde{y}_{k+p}}{\partial \Delta u_k} & \frac{\partial \tilde{y}_{k+p}}{\partial \Delta u_{k+1}} & \dots & \frac{\partial \tilde{y}_{k+p}}{\partial \Delta u_{k+m-1}} \end{bmatrix} \quad (11)$$

A expressão (10) pode ser escrita para o sistema de entrada e saída única como:

$$\begin{bmatrix} \tilde{y}(k+1) \\ \tilde{y}(k+2) \\ \vdots \\ \tilde{y}(k+p) \end{bmatrix} \cong \begin{bmatrix} f_1(y_p, u_p) \\ f_2(y_p, u_p) \\ \vdots \\ f_p(y_p, u_p) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\partial \tilde{y}_{k+1}}{\partial \Delta u_k} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial \tilde{y}_{k+2}}{\partial \Delta u_k} & \frac{\partial \tilde{y}_{k+2}}{\partial \Delta u_{k+1}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \tilde{y}_{k+p}}{\partial \Delta u_k} & \frac{\partial \tilde{y}_{k+p}}{\partial \Delta u_{k+1}} & \dots & \frac{\partial \tilde{y}_{k+p}}{\partial \Delta u_{k+m-1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta u(k) \\ \Delta u(k+1) \\ \vdots \\ \Delta u(k+m-1) \end{bmatrix} \quad (12)$$

A matriz dinâmica generalizada \mathbf{G}_{CPPNL} concede ganhos linearizados a partir de pontos de operação independente da definição de pontos de equilíbrio. A linearização proposta está condicionada ao ponto inicial e a variação do sistema. Destaca-se que para sistemas lineares invariantes no tempo a matriz dinâmica generalizada \mathbf{G}_{CPPNL} será igual a matriz dinâmica \mathbf{G} (Plucênio, 2010).

Para encontrar o vetor de predições $\tilde{\mathbf{Y}}$ em (10), Plucenio (2010) define método numérico de obtenção dos valores de \mathbf{F} , \mathbf{G}_{CPPNL} . Ambos, por sua vez, dependem dos valores de entradas e saídas passadas e de valores de incrementos futuros $\Delta \mathbf{u}$. Para implementação do método proposto, tendo $\tilde{\mathbf{Y}}$ com N_y elementos, onde $N_y = p$ (horizonte de predição), e $\Delta \mathbf{u}$ com N_u elementos, onde $N_u = m$ (horizonte de

controle), a cada iteração executa-se o seguinte procedimento:

- 1) Calcula-se a resposta livre do sistema, vetor \mathbf{Y}_p^0 , de dimensões $(N_y \times 1)$. Para isso, executa-se o modelo com entradas e saídas passadas e com $\Delta \mathbf{u}[0 \ 0 \ 0 \ \dots \ 0]^T$.

$$\mathbf{F} = \mathbf{Y}_p^0 \quad (13)$$

Agora calcula-se a matriz \mathbf{G}_{CPPNL} :

- 2) A primeira coluna da matriz, \mathbf{Y}_p^1 , de dimensões $(N_y \times 1)$, é calculada simulando o modelo do sistema com entradas e saídas passadas e com $\Delta \mathbf{u}[\epsilon \ 0 \ 0 \ \dots \ 0]^T$, sugere-se que deve ter valor pequeno. Uma possibilidade é $\epsilon = (u_{k-1}/1000)$. Assim tem-se o vetor:

$$\mathbf{G}_{CPPNL}(:,1) = \frac{\mathbf{Y}_p^1 - \mathbf{Y}_p^0}{\epsilon} \quad (14)$$

- 3) A segunda coluna \mathbf{Y}_p^2 , de dimensões $(N_y \times 1)$, por sua vez é calculada simulando o modelo do sistema com entradas e saídas passadas e com $\Delta \mathbf{u}[0 \ \epsilon \ 0 \ \dots \ 0]^T$.

$$\mathbf{G}_{CPPNL}(:,2) = \frac{\mathbf{Y}_p^2 - \mathbf{Y}_p^0}{\epsilon} \quad (15)$$

- 4) O cálculo das demais colunas deve ser realizado até a última coluna, onde obtém-se o vetor \mathbf{Y}_p^m , simulando o modelo do sistema com entradas e saídas passadas e com $\Delta \mathbf{u}[0 \ 0 \ 0 \ \dots \ \epsilon]^T$.

$$\mathbf{G}_{CPPNL}(:,m) = \frac{\mathbf{Y}_p^m - \mathbf{Y}_p^0}{\epsilon} \quad (15)$$

A ação de controle é obtida de forma semelhante ao método apresentado por (Richalet, Rault, Testud, & Papon, 1978) para o controle por matriz dinâmica (CMD). No entanto para o CPPNL, a cada iteração o vetor de resposta livre \mathbf{F} poderá apresentar valores distintos. A variação de \mathbf{F} é ocasionada devido a não linearidades do processo controlado.

A qualificação do controle preditivo prático não linear (CPPNL) aplicado ao controle de velocidade do motor de corrente contínua (CC) ocorre através de análise comparativa com técnica de controle tradicional. São comparados os sinais do sistema com CPPNL e com controlador PID, sendo mantidas a referência e os demais componentes do sistema e sendo a sintonia dos controladores CPPNL e PID realizada através de método empírico.

3 | RESULTADOS

A) Modelagem do sistema

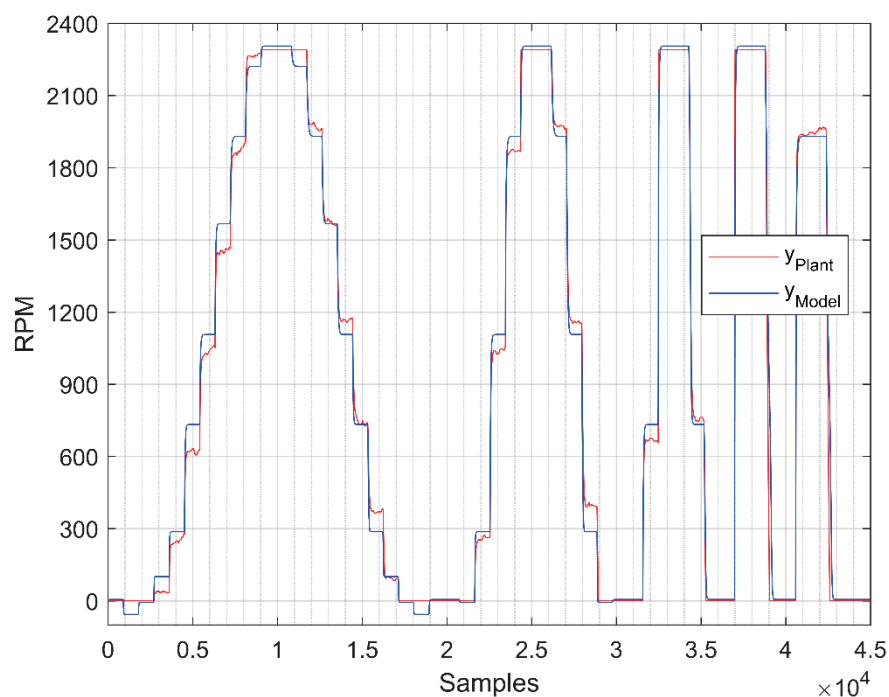
Para a execução dos ensaios e coleta de dados do sistema, o período de amostragem do sistema é definido como: . Este tempo é suficiente para execução dos procedimentos de leitura, cálculo e atuação no sistema.

Sendo selecionado para representação matemática o modelo NARMAX, com regressores sigmóides, a implementação de método de otimização heurístico para seleção da estrutura e estimação dos parâmetros do modelo conduz a obtenção dos seguintes dados: $n_y = 1$, $n_u = 1$, $t_d = 1$, $ns = 5$, $P_{l1} =$

$$\{0,0011, -0,0032\}, \quad P_{l2} = \{3,97 \cdot 10^{-6}, 0,0872\}, \quad L' = \{928,9889, 14,3086\}, \quad d = 1338,6041, \\ Q_{l1} = \{0,0011, -0,0032\}, \quad Q_{l2} = \{3,97 \cdot 10^{-6}, 0,0872\}, \quad A = \{-248,3902, -39,8336, 27,1611, 12,6842, 28,3081\}, \\ B_{l1} = \{-2,0417, 4,9036, 3,2205, 4,0505, 5,7625\}, \quad B_{l2} = \{0,9853, 1,0024, -0,9176, 0,8418, 0,4071\}, \\ C = \{8,9914, -8,2400, -6,0503, -4,3234, -1,7206\}.$$

Para validação do modelo obtido, implementa-se o sinal de excitação apresentado na Figura 2. Este sinal é aplicado ao sistema real e ao modelo. A Figura 2 apresenta o sinal de saída do sistema real e do modelo. O sinal de saída do modelo apresenta aproximação de para o sistema real.

As Figuras 3(a) e 3(b) apresentam a inercia mecânica do motor CC. O sinal de excitação do sistema anula-se na amostragem $k = 42396$, como apresentado na Figura 3(b). A Figura 3(a) apresenta velocidade do motor CC $\omega = 2036 \text{ rpm}$ na amostragem $k = 42395$. Observa-se que, ainda que o sinal de excitação seja nulo a velocidade decai lentamente



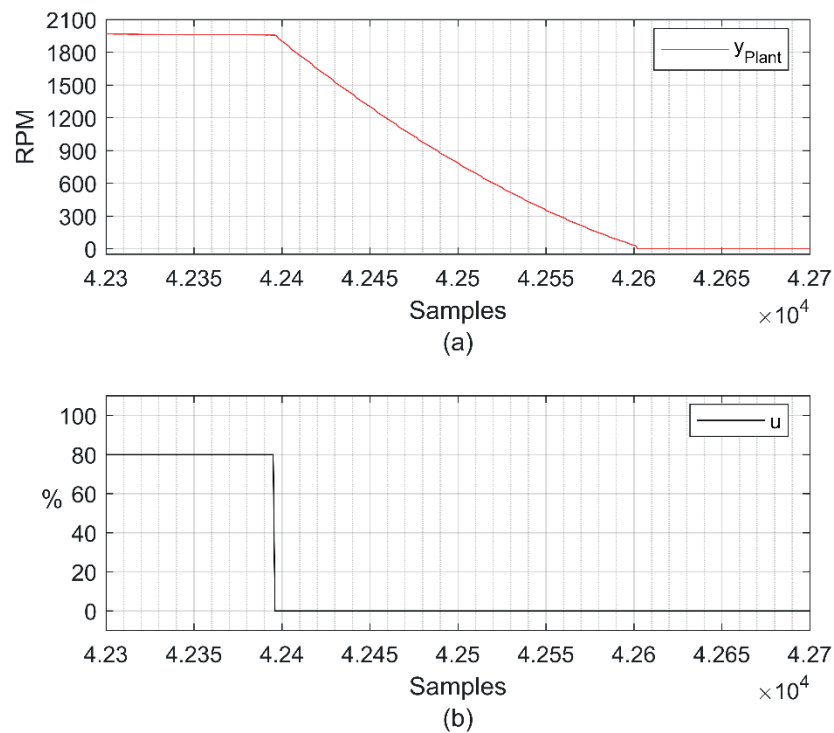


Figura 3 Velocidade desenvolvida pelo motor de corrente contínua, inércia mecânica

Observa-se nas Figuras 3(a) e 3(b) que, mantendo-se sinal nulo a partir da amostragem $k = 42936$ e sendo a velocidade do motor CC $\omega = 2036 \text{ rpm}$, a velocidade desenvolvida pelo motor CC se anula na amostragem $\omega = 2036 \text{ rpm}$. Sendo o período de amostragem $T_s = 0,1s$ a movimentação do rotor do motor CC é mantida por aproximadamente 21 segundos. Esta característica é relevante para a implementação de controle de velocidade do motor CC.

B) Controle Preditivo Prático Não Linear

A sintonia dos controladores CPPNL e PID, realizada através de método empírico. Para o PID definiu-se: $K_p = 0,007$, $K_i = 0,00001$ e $K_D = 0,002$. Para o CPPNL definiu-se: $p = 3$, $m = 1$, $\lambda = 0,0$, $\alpha_{ref} = 10^{-3}$, $\gamma_G = 10^{-1}$ e $\epsilon = 10^3$.

As Figuras 4(a) e 4(b) apresentam, respectivamente, os sinais de velocidade do motor CC e os sinais de controle, para os sistemas com CPPNL e com controlador PID.

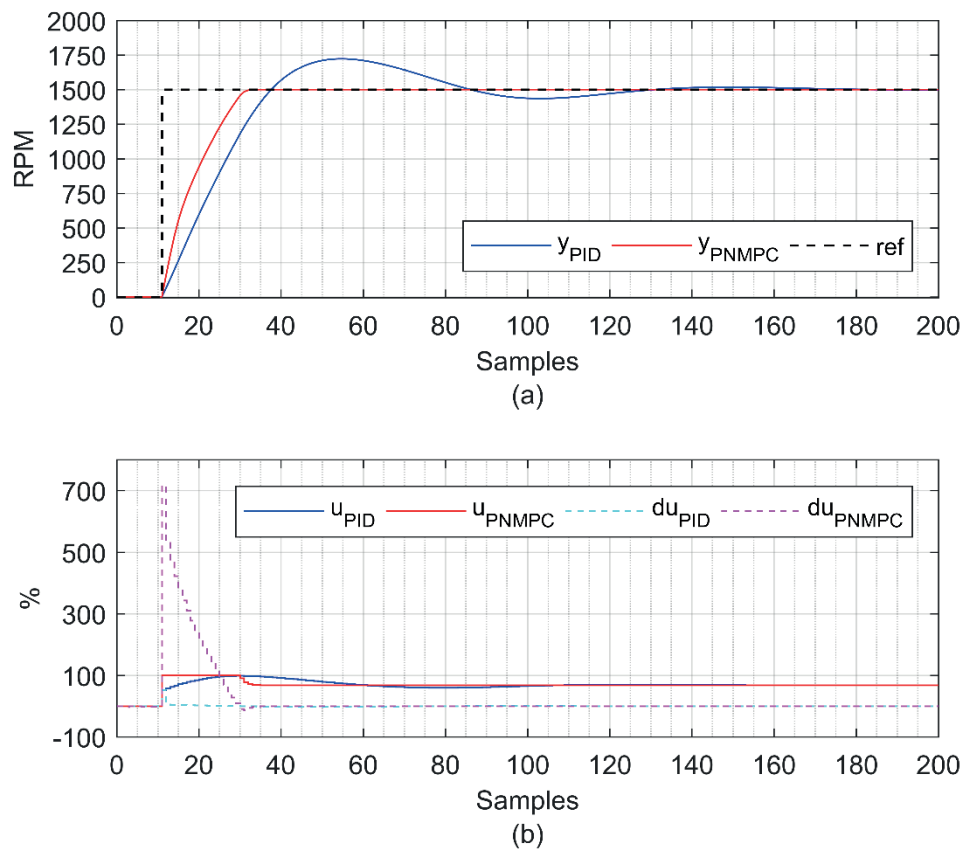


Figura 4 Sistema com controlador PID e CPPNL, sinais de (a) velocidade do motor CC e (b) controle

Na amostragem $k = 10$ é solicitada velocidade de referência $\omega = 1500rpm$. Observa-se na Figura 4(b) atuação de maior intensidade e com maior variação de amplitude do controlador CPPNL em comparação ao PID. No primeiro instante de atuação o sinal de controle do sistema com CPPNL é saturado. Observa-se na Figura 4(a) maior aceleração do motor CC controlado pelo CPPNL. A intensa variação de amplitude do sinal de controle do CPPNL resulta em rápidas variações para velocidade do motor CC. A ação do CPPNL conduz a velocidade do motor CC ao valor solicitado com menor tempo de regime transitório e sem overshoot. Na execução do ensaio apresentado na Figura 4, a Integral do Erro Absoluto para o sistema com controlador PID e para o sistema com CPPNL são, respectivamente, $IAE_{PID} = 27799,2021$ e $IAE_{CPPNL} = 12156,3112$.

As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam, respectivamente, os sinais de velocidade do motor CC e os sinais de controle, para os sistemas com CPPNL e com controlador PID, com sinal de referência com variação de amplitude.

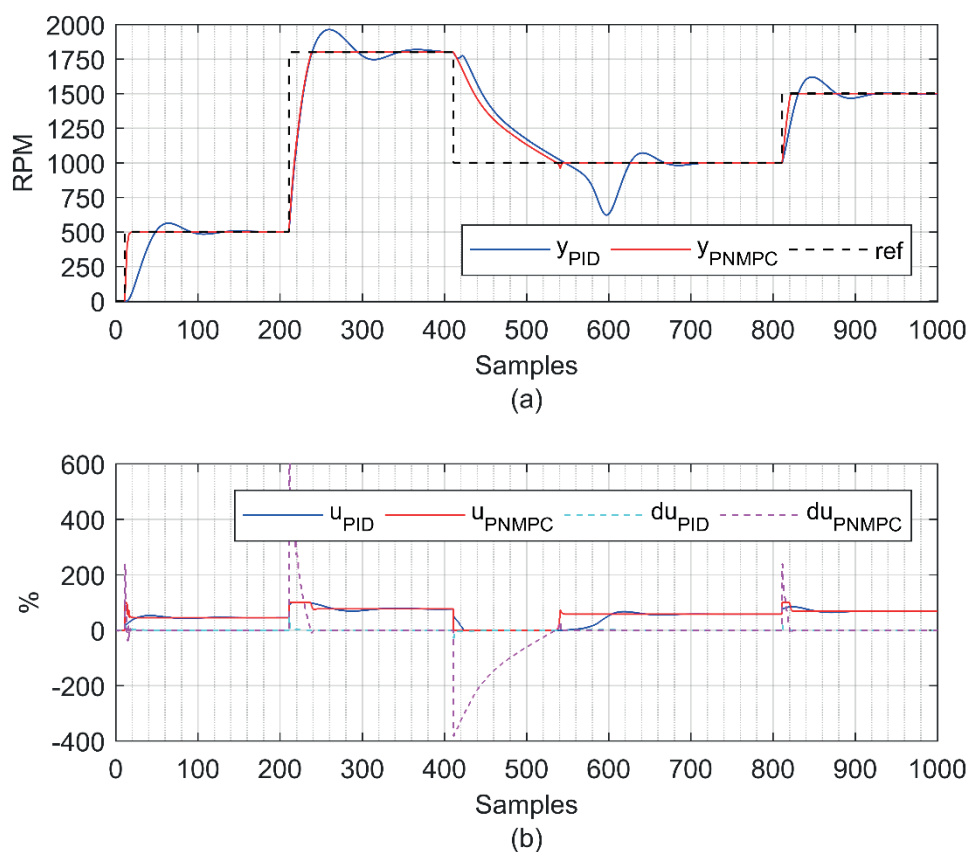


Figura 5 Sistemas com controlador PID e CPPNL, sinais de (a) velocidade do motor CC e (b) controle. Sinal de referência com variações de amplitude

De forma semelhante ao estudo anterior, onde a variação de amplitude do sinal de referência é única, a atuação do CPPNL apresenta variação do sinal de controle de maior amplitude, se comparado ao controlador PID, para diversas variações do sinal de referência. Na Figura 5(b) observa-se maior amplitude do sinal de controle na ação do CPPNL. Na execução do ensaio apresentado na Figura 5, a Integral do Erro Absoluto para o sistema com controlador PID e para o sistema com CPPNL são, respectivamente, $IAE_{PID} = 105204,9403$ e $IAE_{CPPNL} = 55416,4216$.

Observa-se na Figura 5(b), $\omega_{ref} = 500 \text{ rpm}$ para $k = 10$ para . Em seguida, observando-se os sinais de saídas dos sistemas com CPPNL e PID, nota-se tempo de resposta transitória menor para o sistema com CPPNL. De forma semelhante, nota-se tempo de resposta transitória menor para o sistema com CPPNL, para as variações onde $\omega_{ref} = 1800 \text{ rpm}$, para $k = 210$ e $\omega_{ref} 1500 \text{ rpm}$, para $k = 810$. Ainda para a redução do sinal de referência observada em $k = 410$ onde $\omega_{ref} = 1000 \text{ rpm}$, observa-se menor tempo de regime transitório para o sistema com CPPNL. Neste caso, nota-se a inércia do motor CC, onde, mesmo com sinal de controle nulo, a velocidade do motor CC decai lentamente. Ainda observando a Figura 5(b), o overshoot evidenciado para o sistema com controlador PID apresenta valor de até da variação do sinal de referência. Para o sistema com CPPNL o overshoot é menor que da variação deste sinal.

4 | CONCLUSÃO

O modelo NARMAX obtido foi capaz de representar adequadamente o sistema real. O modelo obtido apresentou aproximação de 92,124% ao sinal do sistema real, para sinal de excitação com ampla variação de amplitude. A atuação do CPPNL conduz a velocidade do motor CC ao valor referenciado com pequeno período transitório e baixa amplitude de overshoot. Para sinal de uma variação de amplitude, a atuação do CPPNL apresenta *IAE* 43,73% menor se comparado ao controlador PID. Para sinal de uma variação de amplitude, a atuação do CPPNL apresenta *IAE* 42,67% menor se comparado ao controlador PID. Os resultados obtidos apresentam a aplicabilidade do CPPNL para busca de controle refinado para velocidade de motor de corrente contínua acionado por retificador trifásico controlado.

5 | RECONHECIMENTO

Os autores gostariam de agradecer o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (Fapeg) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela assistência financeira para esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Aguirre, L. A. (2004). *Introdução à Identificação de Sistemas - Técnicas Lineares e Não-lineares Aplicadas a Sistemas Reais*. UFMG.
- Camacho, E. F., & Alba, C. B. (2013). *Model Predictive Control*. Springer Science & Business Media.
- Findeisen, R., & Allgöwer, F. (2002). An introduction to nonlinear model predictive control. *21st Benelux Meeting on Systems and Control*, 229-237.
- Franklin, G. F., Powell, J. D., & Emami-Naeini, A. (2013). *Sistemas de Controle para Engenharia* (6 ed.). Bookman.
- Plucênio, A. (2010). Desenvolvimento de técnicas de controle não linear para elevação de fluidos multifásicos. Florianópolis, SC.
- Richalet, J., Rault, A., Testud, J. L., & Papon, J. (1978). Model predictive heuristic control. *Automatica (Journal of IFAC)*, 14(5), 413-428. *Automatica (Journal of IFAC)*, 14(5), 413-428.
- Thomé, F. F. (2013). Controle Preditivo Robusto de Sistemas Não Lineares com Atraso. *Tese (Doutorado)*. Florianópolis, SC.

CAPÍTULO 7

IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA DE PRESENÇA USANDO LEITOR CCD E CRIPTOGRAFIA NO MODELO DE CIFRA DE VIGÈNERE

Éric Dias Souza

Colégio Univap Centro - Colégio Técnico Antônio
Teixeira Fernandes, Av. Paraibuna, 75, Centro,
12245-020 - São José dos Campos-SP, Brasil,
ericrlg@gmail.com

Lucas Alexandre Silva Bernardes Rosa

Colégio Univap Centro - Colégio Técnico Antônio
Teixeira Fernandes, Av. Paraibuna, 75, Centro,
12245-020 - São José dos Campos-SP, Brasil,
lucas.rosa14@gmail.com

Victor Francisco Rigolo Fernandes de Almeida

Colégio Univap Centro - Colégio Técnico Antônio
Teixeira Fernandes, Av. Paraibuna, 75, Centro,
12245-020 - São José dos Campos-SP, Brasil,
victorfrfa@gmail.com

Wagner dos Santos Clementino de Jesus

Colégio Univap Centro - Colégio Técnico Antônio
Teixeira Fernandes, Av. Paraibuna, 75, Centro,
12245-020 - São José dos Campos-SP, Brasil,
wagner@univap.br.

RESUMO: Atualmente, em grande parte das instituições de ensino, o controle de presença escolar é realizado por meio da entrega das carteirinhas dos alunos durante o período de entrada. Após a entrega, os inspetores escolares precisam separar as carteirinhas, uma-a-uma, de forma totalmente manual, e anotar em uma ficha a relação dos alunos que compareceram no dia para passar à orientação educacional. O

intuito deste projeto é desenvolver uma solução com o uso de um software que possibilite a automatização do processo de registro da presença dos alunos com a finalidade de agilizar e aumentar a segurança contra fraudes nos registros presenciais utilizando-se de código de barras e criptografia para a verificação de presença dos estudantes.

PALAVRAS-CHAVE: Sistema, Presença, Leitor_CCD, Criptografia.

INTRODUÇÃO

O controle de frequência dos alunos de uma instituição geralmente ocorre por meio de processos manuais, realizados por funcionários designados a tal função. Os métodos mais comuns para tal controle são a chamada oral, realizada em cada turma existente, ou o sistema de entrega de cartões de identificação escolar, fornecidos pela instituição a cada aluno, onde posteriormente o inspetor do colégio ou um funcionário designado a tal função, realiza a contagem e verificação dos alunos presentes por meio das mesmas.

“Um código de barras é formado por uma única sequência de barras e espaços, variando sua altura e espessura, e impressos para representarem de uma forma única um

determinado produto. ” (DIAS, 2009). Estas simbologias se apresentam em duas variedades: o código bidimensional ou de duas dimensões, que possui as informações contidas em duas direções, onde a leitura feita em dois sentidos, com símbolos geralmente quadrados ou retangulares, com elevada capacidade de armazenamento (100 a 2000 caracteres) e os códigos lineares, que têm sua representação simbólica de informações em apenas uma direção.

A implementação de um sistema utilizando-se códigos de barras, impressos nos cartões de identificação, junto com um método de criptografia para a proteção contra fraudes no sistema traria mais agilidade no lançamento de faltas no sistema de registros da instituição, visto que a contagem individual dos alunos que compareceram no dia letivo seria feita inteiramente pelo software, cabendo aos funcionários apenas o registo no sistema da instituição, dispensando o trabalho manual de contagem dos cartões ou, no caso de algumas localidades, a chamada oral por turmas, e reforçando a segurança e fidelidade dos registros presenciais criptografados, podendo ser lidos somente através do uso do programa (ROUTO, 2011).

METODOLOGIA

Para o desenvolvimento desta solução, foi utilizada a linguagem de programação C#, com a técnica de desenvolvimento RAD (Rapid Application Development). O C# (C Sharp) é uma linguagem de programação orientada à objetos, criada pela Microsoft, e derivada do C e C++. Segundo Wille (CHRISTIAN, 2001): “O C# é uma linguagem simples e moderna, pois possui diversos recursos, e não só é projetada para ser a linguagem principal de escrita de aplicativos .NET, como também possui maior segurança que seus antecessores. ” Também foi utilizado, com a finalidade do armazenamento de dados relacionados ao registro da presença dos estudantes, o sistema de banco de dados em linguagem SQL. O SQL foi desenvolvido originalmente para operar em dados nos bancos de dados que seguem o modelo relacional.

O uso do código de barras no software se dará por meio do padrão COD128. O COD128 (Código 128) é o código de barras mais versátil na categoria 1-D em termos de potencial de armazenamento de informações, tornando-o assim também mais denso do que a maioria. A origem de seu nome vem do fato de que ele pode codificar todos os 128 caracteres ASCII, o que inclui não só letras e números, mas também sinais de pontuação, símbolos, entre outros (DIAS, 2009). O equipamento usado para realizar a leitura dos códigos é o modelo BS300 da fabricante Elgin, que é equipado com tecnologia ótica de última geração. Ele reconhece automaticamente cerca de vinte diferentes códigos de barras, como Código 39 e Código 128, utilizado no programa. Este leitor também possui interface plug-and-play para teclado, possibilitando a leitura do código de barras e a escrita dos dados contidos facilmente em qualquer ambiente de software.

Os dados contidos nos códigos de barras dos cartões de identificação serão codificados utilizando a Cifra de Vigenère, um método de encriptação que utiliza diferentes séries da cifra de César baseadas nas letras de uma palavra-chave. A cifragem é realizada, conforme demonstrado no diagrama 1, com o uso de uma tabela de alfabetos, denominada “quadrado de Vigenère”, que consiste no alfabeto escrito 25 vezes em linhas diferentes (alfabeto de 25 símbolos), cada um deslocado ciclicamente para a esquerda comparado com o alfabeto anterior, de forma a corresponder às 25 cifras de César possíveis (Hans et al., 2018).



Figura 1 – Diagrama representativo do algoritmo de criptografia
 Fonte: o Autor.

RESULTADOS

Ao abrir o programa, o usuário terá as operações “Iniciar”, que contém a funcionalidade do procedimento de leitura do código de barras dos cartões escolares, e a operação “Cadastrar Aluno”, onde serão encontradas as opções de cadastro individual de um aluno, ou a importação de um arquivo de texto contendo os dados necessários para o cadastro, como representado na figura 2.

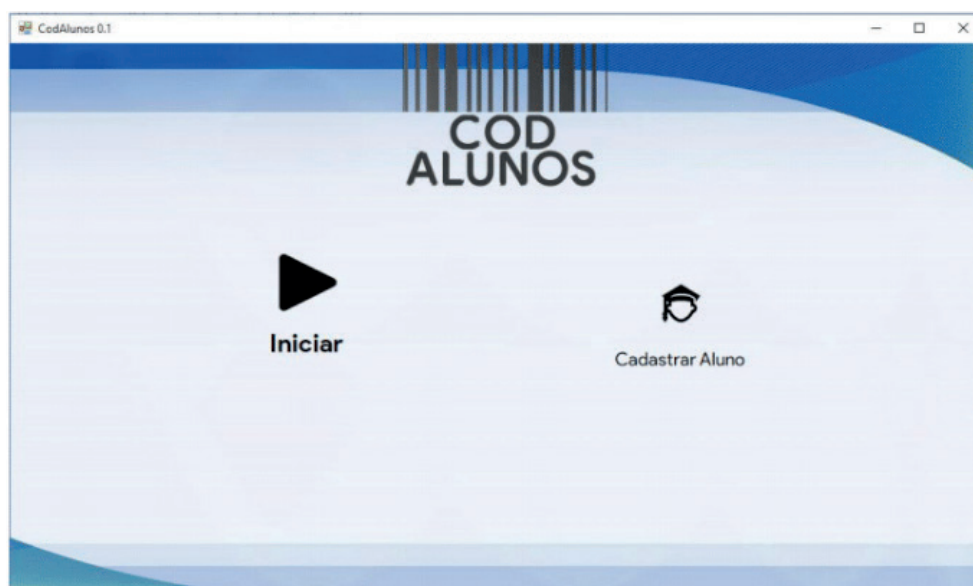


Figura 2 - Tela Inicial do programa
 Fonte: o Autor.

Na operação “Iniciar”, será apresentada uma tela, conforme a figura 3, inicialmente

em branco, contendo apenas a instrução “Aproxime o código de barras no leitor”. Quando aproximado este código, é realizada a leitura e decifração do código impresso no cartão do aluno, e indicados na tela o RA (Registo do Aluno), nome e foto do aluno, conforme os dados cadastrados no banco de dados do programa e atribuídos unicamente ao código de barras do cartão. Juntamente aos dados, apresenta-se a confirmação do registro da presença do estudante no dia letivo em questão.

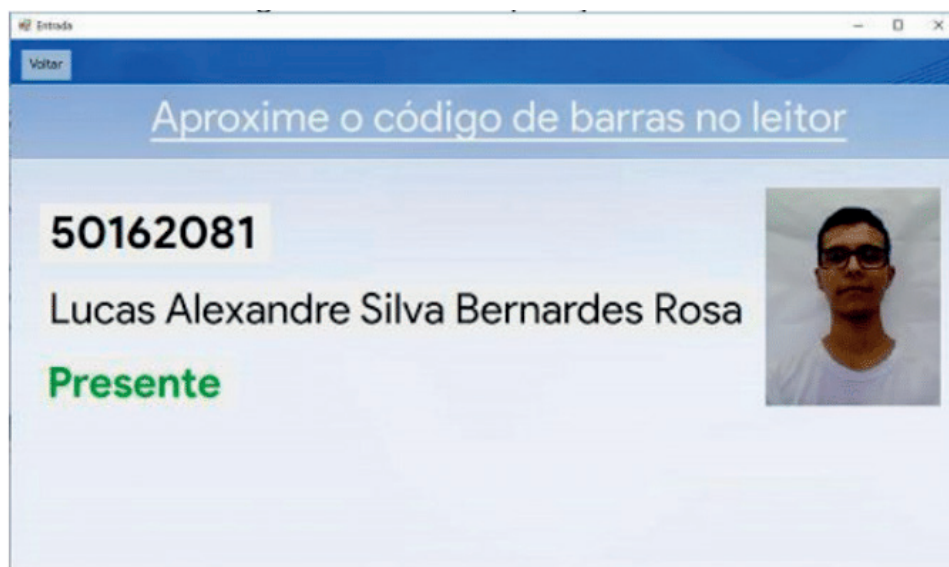


Figura 3 - Tela da operação “Iniciar”

Fonte: o Autor.

Na operação “Cadastrar Aluno”, representada na figura 4, o usuário terá as opções de preencher os campos necessários para o cadastro de um aluno, a inserção da foto do mesmo, e a opção de importar um arquivo de texto contendo os dados de mais de um aluno, desta forma, é possível cadastrar uma turma inteira sem a necessidade de inserir os dados individualmente por cada aluno.

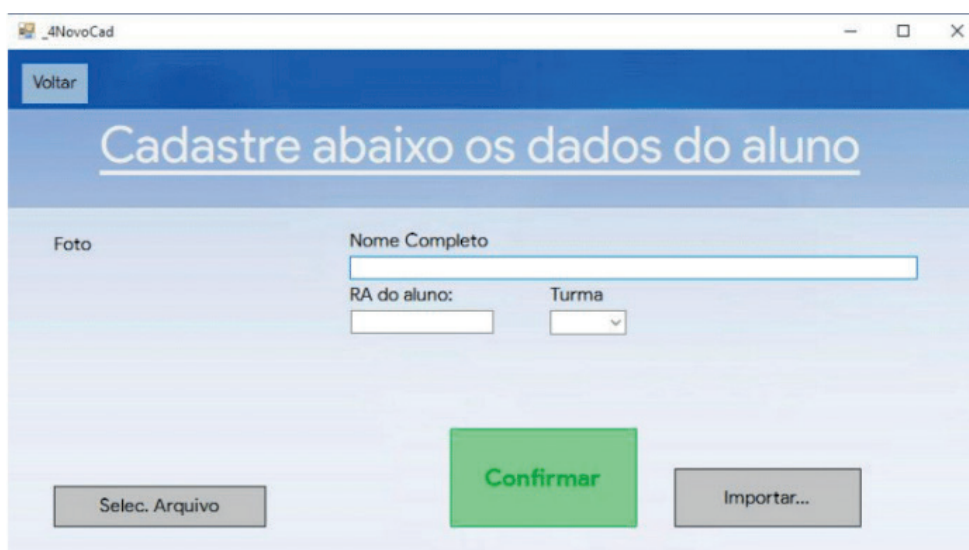


Figura 4 – Tela de operação “Cadastrar Aluno”

Fonte: o Autor.

DISCUSSÃO

Considerando os atuais métodos aplicados na grande maioria das instituições de ensino para registrar a presença de seus estudantes, os resultados deste projeto ilustram o que pode ser considerada uma forma mais segura e ágil de registro presencial diário, com o uso da Cifra de Vigenère como formato de criptografia demonstra que um método rápido e eficaz para codificar os dados pode trazer à um programa muito mais segurança e dificultar modos de fraude ao mesmo. O tempo de trabalho e número de funções de um inspetor escolar também sofreria alterações, uma vez que atualmente, em algumas ocasiões, o mesmo é encarregado de realizar o processo de contagem manual dos cartões atuais de identificação e registrar em tabelas os presentes e ausentes, e com o uso do software em questão, as funções estariam resumidas apenas em registrar os ausentes de acordo com os registros do programa, que armazenam os indivíduos presentes e que registraram sua presença com seus cartões ao leitor de código de barras. Assim, o tempo economizado pode ser utilizado para outras funções e a jornada de trabalho ser melhor aproveitada.

CONCLUSÃO

Com base nos estudos relacionados ao desenvolvimento de software, utilização de códigos de barras e criptografia, foi possível desenvolver um projeto que visa otimizar o cotidiano de estudantes e funcionários do ambiente escolar, agilizando o processo de registro presencial com a automação do mesmo. O desenvolvimento deste tipo de software não necessita ser aplicado especificamente a um ambiente escolar, podendo também ser expandido para outras áreas, como comercial e até mesmo em indústrias, devido ao conceito de sua utilização se aplicar a vários ambientes semelhantes, onde existe o registro de chegada, presença ou saída.

REFERÊNCIAS

BAARS, H. et al. **Fundamentos de segurança da informação**: com base na ISO 27001 e na ISO 27002. 1 ed. São Paulo: Brasport, 2018. 256 p.

DIAS, E. M. **Código de barras**. Universidade Católica de Brasília. Departamento de Matemática. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.ucb.br/sites/100/103/tcc/22008/eduardomarcquesdias.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2018.

RIBEIRO, J.T. **Cifra de Vigenère: Técnicas de Data Mining para Criptoanálise**. Braga: Universidade do Minho, 2007. Disponível em: <<http://wiki.di.uminho.pt/wiki/pub/Education/Criptografia/CriptografiaMestrados0607/Relatorio-Joel.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2018.

TAYLOR, Allen G. **SQL for dummies**. 8. Ed. New Jersey: Hoboken, 2013. 483p.

TERADA, Routo. **Segurança de Dados**, Blucher 2ª ed. 2011.

WILLE, C. **Apresentando C#**. São Paulo: Berkeley (Brasil), 2001.

MODELAGEM DINÂMICA E CONTROLE PID DE MANIPULADORES ROBÓTICOS COM APLICAÇÃO NO ROBÔ DENSO VP6242G

Leonardo Augusto Arruda

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

Márcio Roberto Covacic

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

Ruberlei Gaino

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

RESUMO: Com o passar dos anos, manipuladores robóticos se tornam cada vez mais usuais em diversas áreas, substituindo o homem em muitos cargos em grandes indústrias em sua linha de produção e até mesmo outros setores da economia. Entender o funcionamento e saber programar um manipulador é uma tarefa muito importante. Pensando nisso que esse trabalho propõe a modelagem dinâmica de um manipulador. A modelagem dinâmica pode ser realizada por vários métodos diferentes, sendo que o método apresentado nesse trabalho foi o de Lagrange. O método de Lagrange utiliza as energias potencial e cinética para o cálculo do torque em cada junta que compõe o manipulador robótico. Esse tipo de modelagem

acaba sendo complexa e trabalhosa para robôs com muitas juntas, como é o caso do Denso VP6242G e muitas vezes é necessário recorrer à ferramentas como a Toolbox de Peter Corke (2011). Essa Toolbox apresenta vários métodos relacionados à modelagem de manipuladores. Após a modelagem ser feita, foi realizado o controle do robô com torque computado e PID, esse controle objetiva fazer com que as coordenadas reais lidas das juntas sejam muito próximas das coordenadas desejadas. Simulando o controle com PID, percebeu-se que houve um desvio percentual muito pequeno em relação à posição desejada, com o maior erro de 0,35 %, mostrando um resultado muito satisfatório.

PALAVRAS-CHAVE: manipulador robótico; controle; torque computado.

ABSTRACT: Over the years, robotic manipulators have become increasingly common in many areas, replacing man in many positions in large industries in his production line and even other sectors of the economy. Understanding the operation and knowing how to program a manipulator is a very important task. Thinking about this, this work proposes the dynamic modeling of a manipulator. Dynamic modeling can be performed by several different methods, and the method presented in this work was Lagrange. The Lagrange method uses the

potential and kinetic energies to calculate the torque at each joint that makes up the robotic manipulator. This type of modeling turns out to be complex and cumbersome for robots with many joints, such as the Denso VP6242G and it is often necessary to use tools such as Peter Corke's Toolbox (2011). This Toolbox presents several methods related to manipulator modeling. After the modeling was done, the control of the robot with computed torque and PID was performed, this objective control to make the actual coordinates read of the joints very close to the desired coordinates. Simulating the control with PID, it was noticed that there was a very small percentage deviation from the desired position, with the biggest error of 0.35

KEYWORDS: robotic manipulator; control; computed torque.

1 | INTRODUÇÃO

Manipuladores Robóticos fazem parte de um campo muito extenso e complexo da engenharia. Principalmente porque se utilizam de várias teorias e estudos de diversas disciplinas, desde física à processamento de sinais.

Pode-se estudar apenas a cinemática de manipuladores robóticos sem considerar as forças necessárias para realizar movimento. Mas, nesse trabalho, consideraremos as equações de movimento para o manipulador, ou seja, como o manipulador se comporta após um torque ser aplicado em suas juntas.

A dinâmica de manipuladores é uma parte complexa e que pode ser abordada de diversas formas. Esse capítulo aborda o estudo da dinâmica utilizando o método de Lagrange, aplicações em manipuladores e métodos computacionais de se obter o modelo dinâmico.

No método de Lagrange, uma ferramenta importante a ser usada é a matriz Jacobiana. Com ela é possível obter a relação entre as velocidades na ponta e as velocidades das juntas. Seu entendimento é muito importante e por isso, a sessão seguinte explica como obtê-la para se conseguir realizar a modelagem pelo método de Lagrange (MARTINS FILHO et al, 2004).

2 | A MATRIZ JACOBIANA

Em um manipulador robótico, a relação entre as velocidades V de um certo ponto e as velocidades de cada junta \dot{q} é dada pela equação 1.

$$V = J(q)\dot{q} \quad (1)$$

$J(q)$ é chamada de matriz Jacobiana, ela estabelece uma relação linear entre os vetores de velocidade no espaço cartesiano com as velocidades no espaço de juntas. Logo, ela é muito importante no controle dos movimentos dos manipuladores. A equação 1 pode ser dividida em duas equações lineares, uma relacionando a velocidade linear v e outra relacionando a velocidade angular ω , como mostra a equação 2.

$$\begin{bmatrix} v \\ \omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_v \\ J_\omega \end{bmatrix} \dot{q} \quad (2)$$

Os vetores v e ω sempre terão dimensão 3×1 , pois são as velocidades em cada um dos eixos coordenados, x, y e z. O vetor \dot{q} representa as velocidades nas juntas, logo terá dimensão $N \times 1$, sendo N o número de juntas do manipulador. Assim, a matriz Jacobiana sempre terá dimensão $6 \times N$ (ABDALLAH et al, 2003).

Para o robô Denso VP6242G com 6 graus de liberdade, manipulador mais aprofundado nesse material, a matriz Jacobiana terá dimensão de 6 linhas e 6 colunas.

Para exemplificar, Considerando o manipulador da figura 1, deve-se obter a matriz jacobiana que relaciona a velocidade linear no ponto P com a velocidade das juntas.

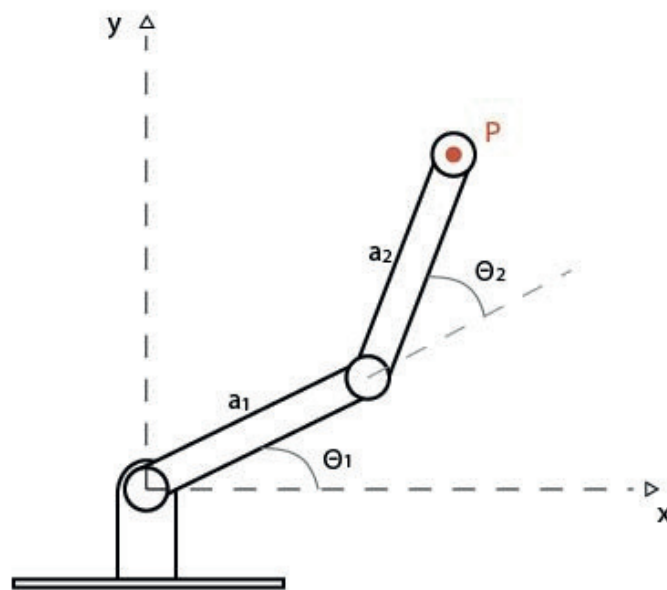


Figura 1: Esquemático do manipulador robótico de 2 graus de liberdade.

Fonte: do autor.

No plano cartesiano, o ponto P pode ser representado pelas suas componentes em $x (P_x)$ e em $y (P_y)$. Aplicando trigonometria, o valor de P_x é

$$P_x = a_1 \cdot \cos\theta_1 + a_2 \cdot \cos (\theta_1 + \theta_2)$$

e P_y vale

$$P_y = a_1 \cdot \sen\theta_1 + a_2 \cdot \sen (\theta_1 + \theta_2).$$

Derivando as duas equações em relação ao tempo, obtêm-se

$$\dot{P}_x = -a_1 \cdot \dot{\theta}_1 \cdot \sen\theta_1 - a_2 \cdot (\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_2) \cdot \sen (\theta_1 + \theta_2)$$

e

$$\dot{P}_y = a_1 \cdot \dot{\theta}_1 \cdot \cos\theta_1 + a_2 \cdot (\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_2) \cdot \cos (\theta_1 + \theta_2).$$

Pode-se agrupar os termos das duas equações em uma equação matricial, obtida em 3.

$$\begin{bmatrix} \dot{P}_x \\ \dot{P}_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a_1 \cdot \text{sen}\theta_1 - a_2 \cdot \text{sen}(\theta_1 + \theta_2) & -a_2 \cdot \text{sen}(\theta_1 + \theta_2) \\ a_1 \cdot \text{cos}\theta_1 + a_2 \cdot \text{cos}(\theta_1 + \theta_2) & a_2 \cdot \text{cos}(\theta_1 + \theta_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Analisando somente a componente linear e comparando a equação 3 com a equação 2. Nota-se que a matriz

$$\begin{bmatrix} -a_1 \cdot \text{sen}\theta_1 - a_2 \cdot \text{sen}(\theta_1 + \theta_2) & -a_2 \cdot \text{sen}(\theta_1 + \theta_2) \\ a_1 \cdot \text{cos}\theta_1 + a_2 \cdot \text{cos}(\theta_1 + \theta_2) & a_2 \cdot \text{cos}(\theta_1 + \theta_2) \end{bmatrix}$$

é a matriz Jacobiana desse sistema, considerando somente a componente da Jacobiana de velocidades lineares.

2.1 Cálculo da Matriz Jacobiana

Considerando um ponto M rotacionando em torno do eixo como visto na figura 2, sabe-se que o vetor de velocidade angular ω aponta para a direção do eixo da rotação e o vetor de velocidade linear v , causado pela rotação, é dado pelo produto vetorial entre ω e o vetor posição p do ponto M:

$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{p}.$$

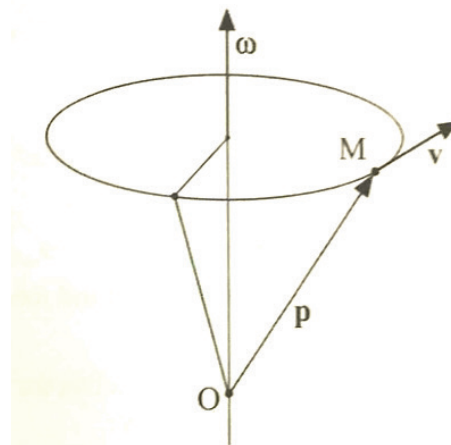


Figura 2: Esquemático do manipulador robótico de 3 graus de liberdade.

Fonte: ABDALLAH et al.

O vetor de velocidade linear da ponteira para um manipulador com n juntas é dado pela contribuição de todas as juntas. A velocidade da ponteira causada pela rotação da junta de revolução i é

$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega}_i \times (\mathbf{p} - \mathbf{p}_i),$$

sendo p o vetor posição da ponteira, p_i o vetor posição da junta i e ω_i o vetor de velocidade angular da junta i , que por sua vez, pode ser calculado por

$$\omega_i = \dot{\theta}_i z_{i-1}, \quad (4)$$

onde $\dot{\theta}_i$ é a amplitude da velocidade angular da junta i e z_{i-1} é a direção z positiva da junta anterior.

Se todas as juntas do manipulador são de revolução, a velocidade linear total na ponteira é a soma dos vetores de velocidades gerados por cada uma das juntas. Referenciando na base, o vetor de velocidades será

$$v = \sum_{i=1}^n [\omega_i \times (p - p_i)] = \sum_{i=1}^n [z_{i-1} \times (p - p_i)] \dot{\theta}_i,$$

ou, em forma matricial:

$$v = [z_0 \times (p - p_0) \quad z_1 \times (p - p_1) \quad \dots \quad z_{n-1} \times (p - p_{n-1})] \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \dots \\ \dot{\theta}_n \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Sendo $p_0 = [0 \ 0 \ 0]'$ e $z_0 = [0 \ 0 \ 1]'$. Na equação 5, todos os vetores são referenciados em relação à base (frame 0). Para obter esse vetores referenciados à base, deve-se realizar o produto das matrizes de transformação de cada junta, por exemplo, para se obter a vetores de índice $n-1$ deve-se inicialmente obter a matriz que referencia o frame $n-1$ à base, calculada por ${}^0T_{i-1} = T_1 \cdot T_2 \cdot \dots \cdot T_{n-1}$.

Os vetores z_1 a z_{n-1} serão compostos pelas três primeiras linhas da terceira coluna das matrizes de transformação, já os vetores p_1 a p_{n-1} , serão compostos pelas três primeiras linhas da quarta coluna da matriz de transformação. O vetor p é dado pelas três primeiras linhas da quarta coluna da matriz de transformação que leva em conta a ponteira, calculada por ${}^0T_{pont} = {}^0T_{i-1} \cdot T_i \cdot T_{pont}$.

Agora, calcula-se o vetores das velocidades angulares. A equação 4 indica a velocidade angular da junta i . Para velocidade angular na ponteira, soma-se as contribuições de cada uma das juntas, como é mostrado em

$$\omega = \sum_{i=1}^n (\dot{\theta}_i z_{i-1}),$$

ou em forma matricial:

$$\omega = [z_0 \quad z_1 \quad \dots \quad z_{n-1}] \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \dots \\ \dot{\theta}_n \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Na equação 6, os vetores são os mesmos da equação 5 e devem estar referenciados à base.

Agrupando as equações 5 e 6, obtêm-se

$$\begin{bmatrix} v \\ \omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_0 \times (p - p_0) & z_1 \times (p - p_1) & \dots & z_{n-1} \times (p - p_{n-1}) \\ z_0 & z_1 & \dots & z_{n-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \dots \\ \dot{\theta}_n \end{bmatrix} \quad (7)$$

Comparando a equação 7 com a equação 2, nota-se que a matriz

$$\begin{bmatrix} z_0 \times (p - p_0) & z_1 \times (p - p_1) & \dots & z_{n-1} \times (p - p_{n-1}) \\ z_0 & z_1 & \dots & z_{n-1} \end{bmatrix} \quad (8)$$

é a matriz Jacobiana do sistema.

3 | DINÂMICA DO MANIPULADOR COM MATRIZ JACOBIANA

Após o cálculo da Jacobiana, é possível, a partir de Siciliano (2008) e Abdallah (1993), fazer a modelagem dinâmica de um manipulador robótico de 3 graus de liberdade (figura 3).

Considera-se o vetor de posições $q = [q_1 q_2 q_3]$, onde q_i representa o ângulo da i -ésima junta de revolução. Deve-se considerar a definição da função lagrangiana

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) = K - U, \quad (9)$$

sendo K a energia cinética e U a energia potencial do sistema.

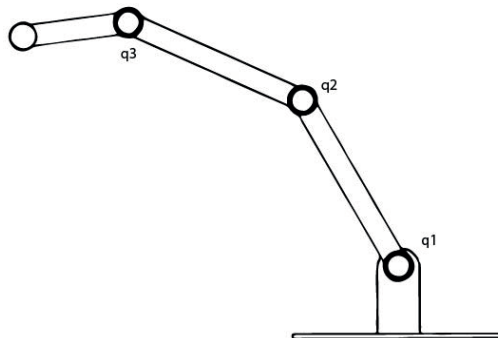


Figura 3: Esquemático do manipulador robótico de 3 graus de liberdade.

Fonte: do autor.

A equação deste sistema dinâmico será dada por

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} = Q, \quad (10)$$

sendo Q o vetor de força generalizada.

A velocidade linear v_i do último elo (considerando a posição de seu centro de massa), é dada pela contribuição da derivada da posição angular de cada um dos elos como mostra a equação 11. Essa contribuição é dada pela matriz Jacobiana.

$$v_i = J_{L1}^i \cdot \dot{q}_1 + J_{L2}^i \cdot \dot{q}_2 + J_{L3}^i \cdot \dot{q}_3 \quad (11)$$

Os elementos J_{Lc}^i representam o i -ésimo vetor linha da matriz 3x3 para velocidades do elo c . Assim, pode-se escrever a equação 11 para os três elos na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{L1}^1 & J_{L2}^1 & J_{L3}^1 \\ J_{L1}^2 & J_{L2}^2 & J_{L3}^2 \\ J_{L1}^3 & J_{L2}^3 & J_{L3}^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{bmatrix} \quad (12)$$

Análoga a velocidade linear, a velocidade angular ω_i do último elo é dada por:

$$\omega_i = J_{A1}^i \cdot \dot{q}_1 + J_{A2}^i \cdot \dot{q}_2 + J_{A3}^i \cdot \dot{q}_3, \quad (13)$$

onde os elementos J_{Ac}^i representam o i -ésimo vetor linha da matriz 3x3 para velocidades angulares do elo c . Assim, pode-se escrever a equação para os três elos na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{A1}^1 & J_{A2}^1 & J_{A3}^1 \\ J_{A1}^2 & J_{A2}^2 & J_{A3}^2 \\ J_{A1}^3 & J_{A2}^3 & J_{A3}^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Pode-se agrupar as matrizes 12 e 14 em uma única equação:

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \\ \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{L1}^1 & J_{L2}^1 & J_{L3}^1 \\ J_{L1}^2 & J_{L2}^2 & J_{L3}^2 \\ J_{L1}^3 & J_{L2}^3 & J_{L3}^3 \\ J_{A1}^1 & J_{A2}^1 & J_{A3}^1 \\ J_{A1}^2 & J_{A2}^2 & J_{A3}^2 \\ J_{A1}^3 & J_{A2}^3 & J_{A3}^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{bmatrix} \quad (15)$$

A matriz em 15 associa a velocidade angular das juntas com a velocidade angular e linear de um ponto do manipulador em relação à base. Ela é chamada de matriz Jacobiana (ORIOLO et al, 2009).

As energias cinéticas de translação e de rotação de cada elo são dadas respectivamente por:

$$K_{trans} = \frac{1}{2} m v^2 e$$

$$K_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2,$$

sendo a m a massa e I o momento de inércia de cada elo.

Considerando os vetores de velocidades obtidos anteriormente, pode-se definir a energia cinética de cada elo i como a soma entre as energias cinéticas translacionais e rotacionais:

$$K_i = \frac{1}{2} \cdot v_i^T \cdot m_i \cdot v_i + \frac{1}{2} \cdot \omega_i^T \cdot I_i \cdot \omega_i. \quad (16)$$

Substituindo as equações de velocidade lineares e angulares da matriz 15, pode-se obter a somatória da energia cinética total:

$$K = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^3 (\dot{q}^T J_L^{(i)T} m_i J_L^{(i)} \dot{q} + \dot{q}^T J_A^{(i)T} I_i J_A^{(i)} \dot{q}) \quad (17)$$

Pode-se definir a matriz $H(q)$ uma matriz baseada nos tensores de inércia individuais, assim:

$$H(q) = \sum_{i=1}^3 (J_L^{(i)T} m_i J_L^{(i)} + J_A^{(i)T} I_i J_A^{(i)}) \quad (18)$$

$$H(q) = \sum_{i=1}^3 (m_i \begin{bmatrix} J_{L1}^i \\ J_{L2}^i \\ J_{L3}^i \end{bmatrix} [J_{L1}^i \quad J_{L2}^i \quad J_{L3}^i] + I_i \begin{bmatrix} J_{A1}^i \\ J_{A2}^i \\ J_{A3}^i \end{bmatrix} [J_{A1}^i \quad J_{A2}^i \quad J_{A3}^i]) \quad (19)$$

Assim, pode-se escrever a energia cinética:

$$K = \frac{1}{2} \dot{q}^T H(q) \dot{q} \quad (20)$$

Já a energia potencial U em cada elo, pode ser calculada como se calcula em uma barra delgada. Sendo g o vetor de gravidade e r a posição do centro de massa no sistema de coordenadas base, pode-se calcular U :

$$U = \sum_{i=1}^3 m_i g^T \cdot r_i \quad (21)$$

Usando as equações 9 e 10, pode-se substituir as energias obtendo assim:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial K}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial U}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial K}{\partial q} + \frac{\partial U}{\partial q} = Q. \quad (22)$$

Calcula-se cada termo separadamente. Sendo

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial K}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{d}{dt} (H(q) \dot{q}) = H(q) \ddot{q} + \left(\frac{d}{dt} H(q) \right) \dot{q}, \quad (23)$$

e

$$\frac{d}{dt} H(q) = \frac{\partial H(q)}{\partial q} \cdot \frac{dq}{dt}. \quad (24)$$

Como a energia potencial não depende do tempo, sua derivada temporal é zero, como mostra a equação 25.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}} \right) = 0 \quad (25)$$

Usando a equação 21, temos que

$$\frac{\partial U}{\partial q} = \sum_{i=1}^3 m_i g^T \frac{\partial r_i}{\partial q_i}. \quad (26)$$

Na equação 26, o elemento $\frac{\partial r_i}{\partial q_i}$ é igual ao elemento j do j -ésimo vetor da matriz

12. A derivada parcial da energia potencial por q é também denominada de termo gravitacional, representado por G .

Substituindo os as equações encontradas na equação 10, pode-se obter

$$H(q)\ddot{q} + \left(\frac{\partial H(q)}{\partial \dot{q}}\dot{q} - H(q)\right)\dot{q} + \sum_{i=1}^3 m_i g^T J_{Li}^{(i)} = Q \quad (27)$$

que pode ser reescrita como:

$$D(q)\ddot{q} + C(q, \dot{q})\dot{q} + G(q) = \tau \quad (28)$$

$D(q)$ é a matriz de inércia e deve ser simétrica e positiva. $C(q, \dot{q})$ é a matriz que representa as forças centrípetas e de Coriolis. Já $G(q)$ representa a matriz gravitacional do sistema (ABDALLAH et al, 1993)

Se a ponteira do manipulador estiver em contato com o ambiente, uma porção dos torques de atuação é usada para balancear os torques induzidos nas juntas pelas forças de contato. Esse torque é dado por

$$J(q)^T F_e,$$

onde F_e denota o vetor de forças e momento exercido pela ponteira no ambiente (Siciliano et al, 2008)

3.2 Exemplo Modelagem 2 DOF

Considerando um manipulador robótico de 2 graus de liberdade, é possível calcular a matriz Jacobiana e a usar para obter a modelagem dinâmica. Nesse exemplo, utilize massas e momentos de inércia unitários.

Supondo que as matrizes de transformação para uma determinada posição são:

$${}^0T_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{8} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad {}^1T_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \frac{21}{100} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^0T_2 = {}^0T_1 \cdot {}^1T_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \frac{67}{200} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Como o manipulador possui apenas duas juntas, a matriz Jacobiana do sistema, será

$$J = \begin{bmatrix} z_0 \times (p - p_0) & z_1 \times (p - p_1) \\ z_0 & z_1 \end{bmatrix}.$$

Foi aprofundado o estudo da jacobiana na sessão 1. O vetor z_0 vale $[0 \ 0 \ 1]'$ e p_0 vale $[0 \ 0 \ 0]'$, como visto anteriormente. Os vetores z_1 e p_1 são obtidos na matriz de transformação 0T_1 e valem $[0 \ -1 \ 0]'$ e $[0 \ 0 \ \frac{1}{8}]'$, respectivamente. Já o

vetor p é obtido na matriz e vale 0T_2 e vale $[0 \ 0 \ \frac{67}{200}]'$.

Substituindo esses valores e realizando o cálculo, a matriz Jacobiana do manipulador será

$$J = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \frac{67}{200} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Agora, pode-se calcular as matrizes segundo a dedução da sessão anterior. A partir da equação 19, calcula-se a matriz H:

$$H = \begin{bmatrix} 1,112 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Como o manipulador encontra-se parado, a matriz C de coriolis é calculada como -H, já a matriz Gravitacional é dada pela equação 26. Calculando tem-se

$$G = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 3,283 & 0 \end{bmatrix}.$$

Assim, o modelo dinâmico desse manipulador robótico é

$$\begin{bmatrix} 1,112 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \ddot{q} + \begin{bmatrix} -1,112 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \dot{q} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 3,283 & 0 \end{bmatrix} = Q.$$

3.3 Modelagem Denso VP6242G de 6 graus de Liberdade

Uma modelagem será realizada no manipulador robótico Denso VP-6242. Ele possui 6 juntas rotacionais, cada uma com um *encoder* para medir o deslocamento angular de cada junta. Esse manipulador possui uma alta precisão e pode ser usado para os mais diversos fins (QUANSER, 2013).

A modelagem do robô Denso VP6242G de 6 graus de Liberdade segue os cálculos realizados na sessão anterior. Inicialmente, calcula-se a matriz Jacobiana, que como mostrado em 1 é:

$$J = \begin{bmatrix} z_0 \cdot (p - p_0) & z_1 \cdot (p - p_1) & z_2 \cdot (p - p_2) & z_3 \cdot (p - p_3) & z_4 \cdot (p - p_4) & z_5 \cdot (p - p_5) \\ z_0 & z_1 & z_2 & z_3 & z_4 & z_5 \end{bmatrix} \quad (29)$$

Sendo $z_0 = [001]'$, $p_0 = [000]'$. z_i é dado pelas matrizes de transformação obtidas na sessão anterior, sendo um vetor composto pelas 3 primeiras linhas da terceira coluna da matriz de transformação T_i . Já p_i é obtido nas três primeiras linhas da quarta coluna da matriz de transformação T_i (QUANSER, 2013)

O vetor p é obtido multiplicando as matrizes de transformação pela matriz de transformação da ferramenta acoplada na última junta do robô.

Como a matriz depende do vetor q de posição e da matriz de transformação da ferramenta acoplada T_{tool} , é possível criar um script no software *Matlab* para seu cálculo, no qual foi criada uma função que recebe a posição, velocidade e aceleração desejadas de cada junta e a partir das equações da seção anterior, calcula as forças não conservativas que devem atuar em cada um dos motores das juntas.

3.4 Modelagem utilizando Toolbox do Peter Corke

Como visto anteriormente, a modelagem utilizando o método de Lagrange é muito complexa e trabalhosa. Para evitar erros de cálculos foram desenvolvidos métodos computacionais baseados no método de Lagrange (bem como no método recursivo de Newton Euler) para obter o modelo dinâmico de um dispositivo robótico.

Em 1998, Peter Corke desenvolveu um algoritmo que calcula o modelo dinâmico de um manipulador robótico. Esse algoritmo será usado no *software Matlab* para modelar o manipulador Denso VP6242G (CORKE, 2011).

Para modelagem dinâmica do robô Denso, foi utilizado os parâmetros fornecidos pela fabricante. A massa de cada Elo é mostrada na tabela 1, juntamente com a posição de seu centro de massa.

	Massa (kg)	X (mm)	Y (mm)	Z (mm)
Link 1	3.1	0.35	78.90	7.93
Link 2	2.2	1.95	99.00	22.40
Link 3	2.0	52.40	14.65	3.60
Link 4	1.3	1.86	56.58	14.70
Link 5	0.8	0.67	1.60	16.70
Link 6	0.2	0.00	0.12	12.56

Tabela 1: Massa e posição do centro de massa de cada elo.

Fonte: QUANSER, 2013.

O momento de inércia de cada Elo, é fornecido na tabela 2.

	Jx (kg.m ²)	Jy (kg.m ²)	Jz (kg.m ²)
Link 1	0.0325	0.0053	0.0318
Link 2	0.0395	0.0065	0.0371
Link 3	0.0058	0.0099	0.0138
Link 4	0.0099	0.0020	0.0096
Link 5	0.0012	0.0013	0.0004
Link 6	0.0001	0.0001	0.0001

Tabela 2: Momento de inércia de cada elo.

Fonte: QUANSER, 2013.

A razão da engrenagem do motor de cada junta, assim como a constante de torque e os ângulos máximo e mínimo podem ser obtidos na tabela 3.

	Razão da engrenagem	Constante de Torque (N.m/l)	Limite máximo da junta (graus)	Limite mínimo da junta (graus)
Junta 1	120:1	0.38	160	-160
Junta 2	160:1	0.38	120	-120
Junta 3	120:1	0.22	160	20
Junta 4	100:1	0.21	160	-160
Junta 5	100:1	0.21	120	-120
Junta 6	100:1	0.21	360	-360

Tabela 3: Características dos motores de cada junta.

Fonte: Quanser, 2013.

Com todos esses insumos foi possível, com auxílio da *Robotic Toolbox for MATLAB* (Copyright Peter Corke 2017) fazer um *script* no *MATLAB* que criar um objeto que representa o manipulador Denso, o *denso6*. Nesse *script* também é criado um vetor com os valores da posição $q_{home} = [0 \ 0 \ -\frac{\pi}{2} \ 0 \ -\frac{\pi}{2} \ 0]$ e um *qzero* onde o valor nas seis juntas é zero.

A partir da criação do objeto, pode-se usar vários métodos fornecidos pela própria Toolbox, dentre eles, o mais importante nesse momento é o que calcula a dinâmica inversa, onde é passado a posição, velocidade e aceleração, respectivamente, de cada junta e a função retorna o vetor de forças não conservativas. É o método *rne*.

Como exemplo de utilização, a posição desejada é a setada em *qhome*, com o manipulador parado, ou seja, velocidade e aceleração zero. A função deve ser chamada como

```
tau=denso6.rne(qhome,qzero,qzero,'gravity',[0 0 9.8])
```

O valor da variável *tau* obtido foi de [0.0000 3.3956 5.5300 -0.1750 0.0053 -0.0000]. Esse valor de forças condiz com a prática pois as juntas 2 e 3 são as que são mais forçadas na posição desejada e são as duas maiores forças em módulo.

4 | CONTROLE POR TORQUE COMPUTADO

O controle de manipuladores robóticos é muito importante para que a resposta dinâmica do manipulador seja de acordo com os critérios previamente estabelecidos. Para efetuar o controle, necessita-se do modelo dinâmico do manipulador e a partir deles, pode-se usar as leis de controle para obter uma resposta do sistema desejada.

O controle pode ser feito de duas maneiras principais: controle de posição ou controle de movimento. No controle de posição, ou ponto-a-ponto, o manipulador passa por um conjunto discreto de pontos previamente estabelecidos, sem que haja uma trajetória definida. Já no controle por movimento, ou *tracking*, o manipulador se movimento por uma trajetória contínua definida, necessitando que o método de controle posicione-se no lugar correto todo instante, definindo uma curva contínua que forneça as posições desejadas. Para uma boa performance de controle, é essencial

que os erros entre as posições e velocidades desejadas com os valores obtidos nos sensores sejam próximos de zero (DEMASI, 2012).

Técnicas de controle linear somente são válidas quando o sistema estudado pode ser modelado por equações diferenciais lineares. Como nos manipuladores robóticos as forças centrífugas e de Coriolis variam com o quadrado da velocidade, caso seja usado um manipulador linear para movimentar o manipulador, pode haver perda de precisão a medida que a velocidade aumenta. Um controlador não-linear é capaz de compensar essas não-linearidades permitindo movimentos mais precisos mesmo com velocidades mais altas, é o Controle por Torque Computado.

Nos manipuladores robóticos, os atuadores convertem os sinais de entrada em torques de saída. Como os manipuladores são basicamente motores DC, eles são acionados por uma corrente i produzindo torque por uma relação linear k_a ,

$$\tau = k_a \cdot i_a. \quad (30)$$

O motor gira devido ao campo magnético induzido pela corrente, esse movimento gera uma tensão na armadura proporcional a velocidade de rotação do motor, ou seja

$$u = k_b \dot{q}.$$

O motor DC pode ser modelado como um circuito RL, com equação característica dada por

$$U = R_a \cdot i_a + L_a \frac{di_a}{dt} + k_b \dot{q}, \quad (31)$$

onde R_a e L_a e são a resistência e indutância da armadura.

Para conseguir torques maiores, são normalmente utilizados redutores nos motores, onde o eixo fica ligado à engrenagens que transmitem o torque. Assim, a velocidade do eixo de carga é reduzida em relação ao eixo do motor através de um coeficiente de redução n .

A inércia da carga J_L e a inércia do rotor J_m se relacionam formando uma inércia efetiva J_e dada por:

$$J_e = J_m + n^2 \cdot J_L.$$

Assim como o atrito dinâmico das juntas f_L e o atrito do rotor f_m se relacionam formando o atrito efetivo f_e dado por:

$$f_e = f_m + n^2 \cdot f_L.$$

Logo, o torque no eixo do motor é dado por:

$$\tau(t) = J_e \cdot \ddot{q}(t) + f_e \cdot \dot{q}(t) \quad (32)$$

4.1 Funções de Transferência

Aplicando a transformada de laplace nas equações 30, 31 e 32 têm-se

$$T(s) = k_a I_a$$

$$U(s) = R_a \cdot I_a + sL_a I_a + sk_b Q(s)$$

$$T(s) = s^2 J_e q(s) + s f_e Q(s)$$

Combinando as equações e aplicando o coeficiente de redução, obtêm-se a função de transferência

$$\frac{Q(s)}{U(s)} = \frac{nk_a}{(J_e L_a)s^3 + (L_a f_e + R_a J_e)s^2 + (R_a f_e + k_a k_b)s} \quad (33)$$

que em muitos casos pode ser simplificada porque a indutância é desprezível, tornando-se

$$\frac{Q(s)}{U(s)} = \frac{nk_a}{(R_a J_e)s^2 + (R_a f_e + k_a k_b)s}$$

4.2 Controlador PID

Controlar o manipulador consiste em fazer com que as coordenadas reais do motor sejam muito próximas das coordenadas desejadas. Para isso, é calculado um erro de posição subtraindo a posição desejada da atual, $e(t) = q^d(t) - q(t)$. Da mesma forma, é calculado o erro da velocidade, subtraindo a desejada da atual, $\dot{e}(t) = \dot{q}^d(t) - \dot{q}(t)$. Para complementar, é possível calcular a integral do erro, denominada ε .

Uma forma de incrementar a resposta do sistema é adicionando um ganho devido aos erros de posição, chamado de ganho proporcional (k_P) e um ganho devido aos erros de velocidade, chamado de ganho derivativo (k_D). Assim,

$$U(t) = \frac{k_P e(t) + k_D \dot{e}(t) + k_I \varepsilon}{n} \quad (34)$$

Aplicando a transformada de Laplace na equação 34 e substituindo na equação 33, obtêm-se a função de transferência para malha aberta. Para calcular a função de transferência entre a posição real e a desejada será necessário fazer uma retroalimentação unitária, gerando

$$\frac{Q(s)}{Q^d(s)} = \frac{(k_a k_D)s + k_a k_P}{(J_e L_a)s^3 + (L_a f_e + R_a J_e)s^2 + (R_a f_e + k_a k_b + k_a k_D)s + k_a k_P} \quad (35)$$

desprezando a indutância:

$$\frac{Q(s)}{Q^d(s)} = \frac{(k_a k_D)s + k_a k_P}{(R_a J_e)s^2 + (R_a f_e + k_a k_b + k_a k_D)s + k_a k_P} \quad (36)$$

O sistema modelado por um polinômio de grau 3 apresentado na equação 35 pode ser simplificado para grau 2 pois a indutância e a inércia efetiva que multiplicam o termo de terceiro grau são desprezíveis.

É possível observar que denominador da função de transferência da equação 36 satisfaz a equação

$$s^2 + 2\xi\omega_n s + \omega_n^2 = 0.$$

Onde ω_n é a frequência de oscilação do sistema e ξ é o coeficiente de amortecimento. Assim, comparando as duas expressões, pode-se obter

$$\omega_n^2 = \frac{k_a k_P}{J_e R_a}$$

e

$$2\xi\omega_n = \frac{R_a f_e + k_a k_b + k_a k_D}{J_e R_a}.$$

O sistema deve ter resposta criticamente amortecida ou super-amortecida para que ele tenha uma boa performance. Considerando a resposta criticamente amortecida, ou seja, $\xi = 1$, é possível calcular, usando as equações anteriores, os ganhos k_P e k_D :

$$k_P = \frac{\omega_n^2 J_e R_a}{k_a};$$

$$k_D = \frac{2\sqrt{k_a k_P J_e R_a} - R_a f_e - k_a k_b}{k_a}.$$

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização desse trabalho, inicialmente foi realizado um estudo sobre manipuladores robóticos, suas principais características e modelos. Em seguida, utilizou-se do software Matlab para cálculo das modelagens necessárias.

Após a modelagem, foi simulado o funcionamento do manipulador robótico Denso VP6242G utilizando o exemplar disponível no Laboratório Avançado de Controle e Automação do Departamento de Engenharia Elétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 Controle de Junta Robótica utilizando PID

O controle em manipuladores robóticos, visa diminuir o erro de posição ($e(t)$) e o de velocidade ($\dot{e}(t)$) de modo que eles se aproximem ao máximo de zero. Como os manipuladores possuem várias juntas, estão envolvidas múltiplas entradas e múltiplas saídas (*MIMO - multi-input, multi-output*), isto é, têm-se um vetor de posição, um de velocidade e um de aceleração desejada. Segundo CRAIG (2005), a lei de controle nesse caso é

$$\tau = \alpha\tau' + \beta,$$

onde

$$\begin{cases} \alpha = D(q) \\ \tau' = \ddot{q}^d + k_D \cdot \dot{e}(t) + k_P e(t) + k_I \varepsilon \\ \beta = C(q, \dot{q})\dot{q} + G(q). \end{cases} \quad (37)$$

Sendo k_I denominado ganho integral e ε sendo a integral do erro, onde $\dot{\varepsilon} = e(t)$. Usando as equações 37 e a equação 28, pode-se obter a lei de controle do torque computado:

$$\tau = D(q) \cdot [\ddot{q}^d + k_D \cdot \dot{e}(t) + k_P \cdot e(t) + k_I \cdot \varepsilon] + C(q, \dot{q})\dot{q} + G(q) \quad (38)$$

Na equação 38, os ganhos k_P e k_D são matrizes do formato nxn. Esses ganhos são determinados pelo controlador e visam otimizar a simulação do sistema.

Lewis define o sistema dinâmico de erro de trajetória de um robô com distúrbio como sendo

$$\begin{bmatrix} e \\ \dot{e} \\ \ddot{e} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -k_I & -k_P & -k_D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon \\ e \\ \dot{e} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} u + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} w.$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon \\ e \\ \dot{e} \end{bmatrix} \quad (39)$$

Sendo que o objetivo do sistema é minimizar a influência de w , que representa o torque exercido pelas dinâmicas não modeladas. Na prática w , o valor de w pode ser obtido medindo-se o sinal de torque real do motor e subtraindo do torque desejado. Considerando o modelo ideal, onde $w=0$ e substituindo e por ε a equação 39 se torna

$$u = \ddot{\varepsilon} + k_D \dot{\varepsilon} + k_P \varepsilon + k_I \varepsilon. \quad (40)$$

Assim, a função de transferência pode ser obtida fazendo a transformada de Laplace dos termos:

$$\frac{U(s)}{\varepsilon(s)} = \frac{1}{s^3 + k_D s^2 + k_P s + k_I}. \quad (41)$$

Analisando o denominador da equação 41, pode-se inferir que o polinômio característico do do erro de trajetória é dado por

$$Q = s^3 I + k_D s^2 + k_P s + k_I \quad (42)$$

Segundo o critério de estabilidade de Routh, é possível concluir que o polinômio exibido em 42 é instável se $k_{D_i} > 0$, $k_{I_i} > 0$ e $k_{P_i} k_{D_i} > k_{I_i}$.

A lei de controle, pode ser representada pelo diagrama de blocos da figura 4.

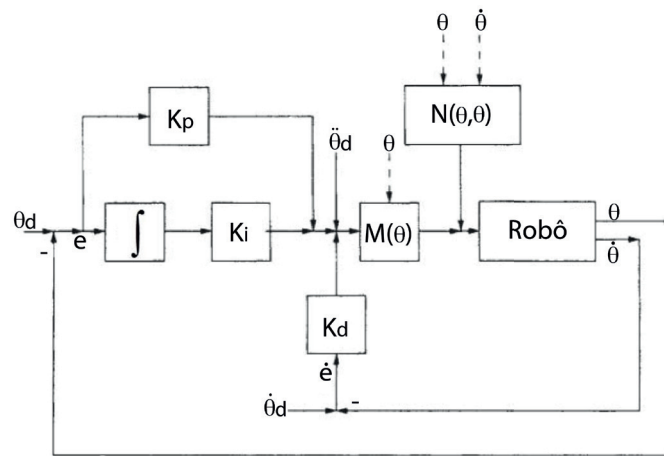


Figura 4: Diagrama de Blocos do Controlador.

Fonte: Lewis (adaptado).

No diagrama da figura 4, o ângulo da juntas e a velocidade angular são medidos no robô e subtraídos da posição e velocidade desejadas para se obter os erros de posição e velocidade, respectivamente. As matrizes M e N descrevem o modelo dinâmico do robô e as matrizes k_p , k_D e k_I são matrizes diagonais que descrevem os ganhos.

É possível aplicar o modelo do diagrama de blocos da figura 4 no MATLAB, utilizando as funções do Robotic Toolbox (CORKE, 2011). O resultado pode ser visto na figura 5.

O bloco *rne* faz a dinâmica inversa do robô, onde a partir de uma entrada de posição, velocidade e aceleração desejadas, ele calcula o torque necessário em cada uma das juntas rotacionais.

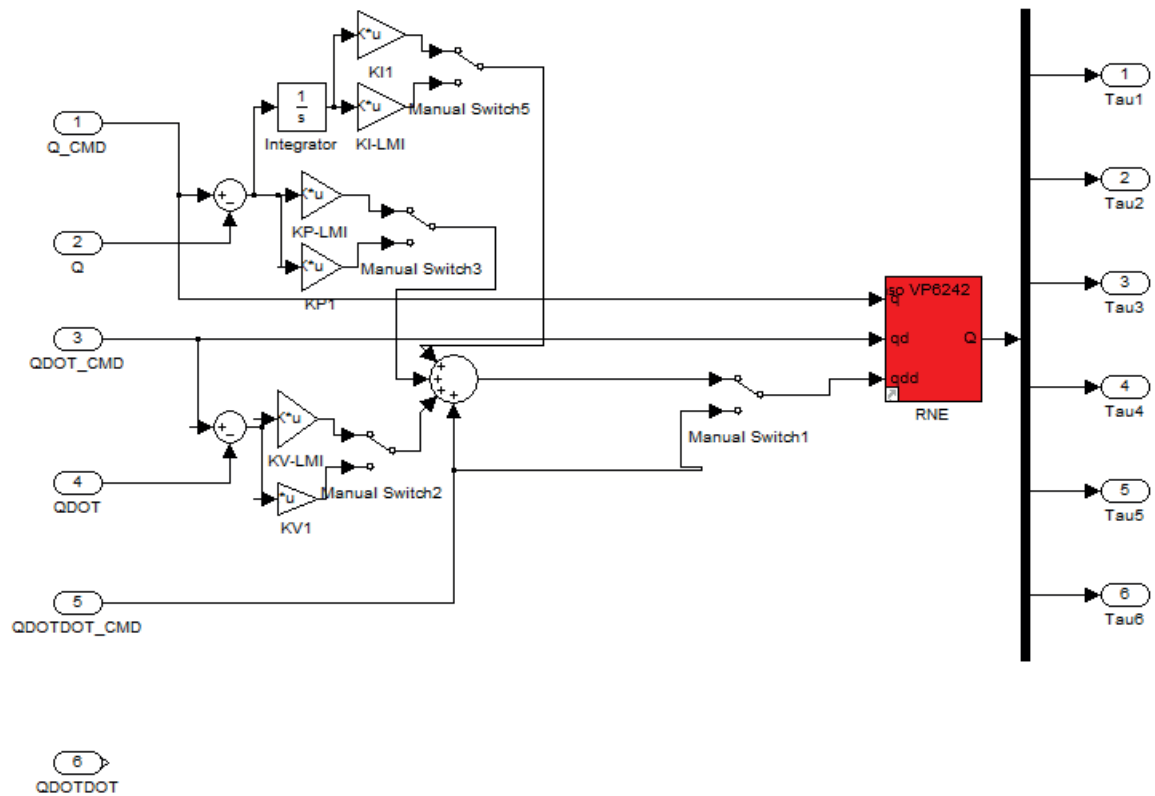


Figura 5: Diagrama de Blocos do Controlador utilizando a Robotic Toolbox

Fonte: do autor.

4.3 Simulações

Com o robô Denso VP6242G parado na posição $[0 \ 0 \ -90 \ 0 \ -90 \ 0]$ (cada valor representa a posição de uma junta, respectivamente), desejou-se que ele fizesse uma trajetória e parasse em $[40 \ -30 \ -10 \ 60 \ 20 \ 10]$. O gráfico da figura 6, mostra a posição de cada junta durante essa transição.

As matrizes de ganhos simuladas foram

$$k_p = 80 * \text{diag}([111111]),$$

$$k_D = 80 * \text{diag}([111111]),$$

$$k_I = 4 * \text{diag}([111111]).$$

Observando o gráfico da figura 6, percebe-se que a posição das juntas não é alterada de maneira muito suave, resultando em algumas trepidações. Após se estabilizar, a posição lida de cada junta é mostrada na tabela 4.



Figura 6: Posição das 6 juntas rotacionais durante a transição de posição

Fonte: do autor.

	Posição Desejada (em graus)	Posição Final (em graus)
Link 1	40	39,95
Link 2	-30	-29,9
Link 3	-10	-10,03
Link 4	60	60,07
Link 5	20	19,93
Link 6	10	9,98

Tabela 4: Posição de cada junta após transição

Fonte: do autor.

Os dados mostrados na tabela 4 são muito satisfatórios, uma vez que o maior erro foi na junta 5, com 0,35 % de erro. Caso o robô seja usado para aplicações cirúrgicas, o controle deve ser otimizado ainda mais, para que o erro chegue muito próximo de zero.

CONCLUSÃO

Este trabalho, mostrou os resultados do desenvolvimento da pesquisa sobre

modelagem dinâmica e controle de manipuladores robóticos, focado no manipulador Denso VP6242G.

Na modelagem dinâmica, uma das ferramentas mais importantes no estudo de manipuladores robóticos, é a matriz Jacobiana, ela foi obtida a partir das matrizes de transformação do manipulador e a partir dela, pode-se obter o modelo dinâmico do robô Denso.

A partir da modelagem, foi realizado um estudo do controle utilizando torque computado e a Toolbox do Peter Corke. O controle obtido foi bem satisfatório.

É importante constatar que o controle por torque computado só funciona quando se tem uma modelagem fiel ao manipulador. Isso muitas vezes é difícil de se obter e quando se obtém, o desgaste das peças com o uso do manipulador, pode fazer com que a modelagem mude e o controle não seja satisfatório.

Uma possível solução para isso seria o uso de controle adaptativo, que modificam o modelo para linealizá-lo da melhor forma, esse tipo de controle não foi analisado nesse trabalho, mas é muito importante para diversas aplicações mais precisas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao orientador Ruberlei Gaino e ao coorientador Marcio Roberto Covacic. Também agradecem ao Mairon Figueiredo Marques pela disponibilidade em ajudar, à CNPQ pelo apoio financeiro e à Universidade Estadual de Londrina pela oportunidade de realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Martins Filho, L. S.; Pizzolo, T. A.; Resende, P. C.; Silvino, J. L. **Análise de Simplificação na Modelagem Dinâmica Aplicada a Robôs Quadrúpedes**, Revista Controle & Automação, Vol. 15, 2004.

Abdallah, C. T.; Dawson, D. M.; Lewis, F. L. **Control of Robot Manipulators**. 2 ed, Prentice-Hall, 1993

Siciliano, B.; Sciavicco, L.; Villani, L.; Oriolo, G. **Robotics - Modelling, Planning and Control**. 1 ed, Springer, 2008

CORKE, P. **Robotics, Vision and Control: Fundamental Algorithms in MATLAB**. Springer, 2011.

Quanser Inc. **Open-Architecture Setup Guide: Denso Robot**. Markham, 2013.

Quanser Inc. **User Manual: Denso Robot**. Markham, 2013.

Demasi, D. **Modelagem Dinâmica e de Controle de um Mecanismo de Três Graus de Liberdade para Aplicação em um Robô Hexápode**. 126 f. Dissertação - Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, 2012.

CRAIG, J. **Introduction to Robotics - Mechanics and Control**. Pearson, 2005.

MODELAGEM CINEMÁTICA E SIMULAÇÃO 3D DO MANIPULADOR INDUSTRIAL DENSO VP6242G

Giovani Augusto de Lima Freitas

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

Márcio Roberto Covacic

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

Ruberlei Gaino

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Engenharia Elétrica
Londrina – PR

RESUMO: Compreender, estruturar e implementar modelos matemáticos que descrevam um manipulador robótico é de suma importância para a modernização da indústria, uma vez que a automatização dos processos industriais tem uma forte dependência direta com o nível de desenvolvimento de estudos acerca dos manipuladores robóticos. Com base nesse contexto, o presente artigo trata da modelagem cinemática (direta, inversa e diferencial) do braço robótico Denso VP6242G, além de simulações computacionais em 3 dimensões do mesmo braço robótico, a fim de facilitar futuras pesquisas que serão desenvolvidas para esse modelo de robô. As modelagens foram todas feitas com auxílio da Robotic Toolbox for MATLAB (Copyright Peter Corke 2017), e os

testes e simulações 3D foram realizadas a partir do software QUARC, da Quanser, e também do MATLAB. Com a modelagem cinemática finalizada, esta foi utilizada para viabilizar um ambiente de simulação do manipulador robótico, principalmente para testes de planejamento de trajetória que tenham como objetivo verificar possíveis singularidades ou riscos de colisão.

PALAVRAS-CHAVE: modelagem cinemática; robótica; manipulador industrial.

ABSTRACT: Understanding, structuring and implementing mathematical models that describe a robotic manipulator is of paramount importance for the modernization of the industry, since the automation of industrial processes has a strong direct dependence on the level of development of studies on robotic manipulators. Based on this context, this article deals with the kinematic modeling (direct, inverse and differential) of the robotic arm Denso VP6242G, as well as computational simulations in 3 dimensions of the same robotic arm, in order to facilitate future researches that will be developed for this model of robot. The models were all made with the help of the Robotic Toolbox for MATLAB (Copyright Peter Corke 2017), and 3D tests and simulations were carried out from QUARK software, from Quanser, as well as from MATLAB. With the kinematic modeling completed, it was used to make possible a

simulation environment of the robotic manipulator, mainly for trajectory planning tests that aim to verify possible singularities or collision risks.

KEYWORDS: kinematic modeling; robotics; industrial manipulator.

1 | INTRODUÇÃO

A cinemática é o ramo da mecânica clássica que trata de descrever o movimento de um ou mais corpos sem considerar suas respectivas massas e as forças que atuam no sistema, ou seja, apenas levando em conta posição, velocidade e aceleração (CORKE, 2011).

2 | CINEMÁTICA DIRETA

Um manipulador robótico pode ser entendido como uma série de elos conectados por juntas (Figura 1.a), e estas, por sua vez, podem ser prismáticas (Figura 1.b) ou de revolução (Figura 1.c). Cada junta de um braço robótico representa 1 grau de liberdade.

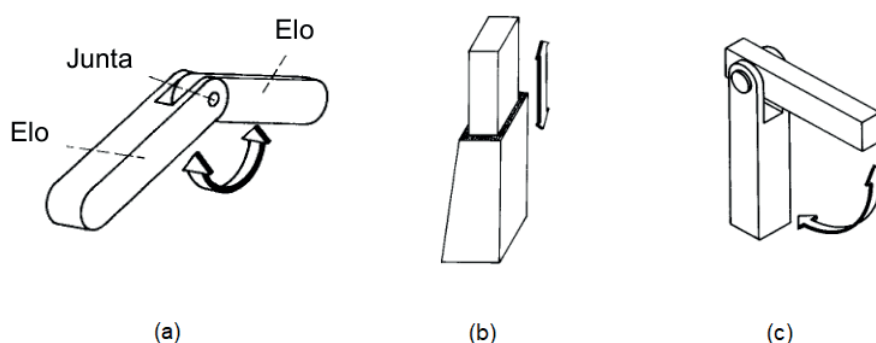


Figura 1: (a) Conexão de elos numa junta. (b) Junta prismática. (c) Junta de revolução.

Fonte: SANTOS, 2004.

Geralmente, uma das pontas, isto é, a base do manipulador ou braço robótico fica fixa em uma superfície, enquanto que a outra ponta (ponteira ou *end effector*), na qual é acoplada a ferramenta, possui movimentação livre e é responsável pela interação com o ambiente. É possível, a partir do posicionamento de cada junta, computar a posição e orientação da ponteira, e a este processo é atribuído o nome de cinemática direta, um campo da cinemática robótica. Matematicamente, pode ser expressa como

$$\xi_E = \mathcal{K}(\mathbf{q}), \quad (1)$$

isto é, a posição do *end effector* é uma função da variável da junta \mathbf{q} , a qual pode ser um ângulo, se for junta de revolução, ou um comprimento, caso seja junta prismática.

Na prática, cada junta do manipulador deve ser enxergada como um sistema de coordenadas de referência (ou referencial), que possui uma determinada posição

e orientação. Na cinemática direta, o desejo é de saber a posição e orientação do referencial que representa a ponteira do manipulador e, para tanto, é preciso relacioná-lo com outro referencial, que deve ser sempre o da base do manipulador. Matematicamente, o que estabelece essa relação são as chamadas matrizes de transformação, que serão vistas na seção seguinte. A Figura 2 ilustra esse contexto.

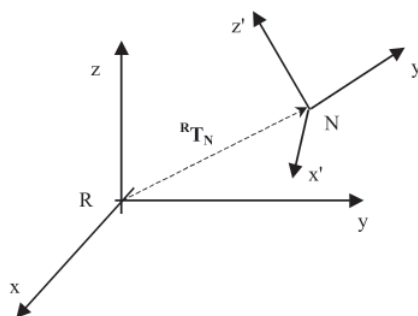


Figura 2: Relação entre dois referenciais cartesianos no espaço.

Fonte: SANTOS, 2004.

Na imagem, é possível observar um referencial R e outro N, que possuem eixos cartesianos x , y , z e x' , y' e z' , respectivamente. Além disso, ${}^R T_N$ é a matriz de transformação que relaciona ambos os sistemas de coordenadas.

A tarefa de descrever um manipulador robótico com vários graus de liberdade por meio das matrizes de transformação que relacionam todas as juntas não é simples. Porém, para viabilizar esse trabalho, Jacques Denavit e Richard Hartenberg elaboraram um caminho sistemático para encontrar 4 parâmetros (usualmente nomeados de parâmetros de Denavit-Hartenberg, ou simplesmente parâmetros D-H) que facilitam a descrição e a construção das matrizes de transformação de um manipulador. Esse método é chamado hoje de notação (ou convenção) Denavit-Hartenberg, e será melhor visto na seção a seguir.

2.1 Matrizes de Transformação Homogênea

Antes de realizar uma abordagem mais profunda acerca das matrizes de transformação homogênea, é interessante citar um outro conceito relacionado: transformações geométricas. A movimentação de um ponto num espaço cartesiano é realizado por meio de transformações geométricas, mais especificamente, translações, i.e., passar de uma posição \mathbf{q}_1 para uma posição \mathbf{q}_2 visto do mesmo referencial.

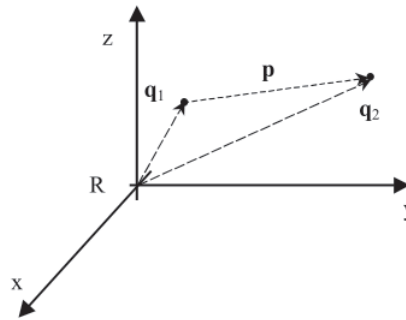


Figura 3: Translação de um ponto, no referencial R , da posição \mathbf{q}_1 para \mathbf{q}_2 .

Fonte: SANTOS, 2004.

Analisando a Figura 3, é possível tirar que $\mathbf{p} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$ (SANTOS, 2004), ou seja,

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_{2x} \\ q_{2y} \\ q_{2z} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} q_{1x} \\ q_{1y} \\ q_{1z} \end{bmatrix}.$$

O vetor \mathbf{p} pode ser nomeado como vetor de translação, pois representa o movimento feito de \mathbf{q}_1 até \mathbf{q}_2 .

Uma outra transformação geométrica elementar, além da translação, é a rotação em torno de um eixo. A fim de exemplificar ambas as transformações geométricas básicas, pode-se considerar uma rotação em torno do eixo z , de um ângulo α , como sendo dada por $\mathbf{Rot}(z, \alpha)$, e uma translação de um valor a ao longo do eixo y dada por $\mathbf{Trans}(y, a)$. Tal situação pode ser visualizada na Figura 4.

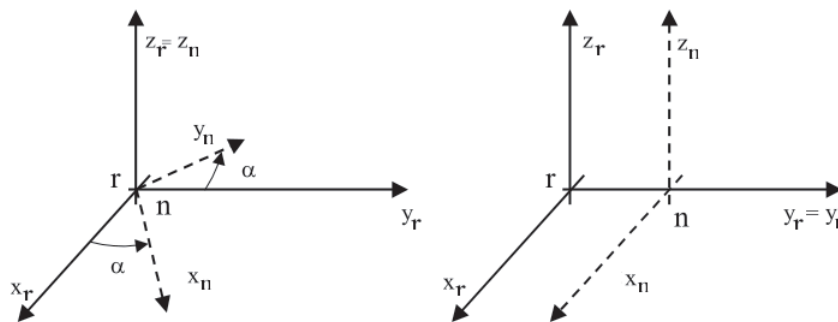


Figura 4: Exemplo de transformações geométricas elementares de rotação e translação ($\mathbf{Rot}(z, \alpha)$ e $\mathbf{Trans}(y, a)$, respectivamente).

Fonte: SANTOS (adaptado), 2004.

Podemos generalizar, de forma matricial, uma transformação geométrica em duas dimensões, da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} x_r \\ y_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_n \\ y_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix}, \quad (2)$$

onde o vetor $\mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix}$ é o vetor de translação e ${}^r\mathbf{R}_n = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$ a matriz

de rotação. Para um caso mais específico em que ${}^r\mathbf{R}_n = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, a matriz ${}^r\mathbf{R}_n$ representa uma rotação de 90° (ângulo α da Figura 4 vale 90°) do referencial n no plano. Em termos matemáticos, teremos:

$$\begin{bmatrix} x_r \\ y_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_n \\ y_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$x_r = -y_n$$

$$y_r = x_n.$$

Ou seja, inserindo valores de coordenadas do referencial n (x_n, y_n), é possível obter quais são estas coordenadas a partir do referencial r , isto é, (x_r, y_r) .

Partindo disso, podemos escrever uma matriz de rotação mais geral, cuja demonstração será omitida neste material, mas encontra-se detalhada em (SANTOS, 2004), que é dada por:

$${}^r\mathbf{R}_n = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}.$$

Isso mostra que a matriz de rotação transforma uma coordenada do referencial n para o referencial r . Todavia, uma representação de transformações geométricas mais compacta e elegante é requerida, a fim de agilizar a execução de algoritmos, uma vez que trabalhar com apenas uma matriz ao invés de uma matriz e um vetor independente é mais vantajoso do ponto de vista computacional. Pensando nisso, uma solução é introduzir termos homogêneos (que não alteram o sistema) e escrever uma matriz que contempla a matriz de rotação e o vetor de translação. Dessa maneira, a Eq. (2) é modificada para:

$$\begin{bmatrix} x_r \\ y_r \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b & p_x \\ c & d & p_y \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_n \\ y_n \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

As coordenadas resultantes (termo unitário) são denominadas coordenadas homogêneas, e são originadas de um caso particular da definição de coordenadas

homogêneas, isto é, se $\mathbf{p} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$, então sua variante homogênea será $\mathbf{p}_h = \begin{bmatrix} kx \\ ky \\ kz \\ k \end{bmatrix}$.

Nas abordagens deste material, utiliza-se o caso particular de $K = 1$. Com isso, chega-se finalmente à matriz de transformação homogênea para duas dimensões, que é detalhada (em termos de suas componentes) na Figura 5.

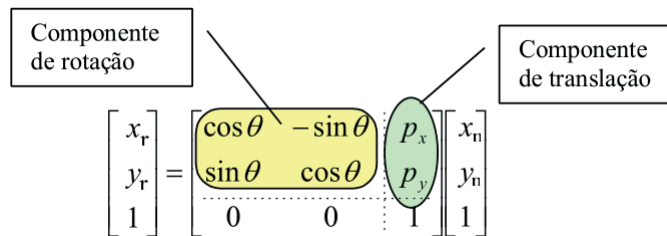


Figura 5: Componentes da matriz de transformação homogênea em duas dimensões.

Fonte: SANTOS (adaptado), 2004.

Entretanto, comumente um trabalho de modelagem de um manipulador exige que as matrizes de transformação homogênea sejam para três dimensões. Tal generalização é feita considerando o fato de que no espaço há um grau de liberdade a mais que o plano, e disso já conseguimos tirar que um ponto em coordenadas homogêneas possuirá uma coordenada a mais:

$$\mathbf{p}_h = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Por conseguinte, a matriz de transformação homogênea (a qual transforma o referencial n para o referencial r) para 3 dimensões assume o tamanho adequado:

$${}^r\mathbf{T}_n = \begin{bmatrix} a & b & c & p_x \\ d & e & f & p_y \\ g & h & i & p_z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

A Tabela 1 mostra, didaticamente, a interpretação de cada termo da matriz ${}^r\mathbf{T}_n$.

Termo	Representação
a	Decomposição do eixo x_n em x_r
b	Decomposição do eixo y_n em x_r
c	Decomposição do eixo z_n em x_r
d	Decomposição do eixo x_n em y_r
e	Decomposição do eixo y_n em y_r
f	Decomposição do eixo z_n em y_r
g	Decomposição do eixo x_n em z_r
h	Decomposição do eixo y_n em z_r
i	Decomposição do eixo z_n em z_r
p_x	Diferença escalar entre os eixos x_n e x_r
p_y	Diferença escalar entre os eixos y_n e y_r
p_z	Diferença escalar entre os eixos z_n e z_r

Table 1: Interpretação dos termos da matriz ${}^r\mathbf{T}_n$.

Desse modo, uma imagem explicativa similar à Figura 5 surge para 3 graus de

liberdade.

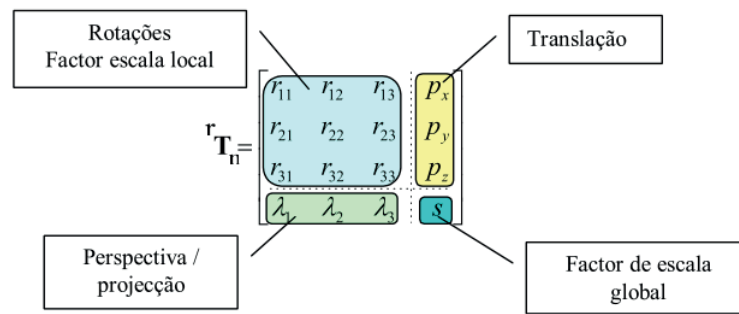


Figura 6: Componentes da matriz de transformação homogênea em 3 dimensões.

Fonte: SANTOS (adaptado), 2004.

Vale citar que nos estudos realizados, é apenas pertinente que os valores da última linha da matriz sejam $[0 \ 0 \ 0 \ 1]$, mas em outras abordagens, como tratamento geométrico de imagens digitais, os termos da última linha se tornam relevantes.

2.2 Parâmetros D-H e Algoritmo de Denavit-Hartenberg

A convenção criada por Denavit e Hartenberg a fim de padronizar as coordenadas de sistemas de referências para ligações espaciais englobam 4 parâmetros essenciais na descrição de um braço robótico.

Para uma melhor compreensão de tais parâmetros, suponhamos um manipulador com N juntas, numeradas de 1 a N , e com $N + 1$ elos, numerados de 0 a N . O elo 0 é a base do manipulador, enquanto que o elo N contém a ferramenta. Uma junta genérica j liga os elos $j - 1$ e j , assim como também é responsável pelo movimento do elo j . Dos 4 parâmetros supracitados, 2 deles são para descrever um elo e os outros 2 para descrever uma junta, seja ela prismática ou de revolução. Um elo é descrito pelo seu comprimento a_j , o qual é o tamanho da normal comum e pelo ângulo α_j , que é o ângulo de z_{j-1} até z_j em torno da normal comum. Uma junta pode ser descrita pelo *offset* do elo, que é a distância do referencial anterior $\{ j - 1 \}$ até a normal comum ao longo do eixo da junta. Por fim, o ângulo de junta θ_j é a rotação do elo anterior em relação ao elo novo, isto é, de x_{j-1} até x_j em torno do eixo da junta (CORKE, 2011). Para ilustrar a situação, a Figura 7 estabelece o sistema descrito acima.

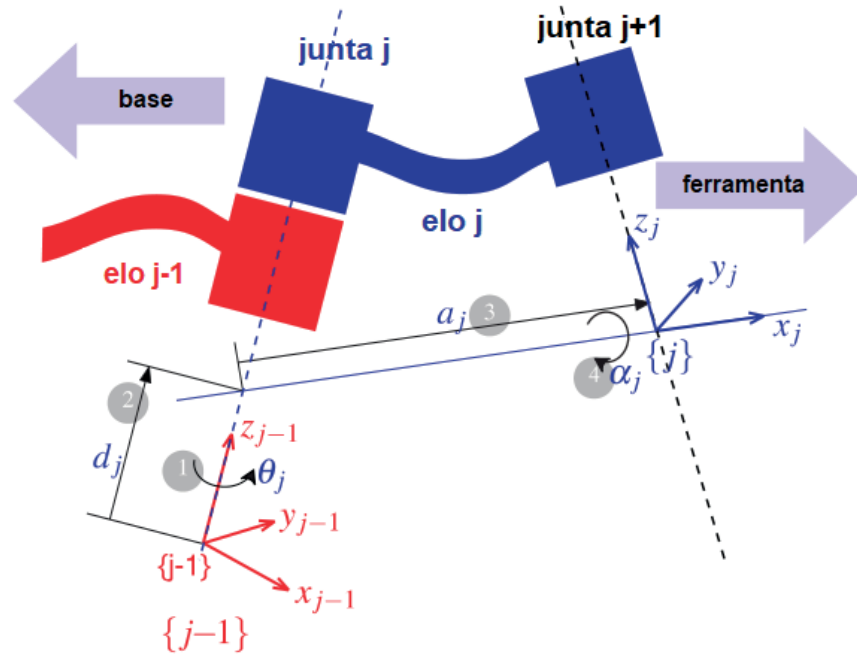


Figura 7: Representação dos parâmetros D-H.

Fonte: CORKE (adaptado), 2011.

Para sintetizar a descrição dos parâmetros e propiciar um melhor entendimento, a Tabela 2 foi construída e está disposta a seguir:

Ângulo da junta	θ_j	ângulo entre os eixos x_{j-1} e x_j em torno do eixo z_{j-1}	variável de junta de revolução
Offset do elo	d_j	distância da origem do referencial $\{j-1\}$ até o eixo x_j ao longo do eixo z_{j-1}	variável de junta prismática
Comprimento do elo	a_j	distância entre os eixos z_{j-1} e z_j ao longo do eixo x_j	constante
Ângulo de torção do elo	α_j	ângulo entre os eixos z_{j-1} e z_j em torno do eixo x_j	constante
Tipo de junta	σ_j	$\sigma_j = 0$ se a junta for de revolução; $\sigma_j = 1$ se a junta for prismática	constante

Table 2: Interpretação física, símbolo e definição formal dos parâmetros D-H.

Vale ressaltar que um quinto parâmetro (σ_j) foi adicionado à tabela, mas sua função é apenas identificar o tipo da junta. Com ele, podemos simplificar matematicamente a variável q do seguinte modo:

$$q_j = \begin{cases} \theta_j, & \text{se } \sigma_j = 0 & (\text{junta de revolução}); \\ d_j, & \text{se } \sigma_j = 1 & (\text{junta prismática}). \end{cases}$$

Para encontrar tais parâmetros dado um manipulador robótico, é necessário o uso do Algoritmo de Denavit-Hartenberg, que sequencializa de forma robusta os passos a serem seguidos a fim de descobrir todos os parâmetros de cada junta do

manipulador. De forma didática, a Figura 8 explicita todas as etapas do procedimento.

Todo o conteúdo abordado neste seção e na anterior permite descrevermos uma matriz que representa a transformação geométrica entre o referencial da junta $\{j-1\}$ e $\{j\}$ em função dos parâmetros D-H, fazendo uso de translações e rotações elementares:

$${}^{j-1}A_j(\theta_j, d_j, \alpha_j) = A_{Rz}A_{Tz}A_{Tx}A_{Rx}, \quad (5)$$

que pode ser expandida para (MANSEUR, 2007):

$${}^{j-1}A_j = \begin{bmatrix} \cos\theta_j & -\sin\theta_j \cos\alpha_j & \sin\theta_j \sin\alpha_j & a_j \cos\theta_j \\ \sin\theta_j & \cos\theta_j \cos\alpha_j & -\cos\theta_j \sin\alpha_j & a_j \sin\theta_j \\ 0 & \sin\alpha_j & \cos\alpha_j & d_j \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

1	Estabelecer o sistema de coordenadas (x_0, y_0, z_0) na base de suporte, com z_0 ao longo do eixo da junta 1. Convencionar x_0 e y_0 de forma conveniente.
2	Para $i = 1$ até $i = n - 1$
3	Definir eixo da junta i e alinhar z_i com eixo da junta $i + 1$
4	Definir 0_i (origem do sistema de coordenadas de um dos seguintes modos:
5	Intersecção de z_i com z_{i-1} , isto é, a intersecção da normal comum entre z_i e z_{i-1}
6	Definir $x_i = \pm(z_{i-1} \times z_i)$, ou ao longo da normal comum a z_{i-1} e z_i quando são paralelos
7	Definir $y_i = z_i \times x_i$
8	Próximo i
9	Estabelecer o sistema de coordenadas da mão 0_n (o último). Normalmente a junta n é rotacional: z_n é colinear com z_{n-1} e aponta para "fora", x_n é normal à z_n e z_{n-1} e y_n é dado de acordo com o sistema direto atual
10	Determinar parâmetros de elos e juntas Para $i = 1$ até $i = n$
11	$d_i = \overline{0_{i-1}, (z_{i-1} \cap x_i)} _{z_{i-1}}$; é a variável de junta se for prismática
12	$a_i = \overline{(z_{i-1} \cap x_i), 0_i} _{x_i}$
13	$\theta_i = \angle(x_{i-1}, x_i) _{z_{i-1}}$
14	$\alpha_i = \angle(z_{i-1}, z_i) _{x_i}$
15	Próximo i

Figura 8: Algoritmo de Denavit-Hartenberg para um manipulador com juntas.

Fonte: HERNANDES, 2014.

3 I CINEMÁTICA INVERSA

Há um real interesse prático em entender a lógica inversa da cinemática direta. Suponha, por exemplo, que sabemos as coordenadas, no espaço cartesiano, de um determinado objeto que queiramos pegar. A pergunta a ser feita, e que é o cerne da cinemática inversa, é: qual conjunto de coordenadas das juntas devemos inserir no manipulador para que seja possível chegarmos a um ponto específico no

espaço cartesiano? A resposta dessa pergunta não é trivial, e solucioná-la permite abrir caminhos para descrição de trajetórias por parte de um manipulador robótico. Matematicamente, a cinemática inversa pode ser descrita de acordo com a seguinte expressão (CORKE, 2011):

$$\mathbf{q} = \mathcal{K}^{-1}(\xi). \quad (7)$$

Geralmente, esta função não retorna apenas uma única resposta e, além disso, para alguns tipos de manipuladores não há uma solução em forma fechada (analítica), e então são necessários métodos numéricos para encontrar uma solução (CORKE, 2011). A Figura 9 mostra algumas configurações possíveis, ou também chamadas de redundância.

Os termos comumente usados são: *left-handed* e *right-handed*, *elbow up* e *elbow down*, *wrist flipped* e *wrist not flipped*.

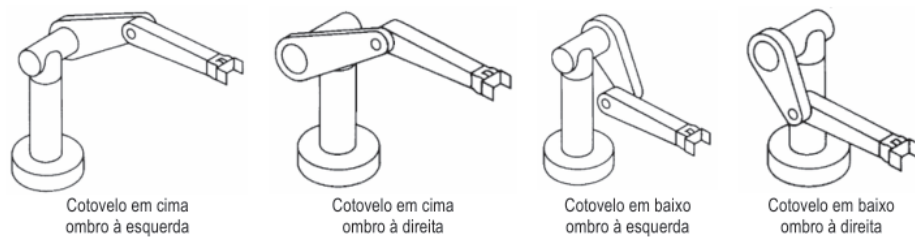


Figura 9: Redundância na solução da cinemática inversa.

Fonte: SANTOS, 2004.

Uma forma de obter uma visão holística do tema é observar a Figura 10. Dentro do quadro de possibilidades de resoluções e métodos da cinemática inversa, será dado um maior foco nas soluções de forma fechada. Por “forma fechada” entende-se uma metodologia de solução baseada em expressões analíticas ou na solução de um polinômio de quarto grau ou menos, onde cálculos não iterativos são suficientes para resolvê-lo. Na classe de soluções de forma fechada, ainda existem dois métodos para se trabalhar: algébrico e geométrico. Esta distinção é um tanto nebulosa, pois a maioria dos métodos geométricos se utilizam de expressões algébricas, então muitas vezes acabam sendo formas semelhantes, diferindo apenas na abordagem (CRAIG, 2005).

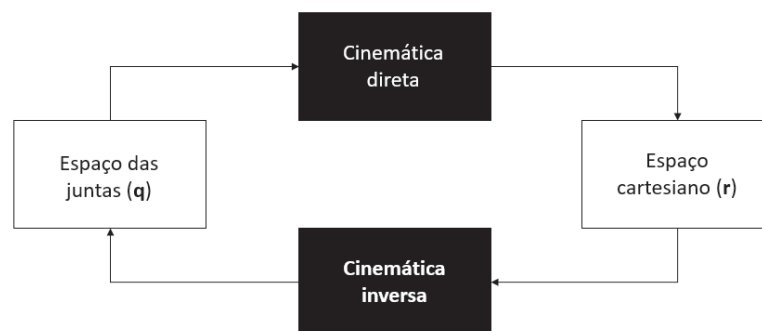


Figura 10: Relação das cinemáticas direta e inversa com os espaços das juntas e cartesiano.

Fonte: DO AUTOR, 2018.

Uma vez que este material trata de um manipulador de seis graus de liberdade, é válido e necessário colocar aqui um resultado importante em cinemática: todos os sistemas com juntas revolucionárias e prismáticas com um total de seis graus de liberdade em uma cadeia de uma única série são solucionáveis. No entanto, esta solução geral é numérica. Existem casos especiais em que há soluções analíticas para robôs 6-DOF, e tais manipuladores são caracterizados por possuírem várias intersecções dos eixos das juntas ou por ter muitos iguais a 0 ou 90 graus. Há uma condição suficiente para que um manipulador com seis juntas de revolução tenha uma solução em forma fechada, que é a de que três eixos de juntas vizinhas se cruzem em um ponto, e o método utilizado para resolver analiticamente é a solução de Pieper (CRAIG, 2005).

4 | CINEMÁTICA DIFERENCIAL

Como visto anteriormente, as equações cinemáticas diretas e inversas estabelecem a relação entre as variáveis de juntas e a posição e orientação da ponteira. Neste contexto, a cinemática diferencial é apresentada, a qual dá a relação entre as velocidades das juntas e os correspondentes efeitos lineares e angulares. Esse mapeamento é descrito por uma matriz, denominada Jacobiana geométrica, que depende da configuração do manipulador. De modo alternativo, é possível também calcular a Jacobiana por meio da diferenciação da função da cinemática direta em relação às variáveis das juntas, que recebe o nome de Jacobiana analítica. Geralmente esta matriz se difere da geométrica. O Jacobiano (determinante da matriz Jacobiana) constitui uma das ferramentas mais importantes para a caracterização de manipuladores. Na verdade, é útil para encontrar uma configuração singular, analisar redundância, determinar algoritmos de cinemática inversa e descrever o mapeamento entre as forças aplicadas à ponteira e os torques resultantes nas articulações (estática), além de planejar e executar trajetórias (L. SCIAVICCO e B. SICILIANO, 2000).

Para um manipulador com n elos, a Matriz Jacobiana representa a transformação instantânea entre um vetor de n dimensões das velocidades das juntas e um vetor de 6 dimensões constituído pelas velocidades linear e angular da ponteira do manipulador. Portanto, o Jacobiano será uma matriz de dimensão $6 \times n$ (M. SPONG e M. VIDYASAGAR, 1989).

4.1 Velocidade Cartesiana e das Juntas

Quando os atuadores das juntas do robô realizam qualquer movimento, a ponteira também se move (no espaço de trabalho) como consequência. O vetor de velocidade ou vetor de torção \mathbf{v} do *end effector* é formado pelo vetor de velocidade linear \mathbf{v} e pelo vetor de velocidade angular $\boldsymbol{\omega}$:

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} \mathbf{v} \\ \boldsymbol{\omega} \end{bmatrix}, \quad (11)$$

onde

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} dp_x/dt \\ dp_y/dt \\ dp_z/dt \end{bmatrix}$$

com p_x , p_y e p_z sendo o vetor translação da ponteira em relação ao referencial base, e

4.2 A Matriz Jacobiana de um Manipulador

Seja um manipulador robótico genérico com n juntas. A relação entre seu vetor de torção e a velocidade de movimento das juntas pode ser expressa na forma de:

$$\mathbf{V} = f(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}), \quad (12)$$

em que \mathbf{q} é o vetor posição das juntas e $\dot{\mathbf{q}}$ é o vetor de velocidade das juntas, ambos com tamanho n . A equação (12) toma a forma de uma equação linear como mostrado abaixo:

$$\mathbf{V} = \mathbf{J}(\mathbf{q})\dot{\mathbf{q}}. \quad (13)$$

A partir da equação (13) é possível tirar que a Jacobiana estabelece uma relação linear entre os vetores velocidade do espaço cartesiano e das juntas.

Para uma melhor análise e compreensão, a equação (13) é dividida em duas outras equações, que permitem computar separadamente o vetor velocidade linear e o vetor velocidade angular, como se segue:

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} \mathbf{v} \\ \boldsymbol{\omega} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{J}_v \\ \mathbf{J}_\omega \end{bmatrix} \dot{\mathbf{q}}. \quad (14)$$

Ou ainda

$$\mathbf{v} = \mathbf{J}_v \dot{\mathbf{q}}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{J}_\omega \dot{\mathbf{q}},$$

e

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{J}_\omega \dot{\mathbf{q}},$$

onde \mathbf{J}_v e \mathbf{J}_ω são submatrizes da Jacobiana.

Para calcular a velocidade linear do *end effector*, que é causada pelos movimentos das juntas do robô, deve ser levado em consideração qual o tipo de junta que está sendo analisada (prismática ou de revolução). Para fins de praticidade, uma vez que o manipulador robótico tratado neste trabalho possui apenas juntas de revolução, será tratado apenas esse caso.

Seja $\boldsymbol{\omega}$ o vetor velocidade angular de um ponto M que rotaciona em torno de um eixo. É sabido que a velocidade linear \mathbf{v} deste ponto é dado pelo produto vetorial do

vetor velocidade angular $\boldsymbol{\omega}$ com o vetor posição \mathbf{p} do mesmo ponto, isto é:

$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{p}.$$

A velocidade da ponteira (elo n) causada pela rotação de uma junta i é:

$$\mathbf{v}_{i,n} = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{p}_{i-1,n},$$

onde

$$\mathbf{w}_i = \dot{\theta}_i \mathbf{z}_{i-1}$$

quando expressamos em relação ao referencial $\{i-1\}$, e

$$\mathbf{p}_{i-1,n} = \mathbf{p}_n - \mathbf{p}_{i-1}$$

é o vetor posição da origem do referencial $\{i-1\}$ até a origem do referencial $\{n\}$ (referencial da ponteira). Com isso, temos que a velocidade linear da ponteira induzida pelo movimento de rotação de uma junta i , com relação ao referencial $\{i-1\}$ é dada por:

$$\mathbf{v}_{i,n} = (\dot{\theta}_i \mathbf{z}_{i-1}) \times \mathbf{p}_{i-1,n}. \quad (15)$$

Quando expressamos essa mesma velocidade em relação ao referencial base 0, a equação (15) se torna:

$${}^0\mathbf{v}_{i,n} = {}^0\mathbf{R}_{i-1} [(\dot{\theta}_i \mathbf{z}_{i-1}) \times \mathbf{p}_{i-1,n}], \quad (16)$$

onde ${}^0\mathbf{R}_{i-1} = \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \cdots \mathbf{R}_{i-1}$ são as matrizes de rotação do referencial $\{i-1\}$ em relação ao referencial 0.

A velocidade linear da ponteira (para um manipulador de n juntas) é o vetor soma de todas as velocidades induzidas por todas as juntas e em relação a um mesmo referencial. No caso de relacionarmos ao referencial 0, a velocidade linear resultante é:

$${}^0\mathbf{v}_n = \sum_{i=1}^n [{}^0\mathbf{R}_{i-1} (\mathbf{z}_{i-1} \times \mathbf{p}_{i-1,n}) \dot{\theta}_i]. \quad (17)$$

Podemos reescrever a equação (17) na forma matricial, obtendo

$${}^0\mathbf{v}_n = [\mathbf{z}_0 \times \mathbf{p}_n \mathbf{z}_0 \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_1) \quad \cdots \quad \mathbf{z}_{n-1} \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_{n-1})] \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \vdots \\ \dot{\theta}_n \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Relacionando as equações (18) com (14), podemos deduzir que a submatriz \mathbf{J}_v da Jacobiana é

$$\mathbf{J}_v = [\mathbf{z}_0 \times \mathbf{p}_n \mathbf{z}_1 \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_1) \quad \cdots \quad \mathbf{z}_{n-1} \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_{n-1})]. \quad (19)$$

Considerando a velocidade angular do referencial $\{i+1\}$ em relação ao referencial $\{i-1\}$, sabemos que aquele referencial está submetido a duas rotações. Uma rotação é em torno do eixo \mathbf{z}_i de um ângulo θ_{i+1} , sendo que a velocidade angular é dada por:

$${}^i\boldsymbol{\omega}_{i+1} = \theta_{i+1}\mathbf{z}_i = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \theta_{i+1} \end{bmatrix}. \quad (20)$$

A segunda rotação é em torno de \mathbf{z}_{i-1} de um ângulo θ_i , com velocidade angular

$${}^{i-1}\boldsymbol{\omega}_i = \theta_i\mathbf{z}_{i-1} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \theta_i \end{bmatrix}. \quad (21)$$

A velocidade angular total no referencial $\{i+1\}$ é a soma das duas velocidades angulares supracitadas nas equações. Porém, para expressá-las em termos de um mesmo referencial, devemos adicionar um termo na equação, que fica:

$${}^{i-1}\boldsymbol{\omega}_{i+1} = {}^{i-1}\boldsymbol{\omega}_i + {}^{i-1}\mathbf{R}_i \quad {}^i\boldsymbol{\omega}_{i+1}. \quad (22)$$

Analisando um caso de n juntas, podemos estender o raciocínio utilizado na equação (22) para todas as juntas, obtendo

$${}^0\boldsymbol{\omega}_n = {}^0\boldsymbol{\omega}_1 + {}^0\mathbf{R}_1 \quad {}^1\boldsymbol{\omega}_2 + \dots + {}^0\mathbf{R}_{n-1} \quad {}^{n-1}\boldsymbol{\omega}_n. \quad (23)$$

Observando agora a equação (21), podemos expressar a equação (23), em relação ao referencial 0, da seguinte maneira:

$${}^0\boldsymbol{\omega}_n = {}^0\mathbf{z}_1\dot{\theta}_1 + {}^0\mathbf{z}_2\dot{\theta}_2 + \dots + {}^0\mathbf{z}_n\dot{\theta}_n = [\mathbf{z}_1 \quad \mathbf{z}_2 \quad \dots \quad \mathbf{z}_n] \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \vdots \\ \dot{\theta}_n \end{bmatrix}. \quad (24)$$

Por fim, comparando as equações (24) e (14), extraímos que

$$\mathbf{J}_\omega = [\mathbf{z}_1 \quad \mathbf{z}_2 \quad \dots \quad \mathbf{z}_n]. \quad (25)$$

A partir das análises feitas e informações adquiridas anteriormente, temos capacidade de computar a Matriz Jacobiana genérica de um manipulador com n juntas, apenas combinando as duas submatrizes das equações (19) e (25):

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{J}_v \\ \mathbf{J}_\omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{z}_0 \times \mathbf{p}_n & \mathbf{z}_1 \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_1) & \dots & \mathbf{z}_i \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_i) & \dots & \mathbf{z}_{n-1} \times (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_{n-1}) \\ \mathbf{z}_0 & \mathbf{z}_1 & \dots & \mathbf{z}_i & \dots & \mathbf{z}_n \end{bmatrix} \quad (26)$$

4.3 Singularidades Cinemáticas

Como visto, a Jacobiana é, de maneira geral, uma função do vetor variável de juntas (\mathbf{q}) de um manipulador. Isto faz com que, em determinadas configurações de \mathbf{q} , o posto da Jacobiana ($rank(\mathbf{J})$) seja diferente de seu número de linhas ou colunas e, nesses casos observamos as chamadas singularidades cinemáticas. Encontrar tais singularidades são de suma importância quando se está tratando com manipuladores

robóticos, pois elas acusam pontos que merecem atenção. São eles (L. SCIAVICCO e B. SICILIANO, 2000):

1. Singularidades representam configurações nas quais a mobilidade da estrutura é reduzida, ou seja, não é possível impor um movimento arbitrário ao *end effector*;
2. Quando a estrutura está em uma singularidade, pode ser que existam infinitas soluções para o problema da cinemática inversa;
3. Nas proximidades de uma singularidade, pequenas velocidades no espaço operacional podem causar grandes velocidades no espaço das juntas.

Ademais, as singularidades podem ser classificadas em dois grupos:

- Singularidades de fronteira (vide Figura 11): ocorrem quando o manipulador é estendido ou retraído. Pode-se entender que essas singularidades não representam um verdadeiro inconveniente, uma vez que podem ser evitadas com a condição de que o manipulador não seja direcionado para os limites de sua área de trabalho alcançável;
- Singularidades internas: acontecem dentro do espaço de trabalho alcançável e geralmente são causadas pelo alinhamento de dois ou mais eixos de movimento, ou então pela obtenção de configurações específicas da ponteira. Diferentemente da classificação acima, essas singularidades constituem um problema sério, pois podem ser encontradas em qualquer lugar do espaço de trabalho acessível.

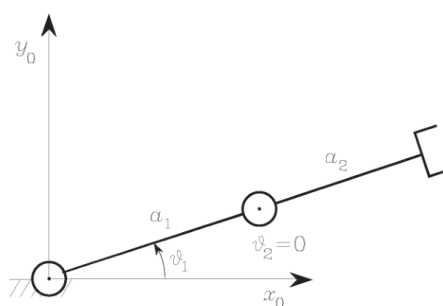


Figura 11: Braço robótico planar de 2 juntas numa singularidade de fronteira.

Fonte: L. SCIAVICCO e B. SICILIANO, 2000.

5 | GERAÇÃO DE TRAJETÓRIA

O planejamento de trajetórias robóticas é uma ferramenta importante na indústria para o aumento da produtividade através da redução do tempo no processo, para evitar colisões no ambiente de trabalho e otimizar a capacidade dos atuadores. Uma

condição para que um manipulador realize uma trajetória é que este possa se mover de uma posição inicial até uma posição final, de maneira suave e respeitando a capacidade dos atuadores.

O percurso que define a trajetória pode ser ponto-a-ponto, isto é, o elemento terminal do robô se movimenta entre dois pontos consecutivos, mas não é fornecido qualquer caminho intermediário. Este tipo de trajeto é útil em operações do tipo *pick-and-place* onde o robô pega o objeto em uma posição e o coloca em outra. O trajeto pode também ser completamente especificado por meio de funções geométricas. Este tipo de trajeto é normalmente utilizado em aplicações de manipulação quando obstáculos estão presentes, ou quando é necessário garantir que o elemento terminal siga uma trajetória específica.

Para se gerar uma determinada trajetória há uma gama de métodos. A seguir será explanado superficialmente o método de movimento ponto-a-ponto. Para tanto, é preciso determinar a solução da equação diferencial $I\dot{\omega} = \tau$ (com I sendo o momento de inércia do corpo rígido e τ o torque executado numa rotação em torno de um eixo) sujeita à condição seguinte condição:

$$\int_0^{t_f} \omega(t)dt = q_f - q_i.$$

Além disso, sabe-se que $\dot{q} = \omega$. O resultado da solução é do tipo:

$$\omega(t) = at^2 + bt + c.$$

Para representar uma solução válida e gerar uma trajetória para uma junta (movimento de junta), é necessário escolher um polinômio cúbico

$$q(t) = a_3t^3 + a_2t^2 + a_1t + a_0$$

que gera um perfil parabólico para a velocidade

$$\dot{q}(t) = 3a_3t^2 + 2a_2t + a_1$$

e um perfil linear para a aceleração

$$\ddot{q}(t) = 6a_3t + 2a_2.$$

Além dos valores da posição inicial e final da junta q_i e q_f , há também os valores da velocidade inicial e final da junta \dot{q}_i e \dot{q}_f , que geralmente são iniciados em zero. A seguir tem-se uma determinação de uma trajetória específica que é dada pela solução encontrada acima:

$$\begin{aligned} a_0 &= q_i \\ a_1 &= \dot{q}_i \\ a_3t_f^3 + a_2t_f^2 + a_1t_f + a_0 &= q_f \\ 3a_3t_f^2 + 2a_2t_f + a_1 &= \dot{q}_f. \end{aligned}$$

MATERIAIS E MÉTODOS

O objeto principal de estudo desta pesquisa foi o manipulador Denso VP6242G. A dinâmica de desenvolvimento do trabalho consistiu em alguns passos importantes, que são estudos sobre a teoria de modelagem cinemática, implementação de códigos pertinentes à cinemática com auxílio da *Robotic Toolbox for MATLAB* (Copyright Peter Corke 2017), para fixação da teoria e posterior aplicação no manipulador, e por fim implantação de um diagrama de blocos especiais para simulação 3D do braço robótico em estudo. Todas essas etapas foram realizadas no Laboratório de Robótica Avançada da Universidade Estadual de Londrina, e os softwares envolvidos nesses procedimentos foram MATLAB/Simulink e QUARC.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de realizar uma modelagem cinemática do manipulador industrial estudado neste artigo, extraiu-se, de acordo com a equação 6, as matrizes de transformação homogênea para todas as 6 juntas do braço robótico, conforme os parâmetros D-H (Tabela 3) do manipulador DENSO, retirados de (QUANSER Inc., 2013).

Junta j	θ_j	d_j	a_j	α_j
	q_1	l_{1z}	l_{1x}	$\pi/2$
	$q_2 + \pi/2$	0	l_2	0
	$q_3 - \pi/2$	0	$-l_{3x}$	$-\pi/2$
	q_4	$l_{3z} + l_4$	0	$\pi/2$
	q_5	0	0	$-\pi/2$
	q_6	l_5	0	0

Table 3: Parâmetros D-H do Braço Robótico DENSO.

Onde $l_{1z} = 0,125$ m, $l_{1x} = 0$, $l_2 = 0,210$ m, $l_{3z} = 0,088$ m, $l_{3x} = 0,075$ m, $l_4 = 0,122$ m e $l_5 = 0,070$ m.

$${}^0A_1 = \begin{bmatrix} \cos\theta_1 & 0 & \sin\theta_1 & 0 \\ \sin\theta_1 & 0 & -\cos\theta_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0,125 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$${}^1A_2 = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & -\sin\theta_2 & 0 & 0,210\cos\theta_2 \\ \sin\theta_2 & \cos\theta_2 & 0 & 0,210\sin\theta_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^2A_3 = \begin{bmatrix} \cos\theta_3 & 0 & -\sin\theta_3 & -0,075\cos\theta_3 \\ \sin\theta_3 & 0 & \cos\theta_3 & -0,075\sin\theta_3 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^3A_4 = \begin{bmatrix} \cos\theta_4 & 0 & \sin\theta_4 & 0 \\ \sin\theta_4 & 0 & -\cos\theta_4 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0,210 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^4A_5 = \begin{bmatrix} \cos\theta_5 & 0 & -\sin\theta_5 & 0 \\ \sin\theta_5 & 0 & \cos\theta_5 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^5A_6 = \begin{bmatrix} \cos\theta_6 & -\sin\theta_6 & 0 & 0 \\ \sin\theta_6 & \cos\theta_6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0,070 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

, Para se chegar na matriz de transformação que relaciona o *end effector* à base do manipulador (0A_6), sem nenhuma ferramenta acoplada, basta multiplicar todas as matrizes encontradas acima, isto é:

$${}^0A_6 = \prod_{j=1}^6 ({}^{j-1}A_j). \quad (27)$$

Considerando que uma ferramenta, cuja matriz de transformação é ${}^6T_{tool}$, seja acoplada na ponta do braço, a nova matriz de transformação que relaciona a extremidade da ferramenta com a base do manipulador é:

$${}^0T_{ee} = {}^0A_6 \cdot {}^6T_{tool}.$$

Com todos esses insumos foi possível, com auxílio da *Robotic Toolbox for MATLAB* (Copyright Peter Corke 2017) confeccionar um *script* no MATLAB (ANEXO B) a fim de simular e modelar a cinemática direta do braço robótico em estudo. Um exemplo de simulação realizada é mostrada abaixo, utilizando-se do método *plot* e sabendo-se que $\mathbf{q}_{home} = [0 \ 0 \ -\pi/2 \ 0 \ -\pi/2 \ 0]$. A saída do código é mostrada na Figura 12.

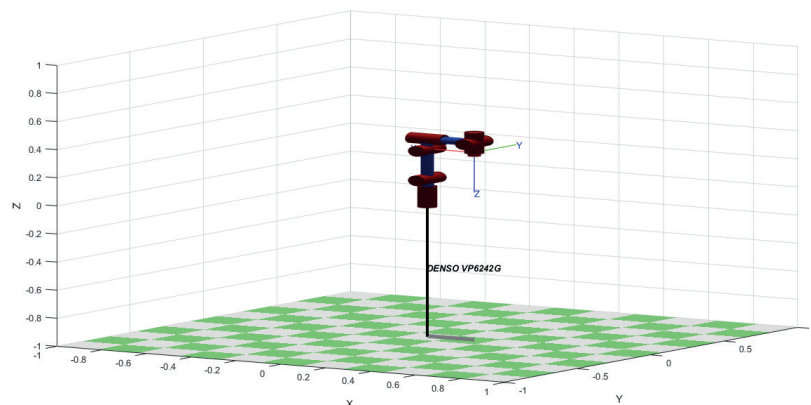


Figura 12: Simulação do manipulador DENSO na posição home.

Fonte: DO AUTOR, 2017.

Para fins de comparação e melhor entendimento, um segundo código foi executado. Vale ressaltar que o vetor q_{zero} é nulo, isto é, todas as suas posições são preenchidas com zeros. A saída deste código é mostrada na Figura 13.

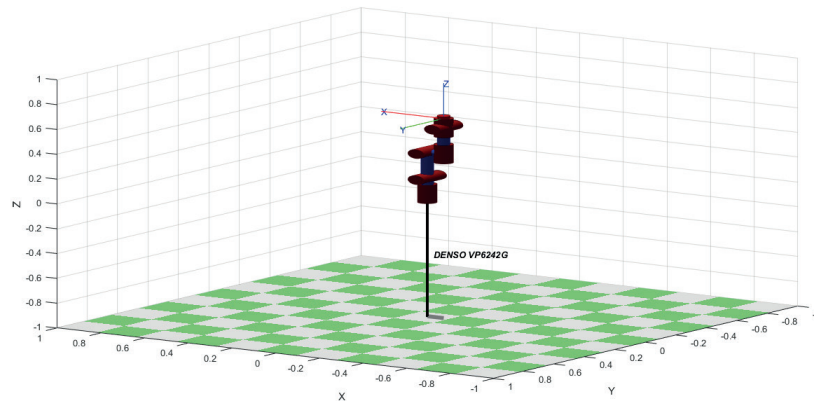


Figura 13: Simulação do manipulador DENSO na posição zero.

Fonte: DO AUTOR, 2017.

Fazendo aproveitamento da modelagem dos parâmetros do manipulador DENSO, foram realizadas algumas análises acerca do *script ikcon* devido a seu caráter de solução numérica. Foi executado, também, um código referente a um teste simples, para posterior discussão a respeito dos resultados de saída de código. O retorno deste *script* é:

```
err = 8.1182e-06
qans = [-0.0000 -0.3654 -0.3990 -0.0000 -0.8068 -0.0000]
qans_deg = [-0.0020 -20.9361 -22.8612 -0.0018 -46.2256 -0.0009]
```

É necessário dedicar uma atenção especial ao resultado da variável *err*, pois ela representa o valor escalar da função erro (equação 9). Seu valor revela a eficiência desse *script*, que busca otimizar (nesse caso minimizar) a função que descreve o erro entre a matriz de transformação homogênea desejada e uma matriz que é computada a partir da cinemática direta e depende do vetor de ângulos das juntas.

Por fim, foram utilizados blocos especiais, para realizar algumas simulações tridimensionais do braço robótico DENSO. A Figura 14 mostra o código base utilizado para a geração de um ambiente com três dimensões para simulações com o manipulador.

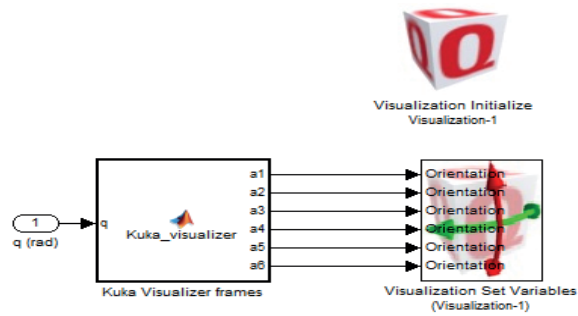


Figura 14: Diagrama de blocos base para simulação tridimensional.

Fonte: DO AUTOR, 2018.

A partir desse esquemático de blocos especiais, é possível realizar qualquer tipo de simulação 3D com o manipulador DENSO, desde simples cálculos com cinemática direta, até planejamento de trajetórias complexas. Algumas imagens foram geradas com o objetivo de mostrar a fidelidade da simulação obtida, como mostram as Figuras 15 e 16.

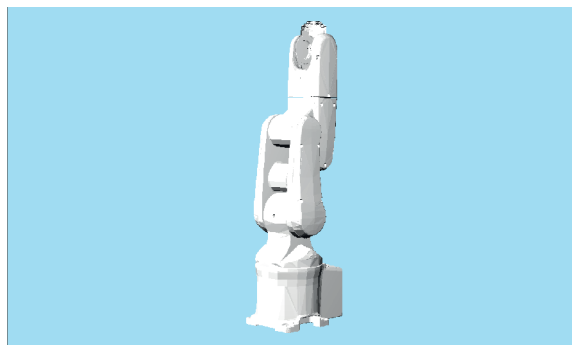


Figura 15: Simulação 3D do manipulador DENSO na posição zero.

Fonte: DO AUTOR, 2018.



Figura 16: Simulação 3D do manipulador DENSO na posição home.

Fonte: DO AUTOR, 2018.

CONCLUSÃO

A partir de todos os estudos e modelagens feitas, foi possível chegar a um resultado final que permite a realização de simulações em três dimensões do manipulador Denso. É importante ressaltar que no presente trabalho não foi incluída a modelagem dinâmica para respectiva simulação. Todavia, o aproveitamento desses resultados são de grande importância no reconhecimento de singularidades, sejam de fronteiras ou internas, e de rotas de colisão. Ademais, a implementação de simulações computacionais antes de efetivar algum procedimento de teste no manipulador é de suma importância para estudos futuros, uma vez que riscos de danos ao braço robótico são minimizados.

Por fim, todo o conhecimento adquirido a respeito do objeto de estudo deste trabalho (manipulador industrial Denso VP6242G) servem como uma base sólida para posteriores estudos e progressões a serem desenvolvidas acerca desse robô.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Mairon Figueiredo Marques e ao Prof. Dr. Ruberlei Gaino pela disponibilidade em ajudar e todas suas contribuições na construção deste trabalho, e à Universidade Estadual de Londrina pelo apoio financeiro e pela oportunidade de realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- CORKE, Peter. **Robotics, vision and control: fundamental algorithms in MATLAB**. Brisbane: Springer, 2011.
- SANTOS, Vítor. **Robótica Industrial**. 2004. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2004.
- HERNANDES, Aislan. **Estudo da Modelagem Robótica**. 2014. 113 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.
- MANSEUR, Rachid. **Robot modeling and kinematics**. Boston: Firewall Media, 2007.
- QUANSER INC. **DENSO ROBOT Laboratory Guide**. Ontario: [s. n.], 2013.
- QUANSER INC. **4DOF MICO Workbook - INSTRUCTOR**. Ontario: [s. n.], 2016.
- CRAIG, JOHN J. **Introduction to robotics: mechanics and control**. Upper Saddle River: Pearson/ Prentice Hall, 2005.
- SCIAVICCO, Lorenzo; SICILIANO, Bruno. **Modelling and control of robot manipulators**. [S. l.]: Springer, 2000.
- SPONG, MARK W.; VIDYASAGAR, Mathukumalli. **Robot dynamics and control**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 1989.

MARQUES, M. F. **Controle Por Estrutura Variável Aplicado em Juntas de Dispositivo Robótico com Modelo Dinâmico Incerto: Implementação no Robô Industrial Denso VP6242**. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

PROGRAMAÇÃO LÓGICA INDUTIVA APLICADA À COMPUTAÇÃO MUSICAL: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

Clenio Batista Gonçalves Junior

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação, Departamento de Computação, São Carlos – SP

Murillo Rodrigo Petrucelli Homem

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Computação, São Carlos - SP

RESUMO: Em Computação Musical, o processo de representação de conhecimento constitui um elemento essencial para o desenvolvimento de sistemas. Métodos têm sido aplicados visando fornecer ao computador a capacidade de gerar conclusões a partir da experiência e definições previamente estabelecidas. Neste sentido, a Programação Lógica Indutiva apresenta-se como um campo de pesquisa que incorpora conceitos de Programação em Lógica e Aprendizado de Máquina, seu caráter declarativo possibilita que o conhecimento musical seja apresentado a usuários não especialistas de modo naturalmente compreensível. O presente trabalho realiza uma revisão sistemática baseada em abordagens que utilizam a Programação Lógica Indutiva na representação de conhecimento musical. Foram levantadas questões que esses trabalhos procuram atender, bem como identificados aspectos característicos ligados à sua aplicação.

PALAVRAS-CHAVE: Computação Musical,

Programação Lógica Indutiva, Representação de Conhecimento, Inteligência Artificial, Aprendizado de Máquina.

ABSTRACT: The process of knowledge representation in Computer Music is an essential element for development of systems. Methods have been applied in order to provide the computer with the ability to generate conclusions from previously established experience and definitions. In this sense, Inductive Logic Programming is presented as a research field that incorporates concepts of Logic Programming and Machine Learning, its declarative character allows musical knowledge to be presented to non-expert users in a naturally comprehensible way. This work performs a systematic review based on approaches that use Inductive Logic Programming in music knowledge representation. Issues addressed by these papers are treated, as well as identifying typical aspects related to their application.

KEYWORDS: Computer Music, Inductive Logic Programming, Knowledge Representation, Artificial Intelligence, Machine Learning.

1 | INTRODUÇÃO

O campo da Computação Musical tem se destacado ao longo do tempo, entre outros fatores, por sua característica multidisciplinar

(MILETTO et al., 2004). Estudos realizados nessa área têm fornecido auxílio na compreensão de conceitos envolvendo interação humano-computador, paradigmas de programação, processos cognitivos, etc. A área de Inteligência Artificial, particularmente, concentra grande variedade de trabalhos que mantêm estreita relação e cuja afinidade remonta várias décadas atrás (FERNÁNDEZ; VICO, 2013; MINSKY, 1981; WIGGINS, 2000; DELGADO, 2011; ROADS, 1985).

Intimamente ligado à abordagem simbólica em inteligência artificial, existe o conceito de representação de conhecimento. Este campo de pesquisa trata elementos de modelagem da informação, de forma que o computador tenha a capacidade de gerar conclusões lógicas de maneira eficiente, possibilitando a execução de atividades complexas que envolvam elementos como raciocínio e criatividade. A definição de uma ferramenta adequada para representação de conhecimento é fundamental para que o desenvolvimento de um sistema de inteligência artificial seja bem sucedido (ALVARO; MIRANDA; BARROS, 2005).

Sendo assim, a modelagem da estrutura de representação de conhecimento é de suma importância em atividades de computação musical (RAMIREZ; HAZAN, 2005), sendo que os processos envolvendo tal atividade devem compor a primeira fase no desenvolvimento de um sistema (BALABAN, 1996). De forma mais específica, a modelagem declarativa, por meio da Lógica de Primeira Ordem, constitui um importante método. Tanto sua estrutura descritiva como os mecanismos de aplicação levantam questões particularmente interessantes (WHALLEY, 2005). Esse modelo apresenta um formalismo natural para a definição de componentes musicais, possibilitando que inferências sejam realizadas sobre uma base musical previamente definida, além de propiciar a descoberta de novos padrões estruturais.

Nesse contexto, a Programação Lógica Indutiva (PLI) apresenta-se como um campo de pesquisa crescente que combina os conceitos de Programação em Lógica e Aprendizado de Máquina (MORALES; MORALES, 1995). PLI baseia-se na lógica de primeira ordem, o que lhe confere um caráter declarativo, isso permite que o resultado do processamento gerado por um sistema possa ser apresentado a usuários não especialistas de uma forma simples e intuitiva (DIXON; MAUCH; ANGLADE, 2011). Por meio da programação lógica indutiva, novo conhecimento musical pode ser gerado automaticamente a partir da derivação de estruturas e regras expressas na forma de cláusulas de Horn. Uma série de modelos têm sido propostos em trabalhos envolvendo conceitos como contraponto, expressividade performática, representação harmônica, inferência modal, entre outros. Adicionalmente, a PLI tem sido aplicada como um eficiente recurso para representação de conhecimento no que tange à caracterização de gêneros e estilos musicais (POMPE; KONONENKO; MAKSE, 1996; NUMAO; TAKAGI; NAKAMURA, 2002; ANGLADE et al., 2010; DIXON; MAUCH; ANGLADE, 2011; PEREZ; RAMIREZ; KERSTEN, 2008). Variados sistemas que implementam indução lógica têm sido utilizados em aplicações musicais específicas, tais como Aleph (SRINIVASAN, 2007), TILDE (BLOCKEEL, 1999) e PAL (MORALES, 1994). Tais

sistemas realizam o processo indutivo a partir de linguagens como Prolog. Além disso, teorias cognitivas têm sido aplicadas na análise musical, como Narmour (SAKHARE; HANCHATE, 2014), visando a compreensão de estruturas melódicas.

Desse modo, destaca-se a importância da realização de um levantamento considerando abordagens que apliquem a PLI no processo de representação de conhecimento musical. Este deve investigar critérios e práticas adotados, bem como a utilização de recursos computacionais, além de conceitos envolvidos no campo da Musicologia. Tal atividade deve fornecer subsídios, baseados em evidências, que levem ao delineamento de diretrizes na elaboração de trabalhos relacionados (KEELE, 2007).

O presente trabalho realiza uma extensão de GONÇALVES JR; HOMEM (2015), apresentando uma revisão sistemática da literatura a partir de abordagens que aplicam a Programação Lógica Indutiva no processo de representação de conhecimento musical. O restante do capítulo é organizado da seguinte forma: a Seção 2 descreve a metodologia utilizada. A Seção 3 apresenta e analisa os resultados relacionados às questões de pesquisa. A Seção 4 finaliza o capítulo, descrevendo as principais conclusões obtidas.

2 | METODOLOGIA

Com o intuito de realizar um levantamento sobre trabalhos que abordem a representação de conhecimento musical por meio da Programação Lógica Indutiva, foi elaborada uma revisão sistemática de literatura. A metodologia de pesquisa foi aplicada de acordo com critérios e recomendações apresentados em KITCHENHAM (2009). Foram levantadas duas questões para servir de diretriz ao trabalho:

Q1: Qual arquitetura é proposta para representação do conhecimento musical?

Q2: Como a abordagem aplica os recursos computacionais ligados à PLI?

Deste modo, buscou-se encontrar abordagens que possibilitem o estudo da técnica em questão. A seguir, são descritas as etapas realizadas para a seleção dos trabalhos.

2.1 Estratégia de Pesquisa

A pesquisa foi realizada a partir de publicações de trabalhos acadêmicos, artigos em periódicos científicos e participações em conferências. As seguintes bases de consulta foram utilizadas:

<ul style="list-style-type: none"> • Academic Search Premier • ACM Digital Library • Cambridge Journals Online • Computers and Applied Sciences • Oxford Journals • Computer and Information Systems 	<ul style="list-style-type: none"> • SpringerLink • Web of Science • ScienceDirect • SCOPUS • IEEE Xplore • Google Scholar
--	--

Com relação à estratégia de pesquisa, o trabalho foi baseada nas línguas Inglesa e Portuguesa. Foram elencados os principais termos de acordo com as questões levantadas. As atividades foram realizadas nos mesmos moldes das abordagens apresentadas em (TOMAS, 2013; KHURUM; GORSCHER, 2009; ABDALLA; DAMASCENO; NAKAGAWA, 2015; CHEN; BABAR; ALI, 2009). Apenas trabalhos realizados a partir de 1990 foram considerados, devido ao fato de que nesse ano foi introduzido o formalismo da Lógica Indutiva de Primeira Ordem (FOIL) (QUINLAN, 1990).

2.2 Strings de Busca

Duas expressões iniciais foram tomadas como base para a busca, enfatizando o elemento musical e a programação lógica indutiva. Ambas foram aplicadas em conjunção a componentes voltados à representação de conhecimento. Em seguida foram incluídas expressões literais equivalentes e adicionadas derivações de pronúncia. Os elementos fundamentais para a seleção foram unidos pelo operador “AND” e as variações alternativas foram conectadas pelo operador “OR”. Deste modo, considerando as duas línguas em questão, as seguintes *strings* de busca foram elaboradas:

1. (“knowledge representation” AND musi*) OR (“musi* representation” AND knowledge) OR (“musi* knowledge” AND representation) OR (knowledge AND representation AND “computer musi*”)
2. (“representacao de conhecimento” AND musi*) OR (“representacao musi*” AND conhecimento) OR (“conhecimento musi*” AND representacao) OR (conhecimento AND representacao AND “computacao musical”)
3. “inductive logic programming” AND knowledge AND representation
4. “programação lógica indutiva” AND conhecimento AND representação

2.3 Seleção de Trabalhos

Para a seleção dos trabalhos, foram aplicados filtros com o intuito de destacar os estudos com maior importância de acordo com a finalidade proposta. Para um adequado refinamento dos tópicos de relevância, a busca foi direcionada de modo

mais específico aos seguintes assuntos:

Artificial intelligence, Expert systems, Automatic composer, Algorithmic composition, Music representation, Logic programming, Answer set programming, Prolog, Logical language, Automatic composition, Constraint programming, Declarative languages, Declarative system, Knowledge-based system.

A Figura 1 apresenta os critérios utilizados na elaboração dos filtros, bem como a quantidade de trabalhos selecionados em cada etapa.

A partir de uma quantidade inicial de 7075 trabalhos, chegou-se ao número de 9 trabalhos a serem estudados. A desigualdade entre esses valores

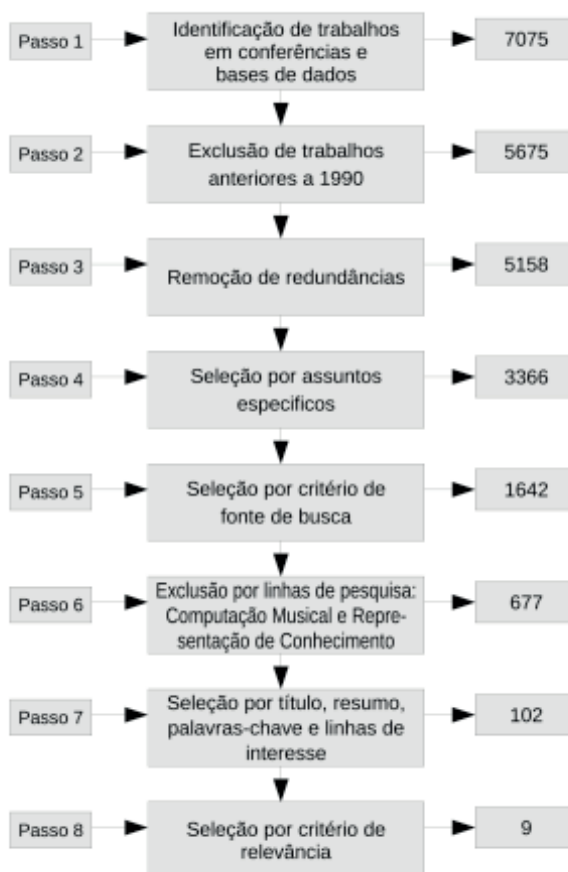


Figura 1: Etapas na estratégia de busca.

é explicada em KITCHENHAM (2009). A Tabela 1 apresenta as abordagens, cada uma recebeu uma identificação numérica e um nome formado pelas duas primeiras palavras do título.

ID	ABORDAGEM	TÍTULO	REFERÊNCIA
1	SymbolicRepresentation	Symbolic Representation of Chords for Rule-Based Evaluation of Tonal Progressions	Chong and Ding, 2014
2	ImprovingMusic	Improving Music Genre Classification Using Automatically Induced Harmony Rules	Anglade et al., 2010
3	ProbabilisticLogic	Probabilistic and Logic-Based Modelling of Harmony	Dixon et al., 2011
4	ApplicationILP	Application of ILP in a musical database: learning to compose the two-voice counterpoint	Pompe et al., 1996
5	LearningMusical	Learning Musical Rules	Morales and Morales, 1995
6	ExpressiveConcatenative	Expressive Concatenative Synthesis by Reusing Samples from Real Performances Recordings	Maestre et al., 2009
7	ConstructiveAdaptive	Constructive Adaptive User Interfaces - Composing Music Based on Human Feelings	Numao et al., 2002
8	ModelingMoods	Modeling Moods in Violin Performances	Perez et al., 2008
9	ModelingExpressive	Modeling Expressive Music Performance in Jazz	Ramirez and Hazan, 2005

Tabela 1: Relação de trabalhos revisados.

3 | RESULTADOS E ANÁLISE

Dando continuidade aos processos de pesquisa e filtragem de trabalhos, as 9 abordagens selecionadas foram analisadas do ponto de vista dos componentes relevantes à revisão. Foram identificados elementos fundamentais bem como aspectos característicos de acordo com as questões básicas. A seguir apresenta-se uma discussão sobre as abordagens feitas com relação a tais questões. Considerando o inter-relacionamento entre os componentes levantados, alguns aspectos serão analisado juntamente com sua descrição.

3.1 Qual arquitetura é proposta para representação do conhecimento musical?

Ao se tratar os elementos relacionados à representação musical por meio do computador, componentes como notação simbólica, formatos de arquivo, recursos para codificação, técnicas de programação e abstração de dados têm sido aplicados no nível do processamento da informação. Adicionalmente, o trabalho envolvendo representação de conhecimento musical aborda aspectos referentes a paradigmas de programação e componentes ligados a lógicas formais, além de métodos de busca e tomada de decisão eficientes.

SymbolicRepresentation (CHONG; DING, 2014) utiliza um sistema baseado em regras para incorporar o conhecimento aplicado no processo de interpretação da informação musical. As regras são formuladas a partir de considerações como deslocamento da fundamental, movimentação do baixo e fatores ligados à condução da voz principal. Visando modelar o movimento do campo harmônico, a estrutura gramatical é representada por regras da teoria musical ocidental vigente.

Em contraste aos algoritmos tradicionais do tipo “se-então-senão” é adotada uma estrutura de árvore de decisão, a qual possibilita resultados mais eficientes. É feita a implementação de duas categorias principais de regras. A primeira define restrições com o objetivo de direcionar o foco do processo de inferência para conjuntos específicos de progressões harmônicas. Assim, se houver a necessidade de fazer distinção entre acordes cromáticos e diatônicos, pode-se criar uma regra em que todos os acordes de uma progressão devam pertencer à mesma clave. A segunda categoria realiza considerações harmônicas sobre a condução da voz principal. Neste caso, um conjunto de regras pode ser implementado para garantir o tratamento apropriado para resoluções de acordes cadenciais.

A abordagem de ImprovingMusic (ANGLADE et al., 2010) é voltada para a identificação de estilos e gêneros musicais. Progressões harmônicas são tratadas utilizando a descrição sequencial de acordes. Realiza-se a combinação de descritores de áudio de baixo nível com uma ferramenta de aprendizado de máquina, o que possibilita a classificação baseada em cadências. As sequências servem como base para o treinamento e são obtidas de modo indutivo a partir de transcrições automáticas. Desse modo, pode-se obter um desempenho satisfatório na classificação de gêneros musicais. Um conjunto de atributos é utilizado na definição dos parâmetros representativos. Esse conjunto envolve elementos como tempo e dinâmica, além do espectro sonoro e descritores de altura. Trechos musicais são representados por listas que incorporam os acordes neles contidos. Gêneros são representados por conjuntos de trechos. Para cada gênero, busca-se encontrar regras harmônicas que descrevam sequências características em acordes presentes nas músicas armazenadas. Estas regras harmônicas constituem uma Gramática Livre de Contexto. Apenas as características harmônicas pertencentes aos gêneros

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Utiliza o padrão MIDI			■			■	■		■
Realiza coleta analógica de dados								■	■
Realiza pré-processamento		■							■
Realiza síntese aditiva						■			
Estrutura básica: melodia						■			■
Estrutura básica: contraponto				■	■				
Estrutura básica: harmonia	■	■	■						
Técnica integrada: Algoritmos genéticos							■		
Técnica integrada: Mineração de dados									■
Técnica integrada: Processo estocástico			■						
Técnica integrada: Restrições lógicas	■				■				
Representação de textura polifônica						■			

Tabela 2: Elementos Estruturais na representação de conhecimento.

conhecidos são consideradas neste modelo. Dessa forma, acordes com finalidades

puramente ornamentais e sequências não características aos estilos mantidos são desconsiderados. Nesse formalismo, os acordes são representados por letras do alfabeto e rotulados usando a notação de cifras. As propriedades dos acordes são descritas por meio de predicados lógicos que retornam valores verdadeiros ou falsos.

Integrando-se ao mecanismo indutivo, alguns elementos estruturais foram utilizados nas abordagens. Tais componentes foram aplicados de modo a compor o modelo de representação de conhecimento específico. A Tabela 2 apresenta esses elementos.

ProbabilisticLogic (DIXON; MAUCH; ANGLADE, 2011) apresenta duas abordagens voltadas à modelagem harmônica: probabilística e lógica. Com isso pode-se obter tanto a categoria de conhecimento musical, como também o raciocínio utilizado por um músico ao realizar tarefa análoga. Acordes são transcritos a partir de gravações de áudio. O sistema realiza a modelagem de contexto musical em alto nível. Nesse modelo, elementos como acordes, claves, posicionamento métrico, nota de baixo, características cromáticas e estruturas de repetição são integrados em um sistema Bayasiano. O sistema produz o conteúdo de uma pauta-mestre que contém uma sequência simbólica representando acordes. Cada símbolo inclui variações de clave e modulações no transcorrer do tempo. Além disso, ele concentra-se na descrição lógica de sequências harmônicas com o intuito de caracterizar estilos musicais e gêneros particulares. As relações harmônicas são representadas por meio do formalismo da lógica de primeira ordem. A abordagem baseia-se em representações por árvores de decisão, utilizadas para classificar amostras não visitadas ou fornecer sugestões com respeito a características da base de dados.

ApplicationILP (POMPE; KONONENKO; MAKSE, 1996) desenvolveu uma ferramenta com a finalidade de realizar o processo de descoberta de conhecimento em uma base de dados com dezenas de milhares de instâncias. O sistema foi implementado de modo que a indução de uma hipótese é tratada como um problema de otimização. Tal abordagem é direcionada ao tratamento da problemática envolvendo a composição do contraponto a duas vozes. A aplicação de técnicas de aprendizado de máquina mostrou-se adequada a esse subdomínio da música tonal que possui características imprecisas, envolvendo aspectos não convencionais e exigentes do ponto de vista da acurácia. Dois predicados alvo foram utilizados para representar o conhecimento prévio a partir do universo de constantes musicais. Adicionalmente, foi realizado o treinamento tanto das instâncias positivas como das negativas, com o propósito de aplicar a indução por meio de regras.

LearningMusical (MORALES; MORALES, 1995) utiliza a lógica de primeira ordem para expressar regras de contraponto, possibilitando que relações entre estados musicais sejam descritas de uma maneira compacta e compreensível. O sistema executa a análise a partir de um conjunto finito de regras bem estabelecidas. O aprendizado de regras é implementado por meio do sistema PAL (MORALES, 1994). Este ambiente é alimentado por um subconjunto de cláusulas de Horn. Essas

cláusulas contém conhecimento armazenado a partir de duas origens: amostras e informações prévias, sendo em ambos os casos expressas de modo declarativo. PAL incorpora regras de contraponto e as utiliza na análise musical e geração de notas de acordo com as convenções do *cantus firmus*. Desse modo, uma sequência de notas individuais é utilizada como base para a aplicação das regras de contraponto. Com isso, novas notas são geradas de acordo com as restrições harmônicas estabelecidas. Por meio do sistema PAL, as restrições podem ser utilizadas como diretrizes na busca por hipóteses, tanto no contexto imediato, como também de modo mais extensivo.

O modelo de ExpressiveConcatenative (MAESTRE et al., 2009) realiza a síntese expressiva por meio da aquisição de conhecimento obtido em gravações de áudio. A partir destas gravações, amostras de notas pontuais são criteriosamente concatenadas, formando melodias com um corpo direcionado à sua execução. O sistema busca produzir uma sequência de áudio a partir da análise de partituras. Para isso, utiliza um modelo performático indutivo, o qual é integrado a uma base de dados gerada a partir de execuções reais. A abordagem aplica a ideia de utilizar o mesmo banco de dados nas principais etapas do processo. Desse modo, tanto na introdução do modelo de performance como na concatenação sonora das amostras, a mesma base de conhecimento é manipulada. Assim, fica estabelecida uma conexão durante o processo de síntese entre o som do instrumento em execução e as características modeladas a partir desta execução.

ConstructiveAdaptive (NUMAO; TAKAGI; NAKAMURA, 2002) lida com estruturas musicais capazes de causar sentimentos humanos característicos. Foi construído um sistema para arranjo e composição de modo automático, que gera peças musicais com a capacidade de produzir sentimentos específicos em uma pessoa. Inicialmente, o sistema realiza a coleta de sentimentos a partir de obras musicais. Baseando-se em tal informação, são extraídas estruturas musicais que servirão de base para a produção dos sentimentos. Com relação à geração musical, o sistema é direcionado para duas possibilidades: elaborar arranjos em músicas pré-existentes e criar novas composições de maneira automática. Em ambos os casos, o resultado produzido tem a capacidade de produzir em um indivíduo sentimentos previamente determinados.

A abordagem de ModelingMoods (PEREZ; RAMIREZ; KERSTEN, 2008) é voltada ao aspecto instrumental de obras executadas no violino. O sistema armazena padrões expressivos que são adquiridos de modo automático. Realiza a modelagem de aspectos interpretativos como variações respectivas ao tempo, dinâmica e altura. Além disso, o modelo recebe informações relativas ao controle gestual, com ênfase no que diz respeito à direção do arco e posicionamento dos dedos. O sistema baseia-se em quatro tipos de humores performáticos: Tristeza, Felicidade, Medo e Raiva. As características expressivas analisadas são duas: o tempo e um conjunto de descritores em nível de nota. Estes descritores compreendem qualidades ligadas ao ataque, duração, energia, direção do arco e corda sendo tangida. Tanto as sequências de notas como as variações de expressividade na execução são definidas de um modo

estruturado por meio de predicados da lógica de primeira ordem. Há dois grupos de predicados para descrever o contexto musical de cada nota e as variações expressivas. Os predicados para contexto musical definem informações sobre propriedades intrínsecas das notas, incluindo duração e posição métrica. Também armazenam suas notas predecessora e subsequente, além da extensão e direção dos intervalos. Os predicados de variações expressivas definem o fator de extensão de uma nota no que diz respeito à sua duração na pauta. Adicionalmente, possuem a capacidade de incorporar o ponto de mudança na direção do arco, a corda em que a nota é tocada e o nível de energia na execução.

Em *ModelingExpressive* (RAMIREZ; HAZAN, 2005) a abordagem tem o intuito de investigar a performance musical em melodias de *Jazz*. Utiliza técnicas de aprendizado de máquina para extrair movimentos regulares e padrões de desempenho. Para tanto, são aplicados métodos de classificação e regressão em bases de dados obtidas a partir de execuções \emph{jazzísticas} reais. Considerando os métodos de regressão, busca-se a precisão preditiva para gerar boas soluções do ponto de vista da acurácia. No caso da classificação, sua utilização tem o objetivo de possibilitar uma descrição compreensível com relação às predições do sistema. Os modelos baseados em regressão são introduzidos com o objetivo de implementar transformações que possibilitem performances características. Os modelos de classificação são utilizados para possibilitar a compreensão dos princípios e critérios no que diz respeito à execução dos trechos musicais.

3.2 Como a abordagem aplica os recursos computacionais ligados à PLI?

Os recursos computacionais utilizados envolvem mecanismos para indução lógica, ferramentas de pré-processamento, linguagens de programação, conceituação teórica para percepção e cognição melódica. Inicialmente, o mecanismo de inferência lógica TILDE (*Top-down Induction of Logical Decision Trees*), (BLOCKEEL, 1999) fundamenta-se na lógica de primeira ordem e aplica a indução por meio de árvores de decisão. Sua funcionalidade é considerada uma extensão ao algoritmo C4.5 (SALZBERG, 1994), que ao invés de testar valores de atributos em nós de uma árvore, testa predicados lógicos (MAESTRE et al., 2009). Nesse modelo, cada árvore trata um problema de classificação específico. Em *ImprovingMusic*, regras descrevendo padrões harmônicos de um dado gênero podem coexistir com regras de outros gêneros em uma mesma árvore. *ProbabilisticLogic* realiza a descrição de acordes em termos de sua nota fundamental, grau na escala e categorias de intervalos entre notas sucessivas. A utilização de TILDE em *ExpressiveConcatenative* possibilita vantagens no sentido de se obter árvores proposicionais de decisão com eficiência e técnicas de poda, além do uso da lógica de primeira ordem e a possibilidade de incluir conhecimento prévio no processo de aprendizagem. *ModelingMoods* realiza a mineração de dados estruturados por meio da abordagem indutiva, aplicando o algoritmo \emph{top-down} em árvores de decisão. Os recursos e ferramentas computacionais utilizados em cada

abordagem são apresentados na Tabela 3.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aleph		■	■						■
C4.5									■
SFOIL				■					
Narmour						■		■	■
SMSTools									■
TILDE		■	■			■		■	
Pal					■				
JBoss Drools	■								
Indução a partir de Prolog		■	■		■		■	■	■
Utiliza WEKA									■
Utiliza base de treinamento adicional		■	■			■	■	■	■

Tabela 3: Recursos computacionais ligados à PLI.

O sistema de programação lógica indutiva Aleph (*A Learning Engine for Proposing Hypotheses*), (SRINIVASAN, 2007) foi desenvolvido com o propósito de explorar ideias expressas por cláusulas de Horn com alta capacidade representativa. Escrito em Prolog, possibilita a descrição de expressões complexas, incorporando simultaneamente o conhecimento adquirido, com a capacidade de escolha da ordem de geração das regras, alteração nas funções de avaliação e busca (CONCEIÇÃO, 2008). Em ProbabilisticLogic, esses conceitos são aplicados para se encontrar um conjunto mínimo de regras que seja capaz de descrever a totalidade das amostras positivas e um número mínimo de amostras negativas. Essas regras cobrem todas as sequências de 4 acordes, sendo que cada sequência é tratada uma única vez. ModelingExpressive utiliza seu algoritmo padrão para manipulação em conjuntos com a finalidade de construir hipóteses individuais. Deste modo, Aleph utiliza a primeira amostra positiva não visitada como semente para a busca e cobre o espaço de cláusulas de acordo com uma restrição de comprimento previamente definida.

Narmour é uma teoria para percepção e cognição de melodias aplicada à análise musical. Auxilia na compreensão tanto do significado melódico como do conhecimento envolvido em sua criação (SAKHARE; HANCHATE, 2014). ExpressiveConcatenative utiliza o modelo de implicação/realização dessa teoria, onde cada nota pertence a uma estrutura Narmour. ModelingMoods utiliza o contexto Narmour, onde são definidos grupos específicos com os quais uma nota mantenha uma relação de pertinência. ModelingExpressive faz uso extensivo deste conceito, incorporando informações sobre notas prévias e sucessoras, além de propriedades intrínsecas a intervalos.

ModelingExpressive utiliza SMSTools (SALAMON, 2013) para realizar o pré-processamento, criando uma descrição em alto nível de gravações em áudio. Também gera uma sonorização expressiva de acordo com transformações obtidas

por aprendizado de máquina. Essa abordagem utiliza o algoritmo C4.5 (SALZBERG, 1994) para obter um conjunto de regras de classificação diretamente da árvore de decisão gerada. O mecanismo de regras aplicado em SymbolicRepresentation baseia-se em JBoss Drools (LEY; JACOBS, 2011) que possibilita a operação de acordo com linhas de desenvolvimento pré-definidas. Esse mecanismo utiliza o algoritmo Rete (LIU; GU; XUE, 2010) para realizar o emparelhamento de padrões. LearningMusical fundamenta-se no sistema PAL (MORALES, 1994) para o aprendizado lógico. Esse sistema é utilizado no processo de análise de contraponto para executar o aprendizado de regras de transição. Tais regras são expressas na forma de cláusulas de Horn a partir de pares de estados musicais (conjuntos de notas), adicionalmente representando o conhecimento musical de propósito geral.

O sistema FOIL (QUINLAN, 1990) é um passo inicial no sentido de se obter ferramentas eficientes para lidar com problemas do mundo real. É considerado um marco no campo da PLI (POMPE; KONONENKO; MAKSE, 1996; PATEL; OZA, 2014; KOSTER; SABATER-MIR; SCHORLEMMER, 2011). ApplicationILP utiliza o algoritmo SFOIL (*Stochastic FOIL*), esse algoritmo combina a eficiência de FOIL com a implementação de uma estratégia de busca estocástica. Essa abordagem utiliza uma representação extensional de experiências, baseando-se em predicados alvo. Tal representação possibilitou o processo de descoberta de conhecimento em uma base de dados superior a 10.000 instâncias.

3.3 Características Adicionais

Alguns fatores adicionais foram levantados a partir dos direcionamentos aplicados pelas abordagens. Com relação aos componentes de Musicologia tratados, destacam-se a caracterização de gênero e estilo, aplicados à performance expressiva, composição automática e instrumentação. No que diz respeito aos experimentos e testes, realizaram-se considerações sobre complexidade computacional, *benchmarks* e avaliação de acurácia, entre outros. A Tabela 4 apresenta os elementos abordados com relação tanto aos conceitos em Musicologia como aos experimentos e testes.

Com relação ao sistema de representação de regras lógicas, considera-se a utilização da linguagem Prolog, cuja importância decorre de seu aspecto fortemente declarativo. O mecanismo de unificação de Prolog - cujo processo de inferência possui características imperativas (GUIMARAES, 2015) - é acionado em segundo plano, devido aos algoritmos de indução lógica aplicados sobre ele. Nesse sentido, destacam-se as ferramentas Aleph e TILDE. Ambas realizam a indução lógica sobre os predicados de Prolog. A teoria Narmour também destaca-se por ser um importante recurso descritivo. Por meio dessa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Elementos da Musicologia									
Caracterização de estilo			■						
Caracterização de gênero		■	■						
Análise em nível de áudio						■			
Análise em nível melódico/harmônico		■	■						■
Funções tonais	■					■	■		
Graus diatônicos	■	■							
Representação de partitura							■	■	
Sistema Modal					■				
Processamento interativo	■		■						
Voltado à performance expressiva						■	■	■	■
Voltado à composição automática				■	■		■		
Voltado à instrumentação						■		■	
Propósito educacional	■								
Experimentos e Testes									
Considerações sobre complexidade computacional		■				■			
Estudo por processos empíricos		■							
Avaliação por músicos e não músicos				■					
Realiza benchmark			■	■		■	■		■
Realiza beta-teste	■	■						■	
Realiza testes completos				■				■	
Avaliação de acurácia		■	■			■		■	■

Tabela 4: Musicologia, experimentos e testes.

modelagem, melodias podem ser expressas por listas de estruturas sobrepostas (sequências de Narmour). O conceito de contexto Narmour possibilita a representação conveniente de agrupamentos, onde pode-se expressar tanto a noção de notas sucessoras como a de membresia em grupos específicos.

4 | CONCLUSÃO

A presente revisão sistemática possibilitou a avaliação de trabalhos que realizam a representação de conhecimento musical por meio da Programação Lógica Indutiva. A metodologia de pesquisa foi descrita na segunda seção e os resultados foram analisados na terceira seção de acordo com as questões de pesquisa. Uma série de características abordadas pelos trabalhos foi identificada, de modo que a revisão fornece uma visão abrangendo componentes fundamentais na representação de conhecimento musical. Com relação à arquitetura para representação de conhecimento, observou-se a importância fundamental de 3 elementos: linguagem de programação declarativa, mecanismo para implementação da indução lógica e técnica integrada para aquisição de conhecimento. Nesse sentido, a linguagem Prolog destaca-se pela característica expressiva, a qual, aliada a um mecanismo de indução como Aleph ou TILDE, possibilita elevada capacidade representativa, além de simplicidade ao se apresentar tal conhecimento. Os métodos envolvendo algoritmos genéticos, restrições lógicas e mineração de dados tiveram aplicação análoga pelas abordagens estudadas com relação à aquisição de conhecimento. Pode-se observar

que os trabalhos analisados encontram-se em diferentes estágios de validação. Como é característico nesse campo, poucas considerações foram desenvolvidas com relação à complexidade computacional. Testes de *benchmark* e avaliações de acurácia foram realizados, entretanto não se observou estudo com relação ao direcionamento a públicos específicos, tanto leigos como especializados. Semelhantemente, não foram realizadas avaliações do ponto de vista da interação humano-computador. Em estudos futuros torna-se importante o levantamento de critérios voltados a uma melhor compreensão de tais aspectos.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, G.; DAMASCENO, C. D. N.; NAKAGAWA, E. Y. **A systematic literature review on systems-of-systems knowledge representation**. 2015.

ALVARO, J. L.; MIRANDA, E. R.; BARROS, B. **Ev: Multilevel music knowledge representation and programming**. SBCM, Belo Horizonte, Brazil, 2005.

ANGLADE, A. et al. **Improving music genre classification using automatically induced harmony rules**. *Journal of New Music Research*, Taylor & Francis, v. 39, n. 4, p. 349–361, 2010.

BALABAN, M. **The music structures approach in knowledge representation for**. *Computer Music Journal*. Citeseer, v. 20, n. 2, p. 96–111, 1996.

BLOCKEEL, H. **Top-down induction of first order logical decision trees**. *Aicomunications*, los press, v. 12, n. 1-2, p. 119–120, 1999.

CHEN, L.; BABAR, M. A.; ALI, N. **Variability management in software product lines: a systematic review**. In: CARNEGIE MELLON UNIVERSITY. *Proceedings of the 13th International Software Product Line Conference*. [S.l.], 2009. p. 81–90.

CHONG, E. K. M.; DING, Q. **Symbolic representation of chords for rule-based evaluation of tonal progressions**. 2014.

CONCEIÇÃO, J. P. D. **The aleph system made easy**. Integrated Master in Electrical and Computers Engineering, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.

DELGADO, M.; FAJARDO, W.; MOLINA-SOLANA, M. **A state of the art on computational music performance**. *Expert Systems with Applications*, Elsevier, v. 38, n. 1, p. 155–160, 2011.

DIXON, S.; MAUCH, M.; ANGLADE, A. **Probabilistic and logic-based modelling of harmony**. In: *Exploring Music Contents*. [S.l.]: Springer, 2011. p. 1–19.

FERNÁNDEZ, J. D.; VICO, F. **Ai methods in algorithmic composition: A comprehensive survey**. *Journal of Artificial Intelligence Research*, p. 513–582, 2013.

GONÇALVES JR, C. B.; HOMEM, M. R. P. **Representação de conhecimento musical e programação lógica indutiva - uma revisão sistemática**. 15º Simpósio Brasileiro de Computação Musical – SBCM. NUCOM, 2015, pp. 138–141.

GUIMARAES, J. O. **Programming languages paradigms**. In: . [S.l.]: UFSCar Sorocaba, 2015. p. 96–114.

- KEELE, S. **Guidelines for performing systematic literature reviews in software engineering.** In: Technical report, Ver. 2.3 EBSE Technical Report. EBSE. 2007.
- KHURUM, M.; GORSCHER, T. **A systematic review of domain analysis solutions for product lines.** *Journal of Systems and Software.* Elsevier, v. 82, n. 12, p. 1982–2003, 2009.
- KITCHENHAM, B. et al. **Systematic literature reviews in software engineering.** *Information and software technology,* Elsevier, v. 51, n. 1, p. 7–15, 2009.
- KOSTER, A.; SABATER-MIR, J.; SCHORLEMMER, M. **Trust alignment: a sine qua non of open multi-agent systems.** In: *On the Move to Meaningful Internet Systems: OTM 2011.* [S.l.]: Springer, 2011. p. 182–199.
- LEY, E. D.; JACOBS, D. **Rules-based analysis with jboss drools: adding intelligence to automation.** *Proceedings of ICALEPCS 2011,* p. 790–793, 2011.
- LIU, D.; GU, T.; XUE, J.-P. **Rule engine based on improvement rete algorithm.** In: *IEEE. Apperceiving Computing and Intelligence Analysis (ICACIA), 2010 International Conference on.* [S.l.], 2010. p. 346–349.
- MAESTRE, E. et al. **Expressive concatenative synthesis by reusing samples from real performance recordings.** *Computer Music Journal,* MIT Press, v. 33, n. 4, p. 23–42, 2009.
- MILETTO, E. M. et al. **Introdução a computação musical.** In: *CBComp xCongresso Brasileiro de Computação, 4., Itajaí, 2004. “Anais...”.* Itajaí, SC - Brasil, ISSN 1677-2822. [S.l.: s.n.], 2004. p. 883–902. ISSN 1677-2822.
- MINSKY, M. **Music, mind, and meaning.** *Computer Music Journal,* JSTOR, p. 28–44, 1981.
- MORALES, E. **Learning patterns for playing strategies.** *International Computer Chess Association Journal,* Citeseer, v. 17, n. 1, p. 15–26, 1994.
- MORALES, E.; MORALES, R. **Learning musical rules.** In: *CITeseer. Proceedings of the International Joint Conference on Artificial Intelligence.* [S.l.], 1995.
- NUMAO, M.; TAKAGI, S.; NAKAMURA, K. **Constructive adaptive user interfaces- composing music based on human feelings.** In: *Menlo Park, CA; Cambridge, MA; London; AAAI PRESS; MIT PRESS; 1999. Proceedings of the National Conference on Artificial Intelligence.* [S.l.], 2002. p. 193–198.
- PATEL, J.; OZA, B. A. **Survey on graph pattern mining approach.** In: *IJEDR. International Journal of Engineering Development and Research.* [S.l.], 2014. v. 2, n. 1.
- PEREZ, A.; RAMIREZ, R.; KERSTEN, S. **Modeling moods in violin performances.** In: *UniversitätsverlagG Der Tu, SMC 08: 5th Sound and Music Computing Conference: Sound in Space-Space in Sound, July 31st-August 3rd, 2008, Berlin, Germany: Proceedings.* [S.l.], 2008. p. 30.
- POMPE, U.; KONONENKO, I.; MAKSE, T. **An application of ilp in a musical database: Learning to compose the two-voice counterpoint.** *Citeseer,* 1996.
- QUINLAN, J. R. **Learning logical definitions from relations.** *Machine learning,* Springer, v. 5, n. 3, p. 239–266, 1990.
- RAMIREZ, R.; HAZAN, A. **Modeling expressive music performance in jazz.** In: *FLAIRS Conference.* [S.l.: s.n.], 2005. p. 86–91.

ROADS, C. **Research in music and artificial intelligence.** ACM Computing Surveys (CSUR), ACM, v. 17, n. 2, p. 163–190, 1985.

SAKHARE, Y. N.; HANCHATE, M. D. **Comparative study of musical performance by machine learning.** International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication, ISSN 2321-8169, v. 2, n. 2, p. 347–352, 2014. ISSN 2321-8169.

SALAMON, J. **Melody extraction from polyphonic music signals.** Tese (Doutorado) — Ph. D. thesis, Department of Information and Communication Technologies Universitat Pompeu Fabra, Barcelona, Spain, 2013.

SALZBERG, S. **C4.5: Programs for machine learning.** Morgan kaufmann publishers, inc., 1993. Machine Learning, ISSN 0885-6125, Kluwer Academic Publishers, v. 16, n. 3, p. 235–240, 1994. ISSN 0885-6125.

SRINIVASAN, A. **The Aleph manual: version 4 and above.** 2007.

TOMAS, G. H. et al. **Smart cities architectures-a systematic review.** In: ICEIS (2). [S.l.: s.n.], 2013. p. 410–417.

WHALLEY, I. **International computer music conference 2004: Papers.** In: Proceedings International Computer Music Conference, Miami, ICMA Press. [S.l.]: JSTOR, 2005.

WIGGINS, G. A.; SMAILL, A. **Musical Knowledge: what can Artificial Intelligence bring to the musician?** 2000.

ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO FERRO FUNDIDO FC 250 SOB EFEITO DA CORROSÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA

Lariane Ferreira Sena

Centro Universitário de Anápolis – UniEvangélica,
Anápolis - GO

Rafaela Cunha dos Reis

Centro Universitário de Anápolis – UniEvangélica,
Anápolis - GO

Aline Alcamin Monteiro

Universidade Estadual de Goiás – UEG / Centro
Universitário de Anápolis – UniEvangélica,
Anápolis - GO

Paula Luisa Silva

Universidade De Trás-os-montes E Alto Douro,
Vila Real - Portugal / INEGI - Instituto de Ciência e
Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia
Industrial, Campus da FEUP, Porto, Portugal.

RESUMO: O estudo da prevenção contra a corrosão de metais por ácido fosfórico vem sendo crescente pelo seu grande uso em processos industriais como a produção de fertilizantes e produtos alimentícios. Cerca de 5% do lucro de nações industrializadas são gastos no combate à corrosão. Vários estudos foram realizados para determinação do comportamento corrosivo de ferro fundido em meios ácidos e básicos, mas a resistência à corrosão em ácido fosfórico não foi ainda muito estudada. O presente trabalho procurou analisar os efeitos do ácido fosfórico (H_3PO_4) na corrosão do ferro fundido FC 250, na sua estrutura e propriedades, utilizando análises

de perda mássica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os estudos foram realizados após imersão das amostras do material em soluções do ácido com concentrações de 1, 2 e 3%, durante 86.400 s e 424.800 s, à temperatura ambiente e em solução com teor de 3% a 323,15 K e 373,15 K, durante 21.600 s e 43.200 s. As maiores perdas foram encontradas na porcentagem de 3%, em temperaturas maiores e menor tempo de imersão. O H_3PO_4 caracteriza o estado de oxidação no ferro fundido cinzento podendo comprometer sua estrutura e propriedades. A maior porcentagem do ácido acarreta em maiores perdas mássicas, a temperatura reage de forma análoga e em tempos maiores de duração a perda se sustém.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão; Ácido Fosfórico; Ferro Fundido; Imersão; MEV.

ABSTRACT: The study of the prevention against corrosion of metals by phosphoric acid has been increasing due to its great use in industrial processes such as the production of fertilizers and food products. About 5% of the profits of industrialized nations are spent in the fight against corrosion. Several studies have been carried out to determine the corrosive behavior of cast iron in acidic and basic media, but the resistance to corrosion in phosphoric acid has not yet been studied. The present work analyses the effects of phosphoric acid (H_3PO_4)

on the corrosion of FC 250 cast iron, in its structure and properties, using mass loss analysis and scanning electron microscopy (SEM). The studies were performed after samples immersion in acid solutions with concentrations of 1, 2 and 3% of content for 86,400 and 424,800 s at room temperature and in a solution of 3% by 323,15 K and 373,15 K, for 21,600 and 43,200 s. The highest losses were found in the percentage of 3%, at higher temperatures and lower immersion time. H_3PO_4 characterizes the oxidation state in gray cast iron, which can compromise its structure and properties. The higher percentage of the acid causes greater mass losses, the temperature reacts in an analogous way and in longer times the loss is sustained

KEYWORDS: Corrosion; Phosphoric acid; Cast Iron; Immersion; SEM.

1 | INTRODUÇÃO

Muitos materiais metálicos são utilizados em diversas atividades humanas e são expostos a diferentes modos de corrosão por estarem em contato com diferentes ambientes e meios corrosivos (YARO, KHADOM, WAEL, 2013). Aproximadamente 5% do lucro de uma nação industrializada é empregado na prevenção e manutenção, ou substituição, de componentes perdidos ou contaminados pela corrosão. Assim, surge a necessidade de estudar o comportamento de ligas metálicas sobre o efeito da corrosão tentando reduzi-la ou mesmo elimina-la (OGUNDARE, 2012).

O termo ferro fundido abrange uma grande família de ligas ferrosas. Compreende ligas de ferro, que contêm mais de 2% de carbono e 1% ou mais de silício (HALEEM, JABAR, MOHAMMED, 2012). Estes materiais complexos possuem fases estáveis e metaestáveis, com elementos em solução que influenciam o grau de estabilidade e as propriedades desejadas obtidas através de outras ligas (HALEEM, JABAR, MOHAMMED, 2012; SHERIF, ABDO, ALMAJID, 2015). A popularidade do ferro fundido ocorre devido à capacidade de obtenção de formas complexas, a custos relativamente baixos e uma gama de propriedades que podem ser controladas quer pela sua composição quer pela taxa de resfriamento (HALEEM, JABAR, MOHAMMED, 2012).

O ferro fundido, após sua fabricação, forma uma película de proteção sobre a superfície que, inicialmente, se torna mais resistente à corrosão do que o ferro forjado ou aço macio (SHERIF, ABDO, ALMAJID, 2015). Essa propriedade também é devida aos elementos de liga, que desempenham um importante papel na sensibilidade do ferro fundido, tendo o silício como fator imprescindível, que em porcentagens maiores aumenta a resistência à corrosão (HALEEM, JABAR, MOHAMMED, 2012; SHERIF, ABDO, ALMAJID, 2015).

Considerando a microestrutura, a maior parte do carbono no ferro fundido cinzento encontra-se na forma de uma rede contínua de plaquetas de grafite em flocos, que estão dispersos na matriz de metal, podendo esta matriz ser ferrítica ou perlítica, dependendo do tratamento e variação da composição (CALLISTER, 2002). A matriz é o principal fator responsável por controlar as propriedades mecânicas e também pela

sua relativa fragilidade e falta de ductilidade (OLAWALE et al, 2013).

Os grandes motivos para o estudo contra a corrosão em metais, e principalmente no ferro fundido, são que dentre uma gama de ácidos, o ácido fosfórico se destaca por ser amplamente empregado em processos industriais como, a produção de fertilizantes e produtos alimentícios (DEEPA, PADMALATHA, SATIVUM, 2013), na limpeza e polimento do alumínio e também de outros materiais ferrosos, e em decapagens delicadas onde a ferrugem deve ser evitada (DEEPA, PADMALATHA, SATIVUM, 2013; 2014).

A bibliografia sobre a corrosão em materiais metálicos utilizando o ácido fosfórico é escassa. Deepa e Padmalatha (DEEPA, PADMALATHA, 2014). verificaram a taxa de corrosão no alumínio 6063, em soluções de ácido fosfórico e hidróxido de sódio, obtendo corrosão em ambos os meios. O aumento da taxa de corrosão foi maior com o acréscimo de concentração dos meios e com a elevação da temperatura (DEEPA, PADMALATHA, 2014; KRUIZENGA, GILL, 2013). A corrosão no alumínio foi mais severa com hidróxido de sódio do que com ácido fosfórico (DEEPA, PADMALATHA, 2014).

Estudos utilizando aço ao carbono em solução de 1 Mol de H_3PO_4 com várias concentrações de inibidor, em distintas temperaturas, investigado através de medições de perda de peso, mostraram que para este também a taxa de corrosão, em solução de ácido fosfórico, duplica aproximadamente a cada 283,15 K de temperatura (YARO, KHADOM, WAEL, 2013). Em outro experimento, com o aço de baixa liga e o aço inoxidável martensítico, que foram colocados em água destilada a 293,15 e 363,15 K, com carga de 1 Hz e ao ar livre, observou-se que ambientes aquosos a altas temperaturas provocam o aparecimento de trincas devido a corrosão pela destruição do filme passivo e pela região anódica, podendo levar turbinas de geração de vapor à fadiga (ELMAY, 2015).

Resultados análogos são encontrados ao analisar a corrosão do ferro fundido. Testes realizados com ferro sendo livremente gaseificado em água do mar estagnada, mostraram que o material apresentava maior desgaste com o aumento do tempo de imersão, de dois para dez dias, e medições feitas após 3.600 s e 86.400 s, demonstraram que o aumento do tempo de imersão diminuiu a corrosão do ferro fundido em consequência da diminuição dos seus catodos, ânodos e das correntes e taxas de corrosão (SHERIF, ABDO, ALMAJID, 2015). Então, à medida que se aumenta a polarização observa-se uma espessa película de óxidos de ferro sobre a superfície, melhorando a resistência e diminuindo a sua dissolução (SHERIF, ABDO, ALMAJID, 2015; OGUNDARE, 2012).

O ferro fundido dúctil exposto em ar condicionado, água salobra e meio alcalino, reforça o fato de que a corrosão diminui com o aumento do tempo em exposição a esses meios (OLAWALE et al, 2013; UKOBA, OKE, IBEBULAM, 2012). Uma taxa acentuada foi verificada nos primeiros meses, do total de seis, em todos os ambientes, sendo a maior encontrada na solução de NaCl, seguida pelo meio exterior (UKOBA,

OKE, IBEGBULAM, 2012).

O presente trabalho teve como objetivos analisar até que ponto o ácido fosfórico pode comprometer a estrutura e as propriedades do ferro fundido, verificando tais fatores a partir da variação de tempo, temperatura e concentração de solução.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova (CPs) foram obtidos a partir de uma chapa de ferro fundido cinzento (FC-250), com dimensões de 0,02 x 0,05 m e espessura de 0,0048 m, em formato retangular, conforme a norma ASTM G31.16997 [13]. Foram utilizados 36 CPs para os devidos ensaios. O material utilizado possui composição conforme Tabela 1 por meio de laudo técnico fornecido pela empresa de fundição.

A preparação do corpo de prova foi feita inicialmente com a remoção de uma pequena camada superficial de material retirando também impurezas, assim como as extremidades aparadas, utilizando uma polidora e uma lixa 300 [13]. Após preparação, a imersão foi feita de imediato para evitar a oxidação do material.

As soluções foram obtidas utilizando, ácido fosfórico e água destilada nas concentrações de 1, 2 e 3%, respectivamente, dispostos em béqueres individuais para cada CP. Na primeira fase dos testes as amostras foram imersas em meio corrosivo dentro de béqueres de 50 ml, três amostras para cada porcentagem da solução durante 86.400 s e 424.800 s (24 e 118 horas, respectivamente) a uma temperatura de 298,15 K, considerada como temperatura ambiente.

Para o segundo teste, utilizaram-se placas térmicas agitadoras da marca FSATOM, modelo 752A para elevar a temperatura da solução de 3% de teor, com os CPs imersos a 323,15 K e 373,15 K, durante 21.600 s e 43.200 s. Após imersão os mesmos foram lavados e secos para remoção do produto da corrosão.

A avaliação da corrosão foi feita através da pesagem, antes e depois, da imersão através de balança da marca SHIMADZU, modelo AU220 e precisão de 0,1 mg. O ataque na superfície foi observado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca Hitachi, modelo TMBOBOPlus.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Mg
3,29	2,01	0,72	0,073	0,041	0,13	0,010	0,028	0,51	---

Tabela 1 - Composição química do ferro fundido cinzento, segundo laudo técnico. Fonte - ARAUJO, 2017.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo dos produtos de corrosão obtidos pode fornecer informações indispensáveis sobre o mecanismo de corrosão e também dos produtos formados sobre os CPs (MOHEBBI, 2011). Os resultados obtidos nos ensaios de imersão reforçam os estudos anteriores em que com uma concentração mais elevada, aumenta

a taxa de corrosão, como ocorreu no alumínio 6063 em soluções de ácido fosfórico e hidróxido de sódio (KRUIZENGA, GILL, 2013). Observou-se que quanto maior o tempo de duração do teste, menor a taxa, tornando o material mais resistente. Isso se deve ao estado de passivação, devido á formação de um fino filme de óxido que se forma na superfície do ferro fundido ou por um estado oxidado (KRUIZENGA, GILL, 2013). Verificou-se também o fato da liberação de oxigênio, íons ou moléculas que são adsorvidas bloqueando o contato do meio corrosivo com o material (KRUIZENGA, GILL, 2013). Para o ferro fundido livremente gaseificado em água do mar estagnada, o desgaste se mostra maior com o aumento do tempo em imersão, mas ocorre a diminuição da corrosão pela criação da camada de óxido (SHERIF, ABDO, ALMAJID, 2015). A porcentagem de 1% (demonstrada na Figura 1) representa essa diminuição da perda mássica com o aumento do tempo e fica evidente a capacidade do ferro para a formação do filme de proteção em meios amenos, em que não se consegue desobstruir a camada. A Figura 1 remete aos valores encontrados para as três porcentagens do ácido em temperatura ambiente durante 86.400 e 424.800 segundos.

O aumento da temperatura interfere na taxa de corrosão principalmente na porcentagem de 3% em, que se obtiveram maiores valores de perda mássica para 373,15 K e duração de 21.600 s, novamente em menor tempo, como mostra a Figura 2. Kruizenga [9] relatou que a cada 283,15 K a taxa de corrosão duplicava para ambas as soluções.

Para a concentração de 3% do ácido ocorreram as maiores perdas mássicas, e o aumento da temperatura de 323,15 K e 373,15 K influenciou a oxidação do metal. Já para os CPs em 298,15 K a maior permanência dos ensaios (424.800 segundos) resultou em menores taxas de corrosão (Figura 3).

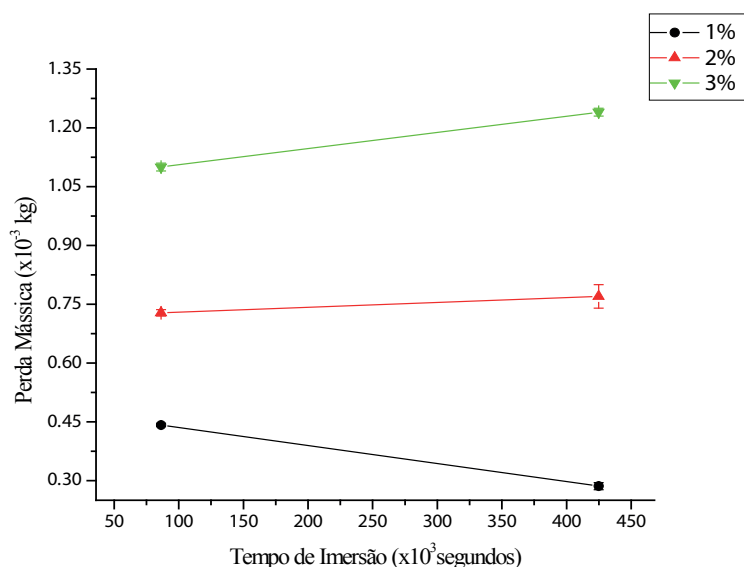


Figura 1 - Valores de perda mássica por tempo de imersão a temperatura ambiente para as varias diluições testadas.

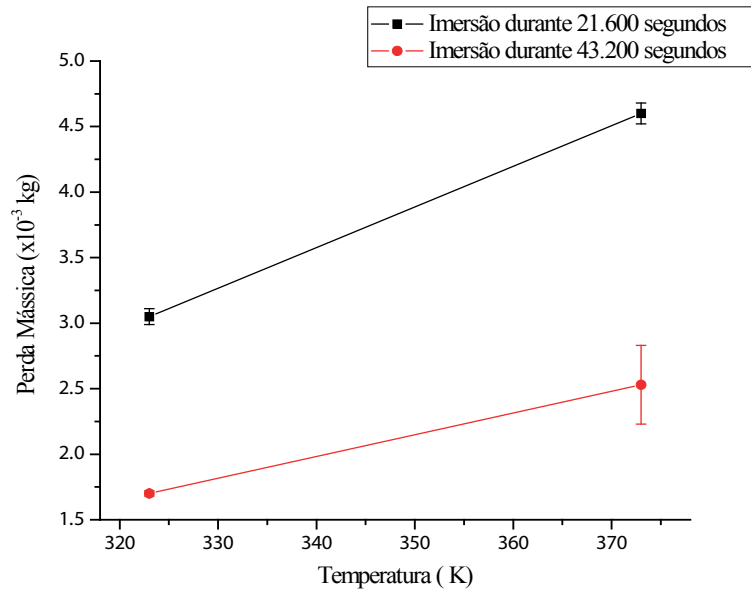


Figura 2 - Valores de perda mássica em 3% de ácido para temperatura variada em dois tempos de duração.

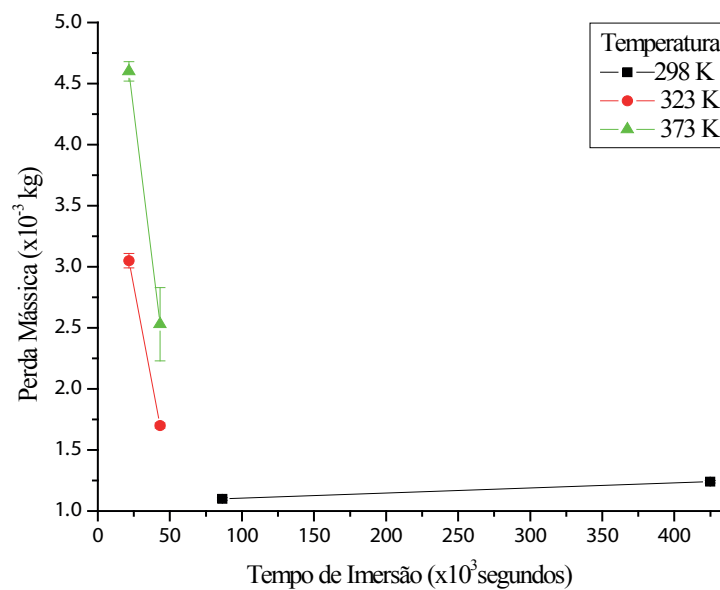


Figura 3 - Perda mássica por tempo de imersão para variadas temperaturas em porcentagem de 3% de ácido.

Costa (2015) comparou a resistência à corrosão em ferros fundidos com microestruturas distintas, uma perlítica e outra bainítica, ambos em solução que simulava o condensado obtido através dos gases de combustão. Pôde-se observar que a microestrutura do ferro é um importante fator para determinar a taxa de corrosão. Apesar de nenhum material ser isento de corrosão no meio de ensaio, a microestrutura perlítica exhibe menor formação de produtos de corrosão do que o material bainítico. Este resultado se deve à fase eutética fosforosa na microestrutura perlítica, que possui

uma enorme resistência ao ataque da solução e mantém-se na superfície juntamente com os produtos de corrosão da matriz (COSTA, 2016). Assim, foi possível identificar por meio de Microscópio óptico, a estrutura do ferro utilizado nos ensaios, como matriz perlítica e a existência da fase eutética fosforosa (Figura 4).

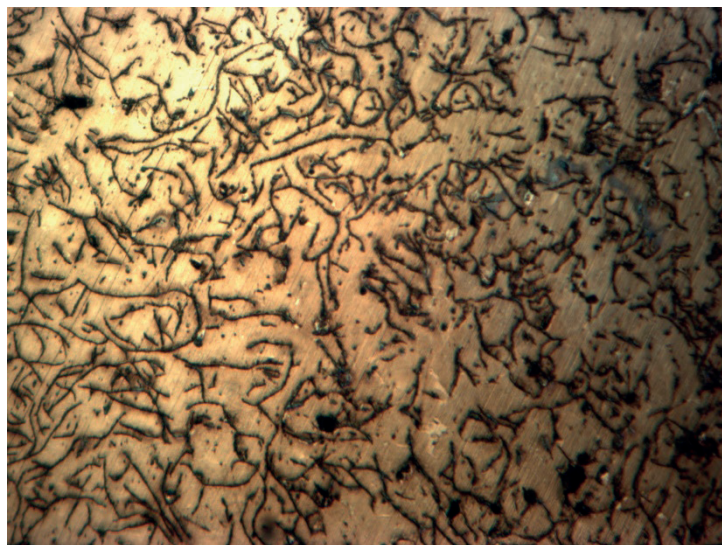
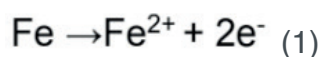


Figura 4 - Imagem por Microscópio Óptico da estrutura do Ferro Fundido Cinzento com matriz perlítica, após ataque químico com Nital 2% (ampliação 100x).

Nas observações em MEV a corrosão ocorre de forma mais acentuada na região da matriz, a parte mais clara se mostra diminuindo, surgem outras fases em branco e cinza escuro, e o acentuado contorno dos grãos ao redor das fases de acordo com o aumento da concentração da solução (Figura 5). A corrosão então acontece do tipo intergranular, o que acarreta perda das propriedades mecânicas, levando a fraturas quando solicitado a esforços mecânicos, chamada de corrosão sob tensão fraturante (GENTIL, 1996).

A grafitação se explica como um ataque rigoroso da matriz, região anódica, enquanto a região catódica inerte e ótima condutora de elétrons se encontra na grafita, a propiciar o desenvolvimento de pilhas galvânicas eficazes. Este mecanismo destrutivo causa a oxidação do ferro que vai para a solução de acordo com a reação 1 (GENTIL, 1996).



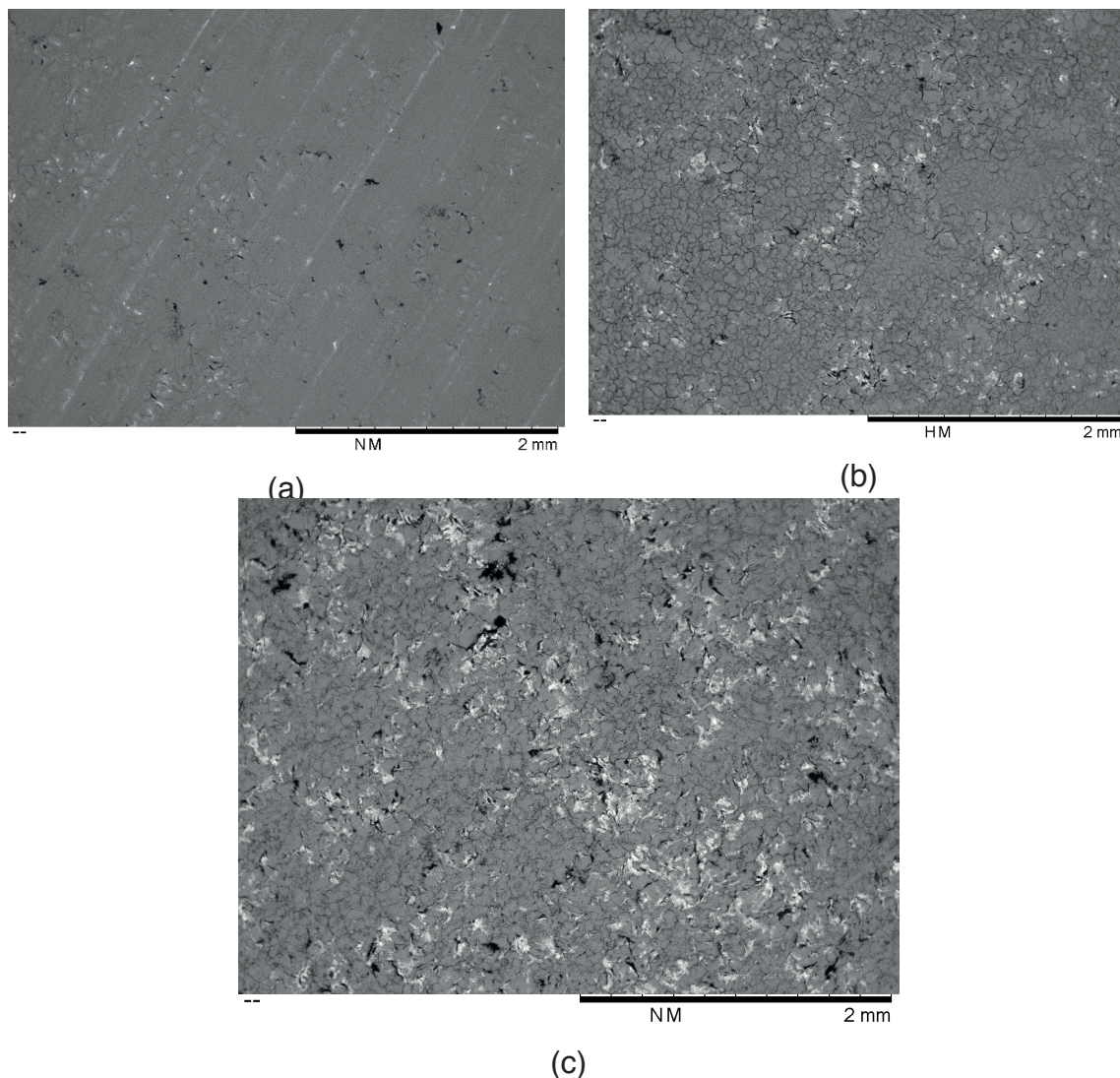
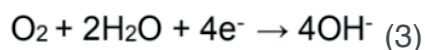
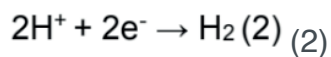


Figura 5 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das amostras de Ferro Fundido Cinzento após ensaio de imersão em ácido fosfórico, à 298,15 K, num período de 86.400 s (A) 1%, (B) 2% e (C) 3%.

Na região da grafita, o surgimento de hidrogênio e atenuação do oxigênio são as principais reações, em ácidos e neutros aerados, na zona catódica, apontados nas reações 2 e 3 [16].



Na Figura 6 a corrosão foi de menor grau devido a passivação do ferro em uma escala maior de tempo em imersão, não sendo possível a visualização tão clara das outras fases em comparação a Figura 5.

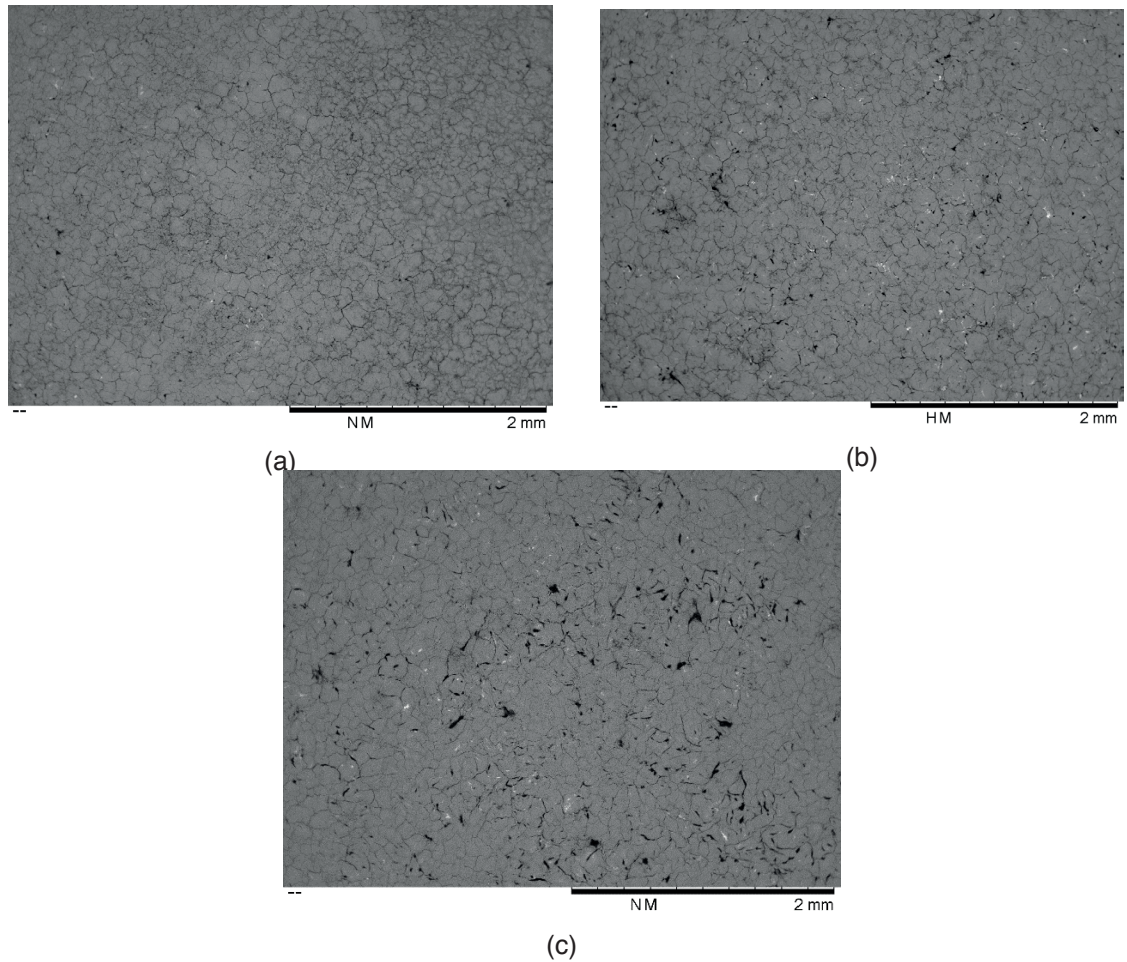


Figura 6 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das amostras de Ferro Fundido Cinzento após ensaio de imersão em ácido fosfórico, á 298,15 K, num período de 424.800 s. (A) 1%, (B) 2% e (C) 3%.

Com o aumento da temperatura a oxidação se mostra mais avançada e em tempos mais curtos, conforme Figura 7. Nestes casos o período maior de 21.600 para 43.200 segundos também favorece o processo (Figura 7 e 8).

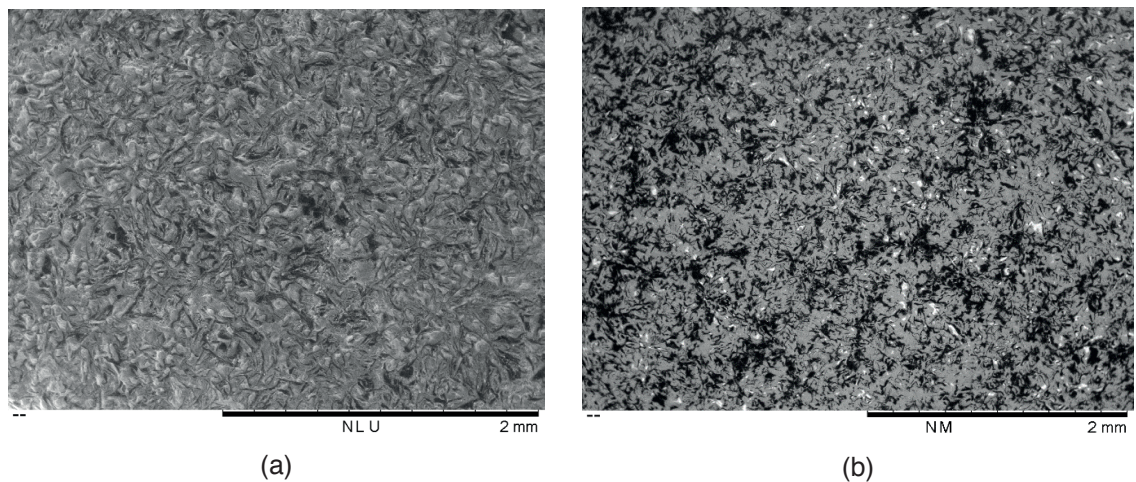


Figura 7 - Imagens por MEV da superfície das amostras de Ferro Fundido Cinzento após ensaio de imersão em ácido fosfórico 3%, num período de 21.600s. (A) 323,15K e (B) 373,15K.

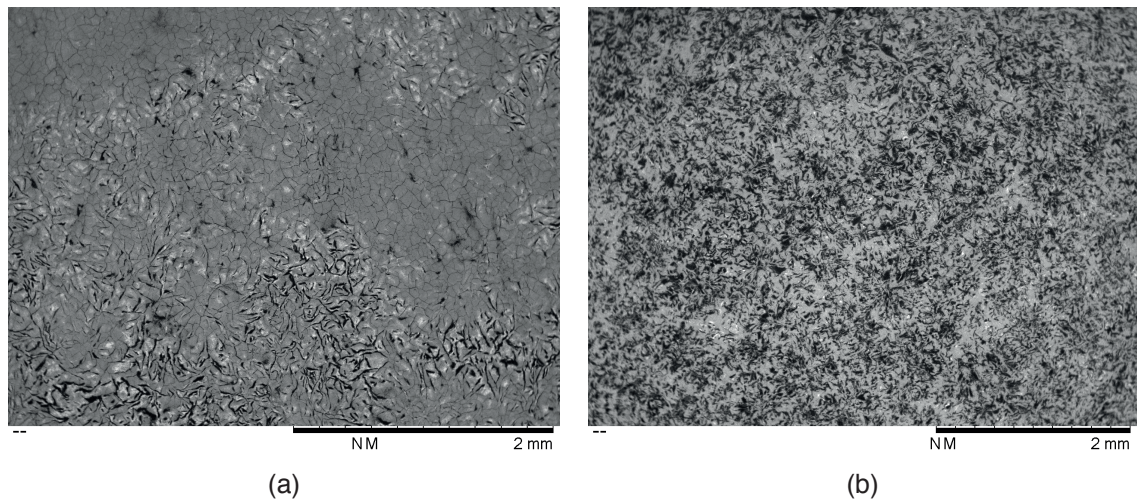


Figura 8 - Imagens por Microscopia de Varredura Eletrônica da superfície das amostras de Ferro Fundido Cinzento após ensaio de imersão em ácido fosfórico 3%, num período de 43.200 s. (A) 323,15 K e (B) 373,15 K.

4 | CONCLUSÃO

O presente trabalho indicou que o Ferro Fundido FC-250 ao ser submetido a testes de imersão em H_3PO_4 tem sua estrutura comprometida. Tal fenômeno foi identificado pelo fato da corrosão em sua superfície ser do tipo intergranular, o que acarreta perda das propriedades mecânicas e pode ser chamado de corrosão sobre tensão fraturante. A maior porcentagem do ácido acarreta em maiores perdas mássicas, a temperatura reage de forma análoga e em tempos maiores de duração a perda se sustém.

A concentração da solução, temperatura e o tempo de duração são fatores de suma importância em estudos relativos à corrosão. Ao analisar um número relevante de bibliografias em materiais metálicos sobre condições semelhantes, não foram observadas variações muito distantes dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

COSTA, S. M. C. **Resistência À Corrosão De Ligas De Ferros Fundidos Perlítico e Bainítico Em Uma Solução Sintética De Condensado A Partir Dos Gases De Combustão**. Tecnol. Metal Mater Miner. São Paulo, v.12, n.1, p.20-28, 2015.

CALLISTER, W. Jr. **Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução**. 5º Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

DEEPA, P.; PADMALATHA, R. **Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media**. Arabian Journal of Chemistry. Karnataka, v. 10, p. 2234-2244, 2014.

DEEPA, P; PADMALATHA, R. SATIVUM L. **A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0 M phosphoric acid solution**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1 n. 1, p. 676-683, 2013.

EL MAY, M. et al. **Effect of corrosion on the low-cycle fatigue strength of steels used in frequent start-up power generation steam turbine**. Procedia Engineering, v. 133, n. 133, p. 528 – 534, 2015.

FERREIRA, P. O. B.; LIMA, A. F.; DANTAS, S.C. **Estudo da corrosão ácida de ferro fundido cinzento e aço visando a produção de hidrogênio**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp, Campinas, São Paulo, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 1996.

HALEEM, A. H.; JABAR, F.; MOHAMMED, N. **Corrosion Behavior of Cast Iron in Different Aqueous Salt Solutions**. 2013.

KRUIZENGA, A.; GILL, D. **Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt**. Energy Procedia, Dusseldorf, v. 49, n. 49, p. 878 – 887, 2014.

MOHEBBI, H.; Li, C. Q. **Experimental Investigation on Corrosion of Cast Iron Pipes**. International Journal of Corrosion, p. 17, 2011.

NACE TM0169/G31 – 12a. **(Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals1)**.

OGUNDARE, O. et al. **Comparative Study of Corrosion Sensitivity of Selected Ferrous Metals in Crude Oil**. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, v. 11, n.6, p. 559-568, 2012.

OLAWALE, J., O. et al. **Evaluation of Corrosion Behaviour of Grey Cast Iron and Low Alloy Steel in Cocoa Liquor and Well Water**. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, v. 1, n.1, p. 44 – 48, 2013.

SHERIF, E. M.; ABDO, H. S.; ALMAJID, A. A. **Corrosion Behavior of Cast Iron in Freely Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater**. Materials, Basel, v.8, p. 2127-2138, 2015.

UKOBA, O.K, OKE, P.K, IBEGBULAM, M.C. **Corrosion Behaviour of Ductile Iron in Different Environment**. International Journal of Science and Technology, v.2 n.9, 2012.

YARO, A., S.; KHADOM, A., A.; WAEL R., K. **Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid**. Alexandria Engineering Journal, v.52, p. 129-135, 2013.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA E CO-DOPADA COM ÓXIDO DE COBRE

Raquel Rodrigues do Nascimento Menezes

Universidade Federal da Paraíba - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa – Paraíba

Thamyscira Herminio Santos da Silva

Universidade Federal da Paraíba - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa – Paraíba

Allan Jedson Menezes de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal – Rio Grande do Norte

Erik Benigno Grisi de Araújo Fulgêncio

Universidade Federal da Paraíba - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa – Paraíba

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Universidade Federal da Paraíba - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa – Paraíba

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Universidade Federal da Paraíba - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa – Paraíba

Daniel Araújo de Macedo

Universidade Federal da Paraíba - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa – Paraíba

sólido (CCOS) são uma boa alternativa para suprir a crescente demanda energética mundial. As soluções sólidas à base de céria são materiais promissores para aplicação como eletrólitos de CCOS, pelas maiores condutividades iônicas comparadas ao eletrólito tradicional de zircônia estabilizada com ítria. A desvantagem desses eletrólitos está nas altas temperaturas de processamento requeridas para completa densificação. Uma solução para diminuir estas temperaturas é a co-dopagem com óxidos de metais de transição com baixo ponto de fusão. Este trabalho é focado no comportamento de soluções sólidas de céria com adição de CuO. Os efeitos do teor de óxido de gadolínio sobre a sinterabilidade, microestrutura e propriedades elétricas foram avaliados e discutidos. Utilizou-se o método de Pechini para sintetizar composições nominais $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$). A análise térmica em pós tratados a 300 °C determinou a temperatura ideal de calcinação. A difratometria de raios X foi aplicada aos pós calcinados determinando suas características cristalográficas. A sinterabilidade foi investigada por dilatométrica até 1200 °C. As propriedades elétricas foram investigadas por espectroscopia de impedância. Os resultados indicam a formação eficaz de soluções sólidas com estrutura fluorita, havendo uma redução do tamanho de cristalito com o aumento do teor de

RESUMO: As células a combustível de óxido

gadolínia. A dopagem com gadolínia favorece a densificação e diminui o tamanho do grão. A condutividade elétrica aumenta com a adição de gadolínia, atingindo um máximo de 7,81 mS/cm a 600 °C para a amostra contendo 15% em mol deste dopante.

PALAVRAS-CHAVE: eletrólitos, céria, sinterização, condutividade.

ABSTRACT: Solid oxide fuel cells (SOFC) are a good alternative to supply the growing global energy demand. Solid solutions based on ceria are promising materials for application as SOFC electrolytes, due to the higher ionic conductivities compared to the traditional yttria stabilized zirconia electrolyte. The disadvantage of these electrolytes is the high processing temperatures needed for complete densification. One solution to decrease this temperature is the addition of low melting point transition metal oxides. This work is focused on the behavior of solid solutions of ceria with addition of CuO, evaluating the effect of gadolinium oxide content on sintering, microstructure and electrical properties. The Pechini method was used to synthesize nominal compositions $\text{Ce}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Thermal analysis in powders treated at 300 °C determined the ideal calcination temperature. The XRD with the Rietveld refinement were applied to the calcined powders determining their crystallographic characteristics. The sintering was investigated by dilatometry up to 1200 °C. MEV determined the mean grain size. The electrical properties were investigated by impedance spectroscopy. The results indicate the effective formation of crystalline solid solutions with fluorite structure, with a decrease in crystallite size with an increase in gadolinium content. Doping with gadolinia favors densification and decreases grain size. The electrical conductivity increases with the addition of gadolinium, reaching a maximum of 7.81 mS / cm at 600 °C for a sample containing 15 mol% of this dopant.

KEYWORDS: electrolytes, ceria, sintering, conductivity.

1 | INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética ainda é suprida pelo uso desenfreado de combustíveis fósseis, uma fonte de energia primária, não renovável e que produz altas emissões de gases poluentes. Espera-se que as fontes de energia renováveis possam melhorar a qualidade da distribuição e aumentar a quantidade da energia gerada. Devido a tal preocupação, uma nova tecnologia de geração limpa de energia ganha espaço para uso em veículos e estações geradoras de energia em residências, hospitais e pequenas indústrias, é a tecnologia das células a combustível (também conhecidas como pilhas a combustível) (ETT *et al.*, 2002).

Nas últimas duas décadas, as pesquisas em um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (CCOS) têm aumentado consideravelmente. As células a combustível de óxido sólido se mostram como uma boa solução energética, pois possuem flexibilidade de uso de combustíveis e grande possibilidade de aplicação. O crescente interesse por esse tipo de tecnologia é justificado pela elevada eficiência energética das células a combustível em comparação

a outros sistemas de produção de energia, podendo chegar a 85%. No entanto, os altos custos de fabricação dos componentes e a baixa durabilidade dos dispositivos, devido às altas temperaturas de operação (tipicamente entre 500 e 1000 °C) limitam a seleção de componentes e aceleram efeitos de degradação associados a processos termicamente ativados. Neste cenário, justifica-se a necessidade de encontrar materiais que suportem as altas temperaturas necessárias para operação das células a combustível de óxido sólido, com objetivo de diversificar e ampliar sistemas de produção de energia mais sustentáveis (GÖTZ *et al.*, 2000; CARRETE *et al.*, 200; 1AMARAL *et al.*, 2016; LARMINE *et al.*, 2003).

2 | CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível podem ser definidas como equipamentos eletroquímicos que convertem a energia livre de uma reação química em energia elétrica e calor, através da combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante (oxigênio ou o próprio ar atmosférico). A operação da célula a combustível pode ser contínua, pois o combustível e o oxidante são estocados externamente, isto é, não há o consumo dos eletrodos, como ocorre nas pilhas eletroquímicas. A possibilidade de usar diversos combustíveis, tais como hidrogênio, metano, etanol, metanol e biogás, é uma das principais vantagens das células a combustível. O grande potencial de aplicação das células a combustível deve-se, principalmente, à combinação entre confiabilidade, operação silenciosa e modularidade, características que as tornam uma tecnologia adequada para geração de energia descentralizada (livre de redes de distribuição) e ininterrupta (enquanto houver fornecimento dos gases reagentes). A célula a combustível de óxido sólido (CCOS) oferece uma tecnologia de baixa poluição para gerar eletricidade eletroquimicamente e com alta eficiência. Sua eficiência gira em torno de 45 a 60%, podendo chegar a mais de 85% nos sistemas de co-geração de energia. Além do seu alto desempenho, quando comparada a outros tipos de células a combustível, a CCOS apresenta tolerância ao monóxido de carbono, o que viabiliza a utilização de combustíveis como os hidrocarbonetos (VARGAS 2012; SINGHAL *et al.*, 2009; ARIAS 2012 SINGHAL, 2000; LAPA, 2008) (LAPA, 2008).

O arranjo da célula é constituído por dois eletrodos porosos, onde o cátodo estar em contato com um gás oxidante e o ânodo com um gás combustível, e um eletrólito denso separando estes eletrodos. Os materiais para os componentes de uma SOFC são selecionados com base nas suas propriedades de condução elétrica; compatibilidade química; estabilidade estrutural a altas temperaturas e durante a fabricação da célula e expansão térmica semelhante entre os diferentes componentes. O eletrólito denso é um óxido cerâmico inorgânico e por essa natureza opera em elevadas temperaturas, tipicamente entre 500 e 1000°C. As aplicações das células a combustível de óxido sólido de maior desenvolvimento são aquelas para unidades estacionárias destinadas à produção de algumas dezenas de kW de potência elétrica.

Assim como as demais células a combustível, as CCOSs também são compostas por quatro unidades básicas: o eletrodo em contato com o ar (cátodo), o eletrodo em contato com o combustível (ânodo), o eletrólito e o interconector. Em geral, estes componentes necessitam de alguns pré-requisitos como foi dito anteriormente, bem como ter uma boa resistência mecânica, baixo custo e facilidade de fabricação (LAPA, 2008; GÖTZ, 2000; AMADO, 2017; VERANITISAGUL, 2012; DATTA, 2009).

2.1 Materiais Para Células a Combustível de Óxido Sólido

Para o funcionamento correto das células a combustível de óxido sólido, os materiais utilizados devem atender a certos requisitos, devido às altas temperaturas de operação que estão envolvidas, tais como adequada expansão térmica, compatibilidade química, resistência a fadiga térmica, resistência a corrosão, estabilidade em atmosfera redutora e oxidante e propriedade condutora envolvendo íons e/ou elétrons (WANDEKAR, 2006).

As atuais pesquisas de desenvolvimento das CCOS têm como objetivo diminuir a temperatura de operação para faixas em torno de 600-800°C, ou ainda menores. Esse objetivo pode ser alcançado com o desenvolvimento de novos materiais que alcancem a mesma eficiência energética em temperaturas inferiores ou melhorando os materiais atuais sem comprometer a eficiência, em temperatura de operação menor. Dentre os principais materiais que estão sendo pesquisados merecem destaque os compósitos cerâmica-metal (cermets) de óxido de cério com níquel ou ferro para o anodo, os óxidos mistos baseados em lantânio e estrôncio para o catodo e as soluções sólidas à base de céria dopadas com óxidos de gadolínio ou samário para o eletrólito (WANDEKAR, 2006).

Além desses, são extensivas as pesquisas para encontrar materiais adequados para o uso no interconector. Este é o componente que apresenta as maiores exigências e deve ter alta condutividade eletrônica, estabilidade tanto em atmosfera redutora como em oxidante, baixa permeabilidade a gases, expansão térmica próxima do eletrólito e dos eletrodos e ser quimicamente inerte com todos os outros componentes e com o material de contato elétrico. Os principais materiais usados são as cromitas de lantânio dopadas com íon de metais alcalinos terrosos ou com íons de metais de transição (ÖKSÜZÖMER, 2013; LAPA, 2008)

O material mais utilizado e desenvolvido tecnologicamente para eletrólitos é o óxido de zircônia estabilizada com 8% em mol de óxido de ítria (YSZ), $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$. A zircônia na fase cúbica apresenta uma maior condutividade iônica e também uma melhor estabilidade mecânica quando comparado com as fases monoclinica e tetragonal, portanto a adição do óxido de ítria tem como objetivo estabilizar a fase cúbica da zircônia a partir da temperatura ambiente. Para diminuir as perdas de desempenho associadas à alta resistência ôhmica da YSZ, especialmente abaixo de 800 °C, filmes de YSZ com espessura variando entre 5 e 20 µm costumam ser depositados sobre o

anodo . Além deste material, outros materiais têm sido adotados como eletrólitos por ter condutividade iônica maior que a da YSZ na mesma temperatura de operação, tais como os materiais a base de céria dopada com algum elemento de terras raras (gadolínio e samário, por exemplo) e os óxidos de bismuto estabilizados, porém não apresentam a mesma estabilidade química da YSZ (LAPA, 2008; SINGHAL, 2000; LOPES, 1999).

Eletrólitos a base de óxido de cério (céria) dopado com óxidos de gadolínio, samário ou cálcio apresentam condutividades maiores que os eletrólitos a base de zircônia, mas tendem a desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora (como resultado da transformação para Ce^{3+}). Os óxidos de bismuto apresentam elevada condutividade iônica e alta reatividade, mas são facilmente reduzidos e têm baixa resistência (LAPA, 2008).

2.2 Eletrólitos à Base de Céria Dopada com Gadolína

A céria pura não apresenta boas propriedades de condução de íons oxigênio, uma deficiência que pode ser contornada utilizando-se do artifício de dopagem com óxidos de terras raras. Estes eletrólitos à base de céria vêm se tornando uma alternativa bastante atraente para substituição dos eletrólitos à base de zircônia. Dentre os eletrólitos a base de céria dopada, aqueles contendo o íon gadolínio têm sido extensivamente investigados. As soluções sólidas contendo os íons Gd^{+3} e Ce^{+4} (céria dopada com gadolína, CGO) estão entre os materiais de eletrólito mais utilizados para aplicação em temperaturas baixas e intermediárias (500 a 750 °C) (LAPA 2008; MARTÍNEZ, 2013; SINGHAL, 2004; SHAO *et al.*, 2012; CALLISTER, 2008; HAO *et al.*, 2012).

O aumento da condutividade com a dopagem, está relacionado com o aumento das vacâncias de oxigênio na rede cristalina da céria, o que favorece a difusão dos íons oxigênio ao longo da estrutura. A afinidade da céria com os elementos de terras raras Sm^{+3} e Gd^{+3} é maior devido à proximidade dos seus raios iônicos com o dos íons Ce^{+4} , o que favorece o surgimento das vacâncias de oxigênio. Para minimizar o gasto energético associado às altas temperaturas de sinterização dos eletrólitos de CGO, algumas rotas de processamento vêm sendo utilizadas. Uma dessas rotas é a incorporação de aditivos de sinterização. Nos últimos anos, existem grandes estudos nos efeitos simultâneos do uso de nanopartículas e da co-dopagem com aditivos de sinterização para a obtenção de eletrólitos à base de céria em temperaturas abaixo de 1300 °C. Os principais aditivos investigados são: MnO_2 , Mn_3O_2 , Co_3O_4 , CoO , CuO e Fe_2O_3 . A eficácia do aditivo de sinterização se deve à sua capacidade de formação de fase líquida na estrutura e/ou a sua capacidade de aproximar os contornos de grão, favorecendo o fluxo atômico (BURINSKAS *et al.*, 2011; NICHOLAS *et al.*, 20017; BARAL *et al.*, 2013; DONG *et al.*, 2010; PAREDES *et al.*, 2006; MATOVIC *et al.*, 2011)

Segundo Lapa (2009), os metais de transição utilizados como aditivos de sinterização nos eletrólitos à base de céria têm uma tendência de segregar apenas

nos contornos de grão, em decorrência dos seus raios iônicos serem menores que os raios dos cátions da rede. Para que a incorporação de aditivos como Cu, Mn, Co e Fe altere a carga dos contornos de grão de forma benéfica, evitando a formação de uma segunda fase, há uma faixa de composição adequada para cada aditivo de sinterização (GODOI *et al.*, 2008).

3 | METODOLOGIA

Pós de céria dopada com diferentes teores de gadolínia, de acordo com a composição $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,3$) e co-dopada com 1% em mol de CuO, que atua como aditivo de sinterização, foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini). As amostras preparadas foram denominadas de acordo com a presença e teor de gadolínia, como pode ser observado na Tabela 1.

Composição	Denominação da amostra
$Ce_{0,99}Cu_{0,01}O_{1,995}$	Ce0Gd
$Ce_{0,94}Gd_{0,05}Cu_{0,01}O_{1,96}$	Ce5Gd
$Ce_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{1,94}$	Ce10Gd
$Ce_{0,84}Gd_{0,15}Cu_{0,01}O_{1,91}$	Ce15Gd
$Ce_{0,79}Gd_{0,2}Cu_{0,01}O_{1,89}$	Ce20Gd
$Ce_{0,74}Gd_{0,25}Cu_{0,01}O_{1,865}$	Ce25Gd
$Ce_{0,69}Gd_{0,3}Cu_{0,01}O_{1,84}$	Ce30Gd

Tabela 1: Denominação das amostras preparadas.

A primeira etapa da síntese química é a dissolução do ácido cítrico em água destilada, à temperatura de 50 °C durante 10 minutos. Em seguida é adicionado o nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e a temperatura reacional é aumentada para a faixa entre 65 e 70 °C, por um intervalo de 1 hora. Após esse intervalo, são adicionados os nitratos de gadolínio e cobre, nesta ordem, de acordo com a composição desejada. Intervalos de 1 hora são adotados entre a adição destes nitratos.

A última etapa de síntese consiste na adição do etilenoglicol e aumento da temperatura para 75-80 °C, promovendo a reação de poliesterificação que transforma a solução límpida em uma resina polimérica contendo os cátions Ce^{+4} , Gd^{+3} e Cu^{+2} . Foram obtidas no total, sete resinas poliméricas, uma sem gadolínio e as demais com o teor de Gd variando entre 5 e 30 % em mol.

Para obtenção dos pós precursores, foi realizado um tratamento térmico nas resinas poliméricas. Cada resina foi submetida a uma temperatura de 300 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, durante 120 minutos de patamar. O material resultante de cada tratamento térmico foi desagregado em almofariz de ágata até que resultasse nos pós precursores. Esses pós foram submetidos a uma etapa de calcinação a 500

°C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 1 h. Os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios X. A análise da estrutura cristalina através das determinações de parâmetro de rede, tamanho do cristalito e densidade teórica foi realizada pela técnica de difratometria de raios X. Utilizou-se o equipamento de modelo XRD-7000, da Shimadzu, e os parâmetros para o ensaio foram varredura angular 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática K α do Cobre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA.

O refinamento Rietveld dos resultados obtidos pela difratometria de raios X foi realizado usando o software MAUD, sendo que para cada composição utilizou-se um padrão ICSD específico. Para a fase CeO₂ utilizou-se a carta padrão ICSD 72155, para a fase Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} o padrão utilizado foi o ICSD 28795, para a fase Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,8} foi o padrão ICSD 28796 e para a fase Ce_{0,7}Gd_{0,3}O_{1,85} foi usado o padrão ICSD 28797.

As densidades teóricas foram calculadas usando a Eq. 1.

$$\rho_t = \left(\frac{4}{N_A \cdot a^3} \right) \left[(0,99 - x)M_{Ce} + xM_{Gd} + 0,01M_{Cu} + \left(2 - 0,005 - \frac{x}{2} \right) M_O \right] \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, N_A é o número de Avogrado, “a” é o parâmetro de rede, M é a massa atômica de cada elemento, “x” é o teor de gadolínio e “y” é o teor de cobre.

Para cada composição preparada, pelo menos duas pastilhas cerâmicas foram obtidas. A confecção das pastilhas (diâmetro de 10 mm, espessura de 2 mm) foi realizada por prensagem uniaxial em prensa hidráulica modelo MPH-30, da Marcon. Utilizou-se pressão de 127 MPa, mantida por um intervalo de tempo de 30 segundos. Após a prensagem, as pastilhas foram sinterizadas em forno tipo mufla com atmosfera de ar na temperatura de 1050 °C, usando taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 5 h. Para realizar as medidas elétricas, eletrodos porosos de prata foram preparados usando pasta de prata. A pasta foi depositada em faces paralelas das pastilhas e curada a 600 °C por 1 h em ar. A caracterização elétrica das pastilhas sinterizadas a 1050 °C/5 h foi realizada por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 200 e 600 °C, em ar, usando um analisador de impedância Solartron modelo 1260, porta amostra triplo e um forno tubular. A faixa de frequência utilizada foi entre 1 Hz e 3 MHz, com uma amplitude de sinal de 0,1 V. Os resultados de impedância foram analisados utilizando o programa ZView (Scribner Associates, Inc.).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização estrutural e a pureza das soluções sólidas Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2- δ} (x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,2; 0,25 e 0,30) obtidas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a 300 °C por 1 h, foram determinadas por difratometria de raios X (DRX). Os padrões de difração dos pós calcinados, ilustrados na Figura 1, evidenciam a presença de picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, a mesma do óxido

de cério (CeO_2). Dentro do limite de detecção da difratometria de raios X, não há evidências de formação de fases secundárias, sugerindo que os teores de Cu^{+2} e Gd^{+3} não ultrapassaram os seus limites de solubilidade na rede da céria, dentro das condições de preparação adotadas neste trabalho.

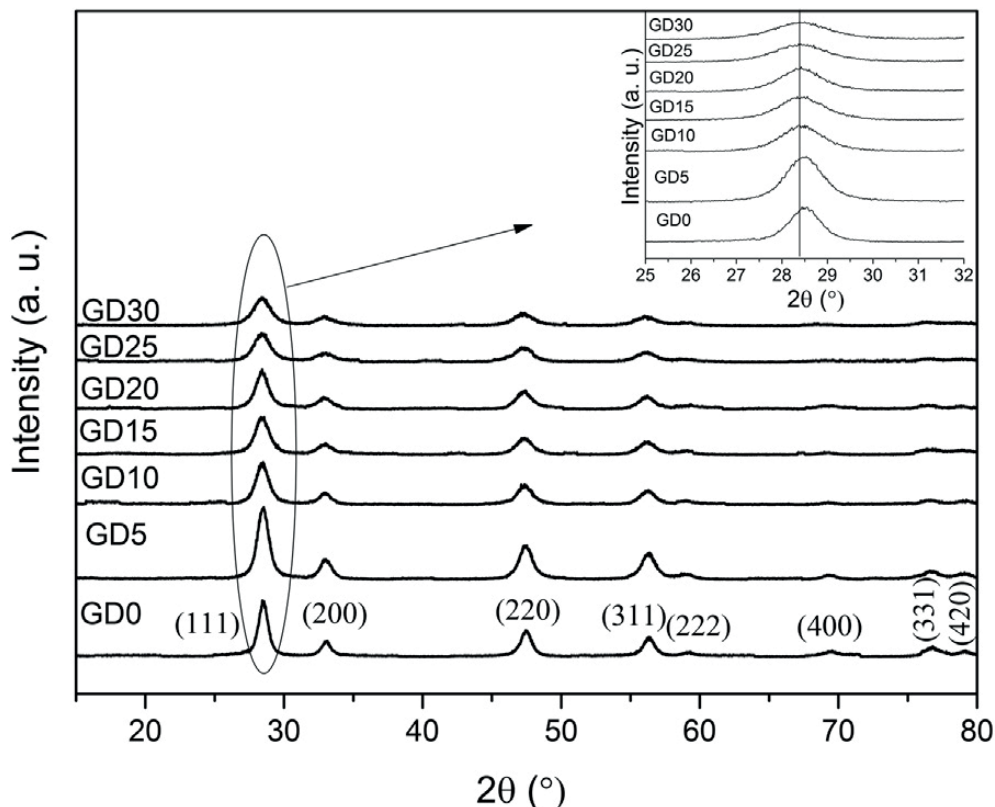


Figura 1: Difratogramas de raios X para os pós com diferentes teores de gadolínio.

Observa-se que o teor do íon gadolínio exerce efeito sobre o alargamento e a intensidade dos picos de difração, sendo uma indicação da variação do tamanho de cristalito. Deste modo, espera-se que a amostra que apresente menor tamanho de cristalito seja aquela que contém a maior dopagem de gadolínio, um resultado que será posteriormente confirmado por refinamento Rietveld dos dados de difração. Uma vez que os íons Ce^{4+} são inicialmente substituídos por Cu^{2+} , formando a solução sólida $\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$, e posteriormente substituídos por teores crescentes de Gd^{3+} , originando soluções sólidas Ce-Gd-Cu-O, há um progressivo aumento das vacâncias de oxigênio (indicadas pelo símbolo δ). Estas vacâncias conduzem a um aumento no parâmetro de rede e consequente alargamento dos picos de difração (STEELE, 2000).

Os difratogramas de raios X apresentam um leve desvio do pico principal, plano (111), com o aumento do teor de gadolínio. Esse efeito pode ser melhor observado na Figura, onde os picos além de ser mais alargados e com menor intensidade, também se deslocam para ângulos 2θ menores com o aumento do teor de gadolínio. Esse leve deslocamento evidencia a formação da solução sólida, indicando um aumento do parâmetro de rede como resultado da substituição de íons Ce^{4+} por Gd^{3+} , este último com maior raio iônico (COSTA *et al.*, 2015).

Uma caracterização estrutural detalhada dos pós calcinados foi realizada por

refinamento Rietveld dos dados de difração. Este método baseia-se na simulação de um padrão de difração calculado que em seguida é subtraído do padrão de difração observado (obtido experimentalmente) e a diferença entre esses padrões são minimizadas por adequação das estruturas cristalinas e funções matemática que descrevem o formato dos picos de difração. O refinamento Rietveld torna possível a análise detalhada das fases presentes, a determinação de tamanho de cristalitos e os seus respectivos parâmetros de rede (WANDEKAR *et al.*, 2006).

O refinamento Rietveld dos dados de difração, realizado utilizando o programa computacional Maud e cartas padrões do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*): ICSD 72155 para céria e ICSD 28795 para as soluções sólidas de céria-gadolínia, permitiu a obtenção dos parâmetros cristalográficos (parâmetro de rede (nm), volume da célula unitária (\AA^3) e tamanho de cristalito, D_{DRX} (nm)) e índices de refinamento (R_{wp} , R_{exp} , χ^2) apresentados na Tabela 2.

Composições	Parâmetros cristalográficos					
	$a=b=c$ (nm)	Volume (\AA^3)	D_{DRX} (nm)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Ce0Gd	0,54116	158,483	16,78	9,71	8,24	1,18
Ce5Gd	0,54186	159,096	14,43	7,94	7,43	1,07
Ce10Gd	0,54186	159,092	12,61	11,08	8,10	1,37
Ce15Gd	0,54211	159,318	11,33	9,41	8,27	1,14
Ce20Gd	0,54251	159,670	11,88	10,47	8,15	1,29
Ce25Gd	0,54368	160,702	10,04	8,55	8,39	1,02
Ce30Gd	0,54338	160,438	8,87	8,50	7,04	1,21

Tabela 2: Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para as composições calcinadas a 500 °C.

Os resultados do refinamento Rietveld indicam que o parâmetro de rede da céria dopada com 1% em mol de CuO ($\text{Ce}_{0,99}\text{CuO}_{2-\delta}$) é próximo ao da céria pura ($a = 0,5411$ nm, de acordo com a carta JCPDS 43-1002) e as soluções sólidas com sucessivas adições de gadolínia experimentam um crescente aumento do parâmetro de rede e, conseqüentemente, do volume da célula unitária, como previamente mencionado com base no alargamento dos picos de difração. Essa expansão da estrutura é devido à diferença entre os raios iônicos do Gd^{3+} (0,105 nm) e do Ce^{4+} (0,097 nm [58], ou seja, a incorporação do íon trivalente (com maior raio) causa deformação uniforme na estrutura. Os tamanhos de cristalito ($D_{DRX} = 8 - 16$ nm) são menores que valores típicos reportados na literatura para pós obtidos pelo método da combustão (40-50 nm) [49] e por um método de complexação de citratos (53 nm), ambos preparados sob condições de calcinação similares às usadas neste estudo. É importante mencionar que pequenos tamanhos de cristalito/partícula tendem a aumentar a sinterabilidade das cerâmicas, diminuindo a temperatura necessária para máxima densificação,

devido ao aumento da área superficial (LOPES, 1999).

A caracterização por espectroscopia de impedância foi realizada em atmosfera de ar entre 200 e 600 °C, com um intervalo de 25 °C entre cada medida. Um modelo de circuito elétrico (resistências e capacitâncias) é utilizado para representar os processos ou fenômenos físicos que ocorrem na amostra, tais como contribuições para condutividade relacionadas com o grão e contorno de grão. A partir da resposta dada através do ajuste desse modelo de circuitos, é possível analisar e interpretar as medidas na técnica de espectroscopia de impedância e obter informações como condutividade elétrica e energia de ativação para os processos de condução. Um espectro de impedância para amostra de composição $\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$, obtido a 600 °C, é apresentado na Figura 2. Através do espectro, pode-se observar que os semicírculos na região de alta frequência, relacionados ao grão (I - Figura 2.b) e ao contorno de grão (II - Figura 2.a), possuem pouca proporcionalidade. Esta observação sugere que a amostra é altamente resistiva, sendo a quase totalidade da sua resistividade associada ao efeito bloqueador dos contornos de grão, pois o semicírculo relacionado ao contorno de grão (II - Figura 2.a) possui dimensões bem maiores que o semicírculo relacionado ao grão (I - Figura 2.b), podendo ser observado apenas ampliando-se o gráfico.

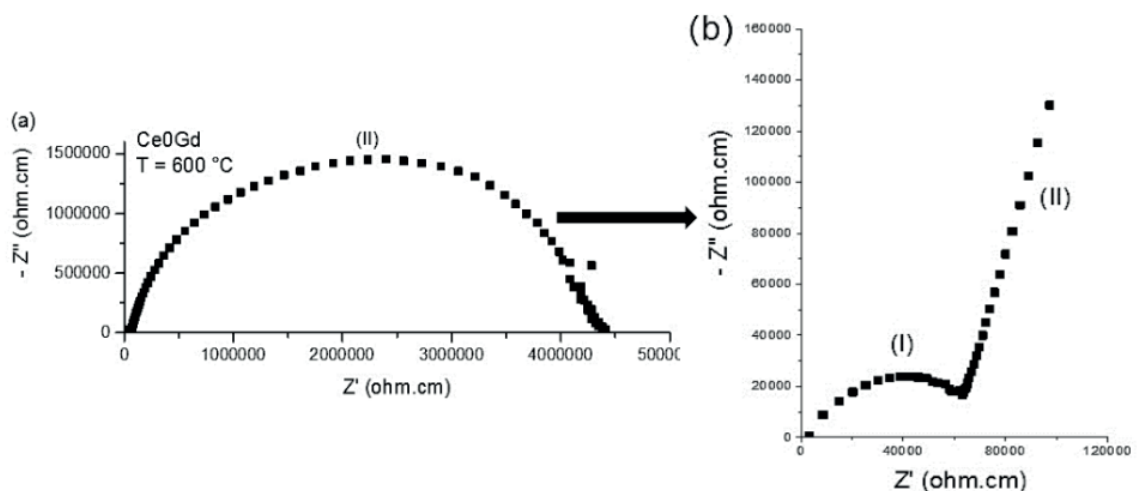


Figura 2: Espectro de impedância a 600 °C para a amostra $\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$.

A Figura 3 apresenta um espectro de impedância para a amostra contendo 20 % em mol de gadolína, obtido a 300 °C, nele é possível observar semicírculos na região de alta frequência relativos tanto à impedância do grão (I), como à impedância dos contornos de grão (II). Para obter informações sobre os processos de condução que ocorrem na amostra, na prática, utiliza-se o modelo de circuitos elétricos representados por associações em série de elementos de circuito RC (Resistor/Capacitor) submetidos a uma diferença de potencial. O elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*) é inserido no lugar de um capacitor (C), por ser uma generalização de uma capacitância, que leva em consideração a “não idealidade” dos semicírculos observados experimentalmente, podendo então atingir um ajuste perfeito para os

semicírculos com desvio da idealidade. Deste modo, para o caso do espectro da Figura 2, é possível avaliar que a contribuição para a resistência total é em maior parte devido à resistência relativa ao contorno de grão, e assim a contribuição da resistência de grão é menos significante para a resistência total da amostra.

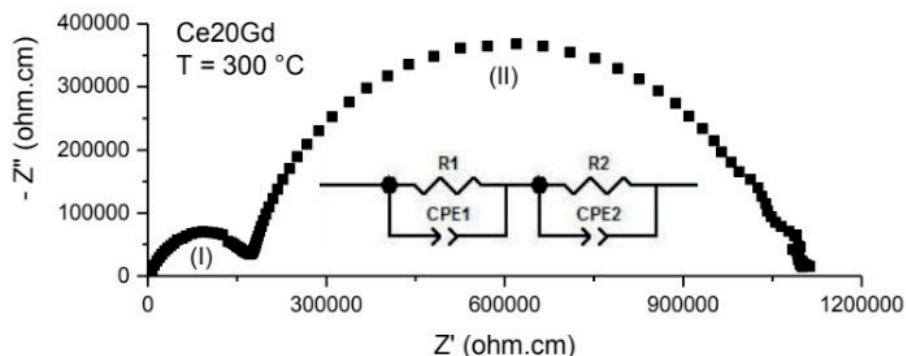


Figura 3: Espectro de impedância a 300 °C para a amostra contendo 20 % em mol de gadolína. As indicações são para os semicírculos do grão (I) e do contorno de grão (II).

A Figura 4 mostra o espectro de impedância para as amostras dopadas entre 5 % e 30 % em mol de gadolína, obtidos à temperatura de 400 °C, em atmosfera de ar. Observa-se que para a maioria das amostras, apenas o semicírculo referente ao contorno de grão é evidentemente visível, onde os grãos são considerados simples resistores e seus valores de resistividade correspondem às distâncias do baixo intercepto dos semicírculos de contorno de grão à origem dos eixos, medidos sobre o eixo da impedância real (Z').

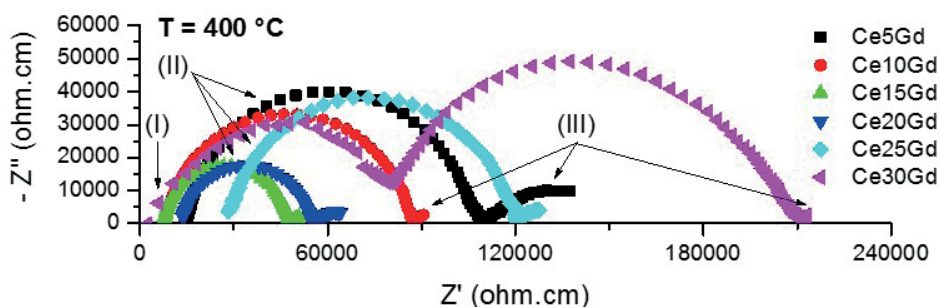


Figura 4: Espectros de impedância a 400 °C para as amostras dopadas entre 5 % a 30% em mol de gadolína.

Na amostra contendo 30% em mol de Gd, é possível observar tanto o semicírculo para o grão, quanto para o contorno de grão, onde a resistividade atribuída ao contorno de grão para essa amostra é significativamente maior que para as demais amostras. Este efeito pode estar relacionado ao menor tamanho de grão médio que esta amostra possui, ou seja, sua densidade de contornos de grão é elevada e devido às descontinuidades que os contornos de grão possuem sua resistividade aumenta. Levando-se em consideração o efeito do teor de gadolína, alguns comportamentos em relação a condutividade das amostras podem ser observados na Figura 4. Em

primeiro lugar, tem-se que as resistividades das amostras diminuem com a adição de maiores teores de gadolína, evidenciando a formação de vacâncias de oxigênio devido à presença do dopante. Porém, as resistividades voltam a aumentar com incorporações de gadolína superiores a 20 % em mol, podendo estar relacionado a formação de pares íon dopante/vacâncias de oxigênio, que reduzem a mobilidade das vacâncias e, conseqüentemente, a condutividade do material. Em segundo lugar, a redução na condutividade pode estar relacionada com o aumento da densidade de contornos de grão, que também reduzem a mobilidade das vacâncias, assim como a presença de poros.

Utilizou-se o programa ZView (Scribner Associates, Inc.) para analisar os resultados de impedância, obtendo-se os valores de resistência (R) que são aplicados nos cálculos de condutividade (σ), considerando a espessura das amostras (L) e a área dos eletrodos de prata (A). Com a técnica de espectroscopia de impedância é possível calcular as condutividades elétricas associadas ao grão (σ_g), ao contorno de grão (σ_{cg}) e a condutividade total (σ_{total}).

Na Figura 5 é apresentado o gráfico de Arrhenius das condutividades totais para as sete composições em estudo: $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05, 0,10; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,30$).

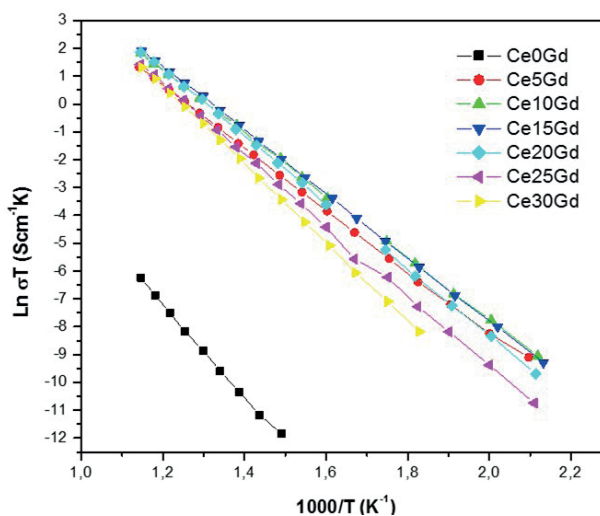


Figura 5: Gráfico de Arrhenius das condutividades totais para amostras com teores de 0 a 30 % em mol de gadolínio.

De acordo com a Figura 5, a amostra que possui menores valores de condutividade total, no intervalo de temperatura entre 400 e 600 °C, é a composição livre de gadolínio ($Ce_{0,99}Cu_{0,01}O_{2-\delta}$). Este dado está de acordo com a literatura [60], pois a céria pura é um pobre condutor iônico ($\sigma_{700\text{ °C}} = 1,9 \times 10^{-5}$ S/cm) e a adição de 1% em mol de CuO não seria suficiente para reduzir a sua resistividade iônica. Por outro lado, a adição de pequenas quantidades de gadolína (5% em mol) já apresenta uma melhora considerável na condutividade total, em relação a solução sólida de Ce e Cu. Com o aumento do teor de Gd_2O_3 , têm-se condutividades totais ainda melhores,

principalmente para as amostras contendo 10% e 15% em mol, em todo intervalo de temperatura, e em temperaturas mais altas, a composição com 20% também apresenta bons valores de condutividade total. Este é um resultado da transformação da céria pura em um bom condutor através da substituição de uma fração dos íons Ce^{4+} por íons de valência menor, tais como Gd^{3+} e Sm^{3+} , atingindo condutividades descritas pela literatura de 0,082 a 0,1 S/cm a 800 °C. A melhoria nas propriedades elétricas está associada à geração de vacâncias de oxigênio, criadas para manter a neutralidade elétrica da rede da céria (PAREDES *et al.*, 2006; MATOVIC *et al.*, 2011)

5 | CONCLUSÕES

No presente trabalho amostras de composições $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05, 0,10; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,30$) foram obtidas com sucesso pelo método dos precursores poliméricos e as características dos materiais particulados e cerâmicas sinterizadas foram investigadas, destacando-se as seguintes conclusões:

- I. Foram obtidas partículas nanocristalinas (tamanho de cristalito, $D_{DRX} < 15$ nm) de soluções sólidas à base de céria co-dopadas com Gd_2O_3 e CuO e solução sólida à base de céria dopada com CuO ($D_{DRX} < 17$ nm), com estrutura do tipo fluorita, após calcinação a 500 °C por 1 h, implicando em bom potencial de sinterabilidade deste material;
- II. A condutividade elétrica é influenciada tanto pelo teor de gadolína, como por sua microestrutura, onde menores grãos implicam em uma densidade de contornos de grão maior, e conseqüentemente, uma resistividade maior da amostra. A condutividade elétrica apresenta melhores resultados para 15 % em mol de gadolína.

REFERÊNCIAS

AMADO, R. S. *et al.* **Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 189-197, 2007.

AMARAL, A. A., *et al.* **Eficiência de Células Combustíveis do Tipo SOFC.** 3º Workshop Internacional Sobre Células a Combustível. São Paulo, 2006.

ARIAS, J. L. A. **Células a Combustível de Óxido Sólido Planares: Processamento e Avaliação do Desempenho Usando Álcool Como Combustível.** UFSC, 2012 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ARMSTRONG, P. **Hydrogen Power.** Science Fact or Science Fiction, 1996.

BARAL, A. K. *et al.* **Effect Of Sintering Aid (CoO) on Transport Properties Of Nanocrystalline Gd Doped Ceria (GDC) Materials Prepared by Co-Precipitation Method.** *Journal of Alloys and Compounds* 575 (2013) 455–460.

[33] BERNARDI, M. I. B. *et al.* **Development of Metal Oxide Nanoparticles by Soft Chemical Method.** *Ceramics International* 35 (2009) 463–466.

BERTON, M. A. C., GARCIA, C. M., MATOS, J. H. **Preparação, Caracterização e Propriedades Elétricas de Eletrólitos Sólido para Célula a Combustível de Óxido Sólido.** Espaço Energia, v. 12, Abril 2010.

BURINSKAS, S. *et al.* **Synthesis and Characterization of GDC Solid Electrolytes Obtained by Solid State Sintering of Multilayer Thin Films.** Solid State Ionics 184 (2011) 14–18.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais – uma Introdução.** LTC, 7ª edição, Rio de Janeiro 2008.

CARRETE, L., FRIEDRICH, K. A., STIMMING U. **Fuel Cells - Fundamentals and Applications.** FUEL CELLS, 1, No. 1., 2001.

COSTA, L. B. F., e NEUMANN, R., **“Quantificação de fases minerais e de amorfos por difração de raios X, método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld),”** em XV Jornada de Iniciação Científica - CETEM, Rio de Janeiro, 2015.

DATTA, P., *et al.* **Study of Gadolinia-Doped Ceria Solid Electrolyte Surface by XPS.** Materials Characterization 60 (2009) p. 138–143.

DONG, Y. *et al.* **High Sintering Activity Cu–Gd Co-Doped CeO₂ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells.** Journal of Power Sources 195 (2010) 6510–6515.

DURÁN, P. *et al.* **Cerium (IV) Oxide Synthesis and Sinterable Powders Prepared by the Polymeric Organic Complex Solution Method.** Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1711–1721.

ETT, G., *et al.* **“Geração de energia elétrica distribuída a partir de célula a combustível,”** em Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2002.

FERREIRA, G. B. P. **Estudo Da Sinterização De Eletrólito Sólido De Céria Dopada Com Gadolínia.** UFRN, 2012 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

GODOI, G. S., e SOUZA, D. P. F., **“Efeito de íon aliovalentes nas propriedades elétricas de céria dopada com ítria,”** Revista Matéria, vol. 13, nº 3, pp. 512-521, 2008.

GÖTZ, M., WENDT, H., LINARDI, M. **Tecnologia de Células a Combustível.** Química Nova, 23(4) (2000).

HAILE, S. M. **Materials For Fuel Cells.** Elsevier Science, march, 2003.

HAO, X. *et al.* **A Novel Sintering Method to Obtain Fully Dense Gadolinia Doped Ceria by Applying A Direct Current.** Journal of Power Sources 210 (2012) 86– 91.

INABA, H., TAGAWA, H. **Ceria-Based Solid Electrolytes.** Solid State Ionics 83 (1996) 1- 16.

KHANDELWAL, M. *et al.* **Correlation Between Microstructure and Electrical Conductivity in Composite Electrolytes Containing Gd-Doped Ceria And Gd-Doped Barium Cerate.** Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 559–568.

LAPA, C. M. **Caracterização Elétrica de Eletrólitos Baseados em Céria Nano E Microcristalinos Para Pilhas a Combustível.** UFSCar, 2008 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

LARMINE, J., DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained.** John Wiley & Sons Ltd., Second Edition,

England 2003.

LOPES, P. L. **Célula Combustível**. Universidade Federal de Viçosa, Eletrificação Rural, Viçosa-MG. Janeiro, 1999.

MARTÍNEZ, J. M. G. **Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, Para Aplicações em Células a Combustível**. FT- UNB, 2013 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

MATOVIC, B. Z. *et al.* **“Synthesis and characterization of Cu- doped ceria nanopowders,”** Ceramics Internacional, vol. 37, nº 8, pp. 3161-3165, 2011.

MENZLER, N. H.; *et al.* **Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells.** Journal of Materials Science, v. 45, p. 3109 – 3135, 2010.

NICHOLAS, J. D., JONGHE, L. C. **Prediction and Evaluation of Sintering Aids for Cerium Gadolinium Oxide.** Solid State Ionics 178 (2007) 1187–1194.

ÖKSÜZÖMER, M. A. F., *et al.* **Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ($Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyolmethod.** Ceramics International 39 (2013) 7305–7315.

PAREDES H. J. A., KIM S. **The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium – doped ceria: alteration of the space charge potential.** Solid State Ionics, 177, 2006, 3075–3080.

PECHINI, M. P. (1967). **U. S. PATENT NO 3.330.697.PDF.**

ROCHA, R. A. **Obtenção e Caracterização de Eletrólitos Sólidos de Céria-Gadolinia.** IPEN, 2001 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

SINGHAL, S. C., WACHSMAN, E. D. **Solid Oxide Fuel Cell: Commercialization, Research, and Challenges.** The Electrochemical Society Interface, p. 38-43, Fall, 2009.

SINGHAL, S. C. **Solid Oxide Fuel Cells.** The Electrochemical Society Interface, p. 41-44, winter, 2009.

SINGHAL, S. C. **Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology.** Solid State Ionics, v. 35, p. 305-315, 2000.

SINGHAL, S. C. **Solid Oxide Fuel Cells: An Overview.** *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004, 49(2), 478.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications.** Elsevier Science, 2004.

SHAO, Z., ZHOU W., ZHU, Z. **Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells.** Progress in Materials Science 57 (2012) 804–874.

STEELE, B. C. H. **Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C.** Solid State Ionics, v. 129, p. 95 – 110, 2000.

WANDEKAR, R. V., *et al.* **“Physicochemical Studies of NiO-GDC composites.,”** Materials

Chemistry and Physics, vol. 99, pp. 289-294, 2006.

VARGAS, R. A. **Síntese, Processamento e Caracterização de Cátodo Para Aplicação em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2012 p. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

VERANITISAGUL, C. *et al.* **Electrolyte Materials For Solid Oxide Fuel Cells Derived From Metal Complexes: Gadolinia-Doped Ceria.** *Ceramics International* 38 (2012) 2403–2409.

VILLULLAS, H. M. *et al.* **Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis.** *Química Nova na Escola*, v. 15, maio, 2002.

ZUO, C., *et al.* **Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy.** Springer Science & Business Media, New York, 2012.

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE LIGAS CU-AL-MN PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA ENVELHECIDAS

Marcos Barbosa Dos Anjos Filho

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Departamento de Engenharias, Caraúbas - RN.

Carlos Cássio de Alcântara

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Departamento de Engenharias, Caraúbas - RN.

José Joelson de Melo Santiago

Universidade Federal de Campina Grande, Centro
de Ciência e Tecnologia, Campina Grande – PB.

RESUMO: As ligas Cu-9,75%-Al-8,1%Mn- e Cu-9,75%Al-8,1%Mn-0,5%Ti-0,1%B (% em peso), foram elaboradas sem utilização de atmosfera de proteção. Após a elaboração das ligas, as mesmas foram homogeneizadas e temperadas para ativar o efeito de memória de forma. Ao fim desse processo, as ligas foram envelhecidas. A influência do tempo de envelhecimento nas amostras foi estudada através de caracterização por microscopia óptica e ensaio de dureza Brinell. Os resultados obtidos permitiram concluir que as duas ligas temperadas apresentavam estrutura martensítica e, quando submetidas ao envelhecimento houve uma redução na quantidade de martensita presente do grão, além de um aumento notável na dureza das ligas.

PALAVRAS-CHAVE: Efeito de memória de forma. Envelhecimento. Dureza Brinell.

ABSTRACT: The alloys Cu-9,75%-Al-8,1%Mn- e Cu-9,75%Al-8,1%Mn-0,5%Ti-0,1%B (% by weight) were prepared without the use of protective atmosphere. After the alloys were elaborated, they were homogenized and tempered to activate the shape memory effect. At the end of this process, the alloys were aged. The influence of the aging time on the samples was studied by characterization by optical microscopy and Brinell hardness test. The obtained results allowed to conclude that the two tempered alloys had a martensitic structure and, when subjected to aging, there was a reduction in the amount of martensite present in the grain, besides a remarkable increase in the hardness of the alloys.

KEYWORDS: Shape memory effect. Aging. Brinell hardness.

1 | INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMF), do inglês Shape Memory Alloys (SMA), são ligas metálicas que têm sido extensivamente estudadas, nos últimos anos, para utilização em diversos campos de aplicação. Segundo Nava (2013), “As SMA’s constituem um grupo de materiais metálicos capazes de recuperar a forma original (efeito memória de forma) pela imposição de um campo de temperatura, devido

as transformações de fase induzidas no material e as propriedades termoelásticas de superelasticidade” (apud Otsuka, Waiman, 1998).

Podemos destacar aqui as ligas, Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be e Cu-Al-Mn, como as ligas mais utilizadas. Dentre estas as ligas Ni-Ti, são as que possuem melhores propriedades termoelásticas e que em particular, são amplamente utilizadas em muitas aplicações de engenharia e biomédicas. Algumas das desvantagens que essas ligas sofrem são baixas temperaturas de transformação, dificuldade na produção e processamento e alto custo. Por outro lado, as ligas com memória de forma baseadas em cobre são mais fáceis para produzir, processar e são menos onerosas (CALUÊTE, 2012). Portanto se faz necessário desenvolver ligas Cu-Al com propriedades que permitam a sua utilização nas mais diversas áreas.

O envelhecimento é um tratamento térmico que promove o aumento da dureza no material através da precipitação, entretanto sua utilização em ligas com memória de forma é limitada, tendo pouca informação disponível na literatura. Daí a importância de se obterem mais informações e resultados para essa aplicação. No presente trabalho será estudado o efeito do tempo de envelhecimento na dureza e microestrutura de ligas com e sem a presença de refinadores.

2 | METODOLOGIA

As atividades desenvolvidas foram inteiramente realizadas nas instalações da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

Foram elaboradas duas ligas nas composições nominal Cu-9,75%-Al- 8,1%Mn e Cu-9,75%Al-8,1%Mn-0,5%Ti-0,1%B, a partir de elementos de alta pureza. A carga da liga era composta por Al e Cu comercialmente puros. Para refino de grão foi utilizada a liga mãe Al-5%-Ti-1%B (% em peso). Os componentes das ligas foram cortados e então pesados com auxílio de uma balança analítica marca shimadzu, modelo TX323L.

O Manganês, foi necessária a realização de uma decapagem com ácido nítrico a 10%, a fim de se realizar a desoxidação superficial. Após processo de desoxidação, o manganês foi lavado com água para se retirar totalmente o ataque ácido. Feito isso, procedeu-se a secagem do Mn com fluxo de ar quente e prontamente o elemento foi adicionado ao processo de fusão para evitar a formação de uma nova camada de óxido.

As ligas foram obtidas pelo processo convencional de fundição em um cadinho de argila-grafite, na quantidade de 350g, em um forno mufla microprocessado da marca Lucadema, modelo LUCA 2000 sob atmosfera ambiente. A sequência de adição dos elementos químicos no cadinho foi realizada em ordem decrescente de temperatura de fusão. Por esse critério, o Cu foi inicialmente introduzido no forno. Com a fusão em andamento, foi então introduzido o Mn e posteriormente o Al. Durante a fundição da liga 2, os Al-Ti-B e o Al foram introduzidos juntos no cadinho.

Como etapa final da fundição, as ligas foram vazadas em um molde cerâmico

de seção circular com dimensões aproximadas de 120mm de comprimento x 22mm de largura x 40mm de altura, e foram resfriadas ao ar. Os lingotes foram cortados em cortadora metalográfica da marca Ri-sitec modelo CMR-60, sob refrigeração para evitar eventuais transformações de fase.

Os corpos de prova foram todos tratados termicamente com homogeneizados a 850°C durante um período de 12 horas em um forno tipo mufla microprocessado da marca Lucadema, modelo LUCA 2000, com resfriamento brusco em água a temperatura ambiente, de aproximadamente 25 °C, para obtenção do efeito memória de forma. Posteriormente os CPs foram submetidos a tratamento térmico de envelhecimento a temperatura de 450 °C, sob diferentes tempos (1 hora, 3 horas e 5 horas). Após esse tratamento os CPs foram submetidos a têmpera em água a temperatura ambiente.

A análise de dureza foi realizada no durômetro da marca Mitutoyo, modelo HR-300, com carga de 187,5 kgf, tempo de aplicação de carga de 15 s, fator de carga 30 e uma esfera de 2,5 mm ensaiados em temperatura ambiente de acordo com a norma NBR NM-ISO6506-1. Para a medição das calotas esféricas foi utilizado um microscópio digital, juntamente com um software de edição de imagens.

A caracterização microestrutural foi realizada com o auxílio de um microscópio óptico da marca Olympus, modelo GX51. As amostras foram preparadas com lixamento manual e sequencial com lixas de granulometria de 80, 120, 320, 600 e 1200, seguidas de polimento mecânico em alumina 1µm. O ataque químico reativo utilizado nas ligas sem TiB foi o cloreto de ferro III (5g FeCl₃, 30 ml de HCl fumante 37% e 100ml de H₂O destilada). Para as ligas com TiB, o reativo foi 2g de K₂Cr₂O₇, 8ml H₂SO₄, 2ml HCl e 100 ml H₂O destilada. O tamanho de grão das amostras foi medido através da determinação do comprimento médio do intercepto (DCMI) de acordo com a norma NM 241:2001.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de dureza Brinell das Ligas CuAlMn e CuAlMnTiB, os valores obtidos para os tratamentos térmicos: têmpera, envelhecida por 1 hora, envelhecida por 3 horas e envelhecida por 5 horas estão apresentados na Tabela 1.

Tratamentos Térmicos	Dureza [HB]	
	Liga CuAlMn	Liga CuAlMnTiB
Têmpera	219,3	233,8
Envelhecida por 1 hora	223,5	255,2
Envelhecida por 3 horas	241,5	266,3
Envelhecida por 5 horas	249,0	281,9

Tabela 1 – Resultados da Dureza Brinell.

A liga Cu-Al-Mn envelhecida por 1hr apresenta um ligeiro acréscimo na dureza, alcançando 223,5 HB. O aumento da dureza fica mais evidente nas ligas envelhecidas por 3hrs e 5hrs, atingindo 241,5 HB e 249,0 HB, acréscimo percentual de 10,1% e 13,5%, respectivamente em comparação com os corpos de prova submetido a têmpera. Segundo Shivasiddaramiah (2016), foi observado que o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento provoca um crescimento na taxa de formação de precipitados, conseqüentemente aumentando o valor de dureza.

A liga Cu-Al-Mn-Ti-B apenas temperada apresentou uma dureza de 233,8 HB. Após 1hr de envelhecimento ocorreu um aumento da dureza para 255,2 HB. Para os tempos de 3hrs e 5hrs, as durezas alcançaram 266,3 HB e 281,9 HB, respectivamente. O aumento da dureza da liga Cu-Al-Mn-Ti-B Temperada (233,8 HB), em relação à liga Cu-Al-Mn Temperada (219,3 HB), advém dos mecanismos de solução sólida intersticial gerada pela adição do B, juntamente com a redução do tamanho de grão.

O tamanho médio de grão foi mensurado através da determinação do comprimento médio do intercepto, de acordo com a norma NBR NM241 :2001. A microestrutura pode ser visualizada nas Figura 1 e Figura 2, através das imagens metalográficas.

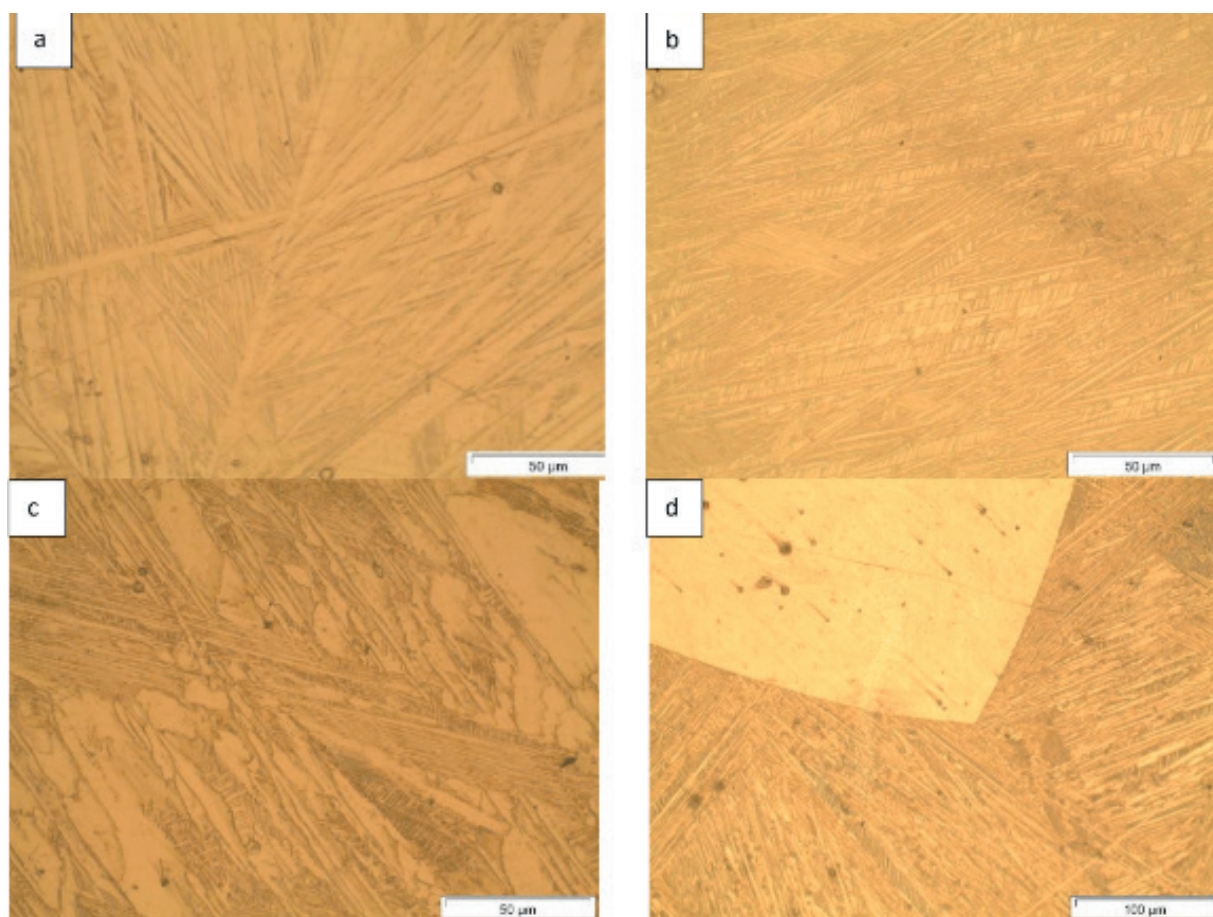


Figura 1 - Microscopia da Liga Cu-Al-Mn (a) Têmpera. (b) Envelhecimento de 1h. (c) Envelhecimento de 3hrs. (d) Envelhecimento de 5hrs.

O diâmetro médio do grão obtido na liga ligas Cu-Al-Mn temperada foi de aproximadamente 1,013mm e na liga Cu-Al-Mn-Ti-B Temperada foi de aproximadamente 0,085 mm. Uma diminuição de 91% provocada pela presença do Ti-B como refinadores.

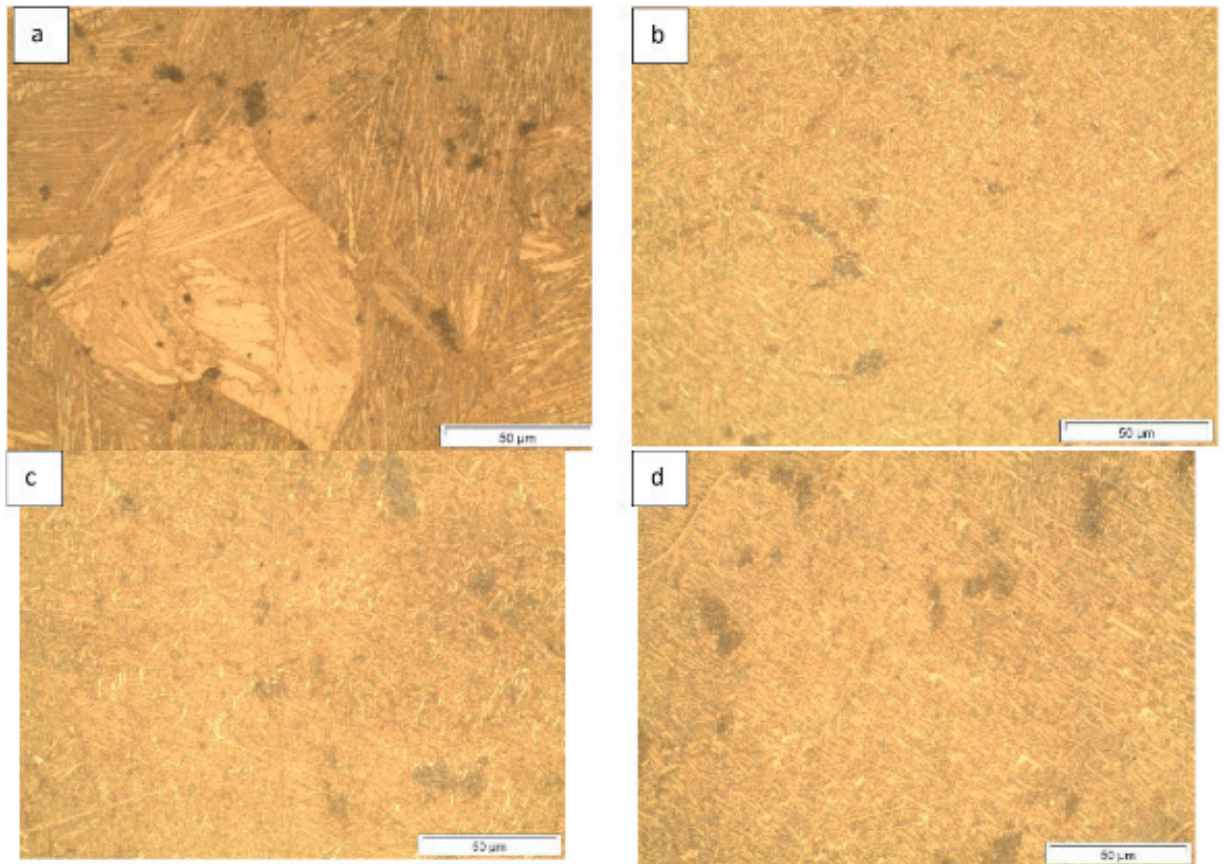


Figura 2 - Microscopia da Liga Cu-Al-Mn-Ti-B (a) Têmpera. (b) Envelhecimento de 1h. (c) Envelhecimento de 3hrs. (d) Envelhecimento de 5hrs.

4 | CONCLUSÕES

A liga Cu-Al-Mn apresentou estrutura completamente martensítica, e o envelhecimento provocou a precipitação de uma fase que ocasionou o aumento da dureza da liga. O envelhecimento da liga também gerou uma diminuição da quantidade de martensita presente no grão. Conforme se aumentou o tempo de envelhecimento, maior a dureza obtida e menor a presença de martensita.

Nas ligas com Cu-Al-Mn-Ti-B, também se notou o aumento da dureza nas amostras submetidas ao tratamento de envelhecimento, as ligas com maiores tempos de envelhecimentos apresentaram uma maior dureza. É importante destacar que esta liga quando temperada, apresentou estrutura martensítica. A adição do Ti-B a liga, provocou uma redução no tamanho do grão conforme esperado.

Logo, com base nos resultados obtidos conclui-se que o tempo de envelhecimento influencia diretamente na dureza e microestrutura da liga.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO. **NM 241: Determinação do tamanho de grão em materiais metálicos - Procedimento**. 1 ed. Associação Mercosul de Normalização, 2001

CALUÊTE, Rafael Evaristo. **Estudo das Propriedades Termomecânicas da Liga Cu78,3% - Al9,8% - Mn11,9%**. 2012. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

GAMA, Jorge Luís Lauriano. **Transformações de Fases em Ligas de Cobre com Memória de Forma**. 2003. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Energética e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime Alvares; SANTOS, Carlos Alexandre dos. **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012.

GONZALEZ, C. H.. **Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre**. 2002. 178 f. Tese (Doutorado), Institut National Des Sciences Appliquees de Lyon, Lyon, 2002.

LMDM. **Envelhecimento de uma liga**. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=21&top=135>>. Acesso em: 13 ago. 2018.

LAGOUDAS, D. C.. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. New York: Springer, 2008.

LIMA, Nuno Alexandre Gonçalves. **Tratamento térmico de envelhecimento da liga de fundição AlSi10Mg(Fe)**. 2012. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2012

MIELCZAREK, Agnieszka et al. Mechanical and Fatigue Properties of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys with Influence of Mechanical Cycling on Amplitude Dependence of Internal Friction at Room Temperature. **Solid State Phenomena**, [s.l.], v. 137, p.145-154, mar. 2008. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.137.145>.

NAVA, Marcelo. **Estudo das Cinéticas de Recristalização e Crescimento de Grãos de Ligas com Efeito de Memória de Forma**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

OLIVEIRA, Danniell Ferreira de. **Determinação das Propriedades Termomecânicas de Ligas Cu-Al-Ni E Cu-Al-Be com Efeito Memória de Forma para Utilização como Atuadores Mecânicos**. 2009. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

OMORI, T. et al. Abnormal Grain Growth Induced by Cyclic Heat Treatment. **Science**, [s.l.], v. 341, n. 6153, p.1500-1502, 26 set. 2013. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1238017>.

OMORI, T.; IWAIZAKO, H.; KAINUMA, R.. Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy. **Materials Design**, Sendai, v. 101, n. 1, p.263-269, 5 abr. 2016.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M.. **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

PINA, Euclides Apolinário Cabral de. **Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SCHWARTZ, M.. **Smart Materials**. Boca Raton: Crc Press, 2009.

SHIVASIDDARAMIAH, A.g. et al. Synthesis and evaluation of ageing effect on Cu—Al—Be—Mn quaternary Shape Memory Alloys. **Recent Trends In Engineering And Material Sciences**,

Karnataka, v. 8, n. 1, p.113-116, 20 abr. 2016.

SUTOU, Y.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K.. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu–Al–Mn alloys. **Materials Science & Engineering**, Sendai, p.375-379, 1999.

ZAK, G.; KNEISSL, A. C.; ZATULSKIJ, G.. Shape Memory Effect in Cryogenic Cu-Al-Mn Alloys. **Scripta Materialia**, Kiev, v. 34, n. 3, p.363-367, 25 abr. 1996.

ZANABONI, Eleonora. **One Way and Two Way–Shape Memory Effect: Thermo–Mechanical Characterization of Ni–Ti wires**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biomédica, Università Degli Studi di Pavia, Pavia, 2008.

ZHAO, Peng. **Magnetoelastic coupling in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy**. 2006. 129 f. Tese (Doutorado, Faculty Of The Graduate School Of The University Of Maryland, Maryland, 2006.

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO ADITIVO DE CARBONO MICROGRAF® 9930MA NA CAPACIDADE C-20 DA PLACA NEGATIVA DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Lucas Carvalho Santana

Universidade Federal do Espírito Santo, Curso de Graduação em Engenharia Química
Alegre-ES

André Castilho dos Santos

Universidade Federal do Espírito Santo, Curso de Graduação em Engenharia Química
Alegre-ES

Cynthia Mayara de Carvalho

Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Alegre-ES

Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Universidade Federal de Uberlândia,
Departamento de Química
Ituiutaba-MG

Christiano Jorge Gomes Pinheiro

Universidade Federal do Espírito Santo,
Departamento de Engenharia Rural
Alegre-ES

RESUMO: A bateria chumbo-ácido é um acumulador de energia que tem grande influência no setor energético mundial, principalmente no setor automobilístico. A busca por processos e materiais mais eficientes e competitivos torna a bateria chumbo-ácido uma alternativa mais consolidada no mercado, podendo ser uma opção com maior rendimento e mais barata. Assim, a adição de aditivos de carbono como

componente da massa ativa (pasta) das placas negativas, é um exemplo que deve ser estudado para melhorar o consumo de energia e tornar a demanda deste tipo de bateria ainda maior pelo mercado. Isto posto, este trabalho visou analisar a influência do aditivo de carbono Micrograf 9930MA em diferentes concentrações na capacidade da placa negativa de baterias chumbo-ácido. Foram produzidas miniplacas de óxido de chumbo e água com aditivo de carbono em diferentes porcentagens de massa. Posteriormente, foram medidas a densidade, a macroporosidade e a capacidade dessas. Os resultados obtidos demonstraram maior capacidade para as placas com 0,5 e 0,75% de aditivo e menor capacidade para as com 1,0 e 2,0% em relação à placa com 0%.

PALAVRAS-CHAVE: aditivos de carbono, baterias de chumbo-ácido, placas negativas, capacidade.

ABSTRACT: The lead-acid battery is an energy accumulator that has great influence in the world energy sector, mainly in the automotive sector. The search for more efficient and competitive processes and materials makes the lead-acid battery a more consolidated alternative in the market, being able to be an option with higher yield and cheaper. Thus, the addition of carbon additives as a component of the active mass (paste) of the negative plates is an example that

must be studied to improve energy consumption and make the demand for this type of battery even greater by the market. This work aimed to analyze the influence of the Micrograf 9930MA carbon additive in different concentrations on the negative plate capacity of lead-acid batteries. Mini plates of lead oxide and water with carbon additive were produced in different percentages of mass. Subsequently, density, macroporosity and capacity were measured. The results showed higher capacity for the plates with 0.5 and 0.75% of additive and lower capacity for those with 1.0 and 2.0% in relation to the 0% plate.

KEYWORDS: carbon additives, lead-acid batteries, negative plates, capacity.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente as baterias chumbo-ácido estão bastante consolidadas no mercado, crescendo juntamente com a difusão dos automóveis e ocupando papel de destaque como acumulador de energia nos veículos automotores, principalmente por aspectos como tecnologia de manufatura, logística reversa consolidada e custo e benefício (TSURUMAKI, 2017).

Muitos estudos sobre os parâmetros que afetam a eficiência e metodologia de processo de produção ainda estão sendo realizados para a melhoria das baterias chumbo-ácido, sendo fundamentais, visto que este tipo de acumulador compete com outros acumuladores de energia, como as baterias íon lítio, necessitando ser constantemente aperfeiçoado para se manter competitivo no mercado (PAVLOV, 2011), (BODE, 1977).

Deste modo, uma consequência dos vários ciclos de carga e descarga que vem sendo estudada é a perda de capacidade, que prejudica o desempenho da bateria. Logo, por decorrência desses estudos, experimentos têm sido feitos alterando-se a composição do material ativo pela adição de aditivos capazes de causar um efeito de redução na perda de capacidade, como por exemplo, os aditivos de carbono (PAVLOV, 2011), (BODE, 1977).

Diante desse cenário, busca-se determinar a influência em diferentes concentrações do aditivo de carbono Micrograf® 9930MA na capacidade C-20 na placa negativa de baterias chumbo-ácido.

2 | METODOLOGIA

Os procedimentos foram realizados com 5 lotes, cada qual constituídos com placas negativas contendo diferentes porcentagens de aditivos de carbono, sendo estas: 0%, 0,5%, 0,75%, 1% e 2%. Para as placas positivas de todos os lotes foram utilizadas placas sem adição de carbono. Os procedimentos executados seguem descritos a seguir:

Preparação Das Grades

Foram confeccionadas 31 grades para o lote de 0%, 35 grades para o lote de 0,5%, 35 grades para o lote de 0,75%, 20 grades para o lote de 1% e 20 grades para o lote de 2%. As dimensões de cada grade foram de, aproximadamente, 3,8 cm de comprimento e 1,6 cm de altura. Todas as grades foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica.

Preparação Da Pasta

As massas dos constituintes da pasta foram determinadas obedecendo a porcentagem de aditivo e a porcentagem de 10% (m/m) de água para a pasta de cada lote. Para lotes de 0%, 0,5% e 0,75% foram utilizados 150g de óxido de chumbo e para os lotes de 1% e 2% foram utilizados 100 g de óxido de chumbo. O óxido de chumbo e o pó de grafite foram colocados em um almofariz e misturados antes da adição da água. A água foi adicionada à mistura dos sólidos de forma lenta e gradativa, sendo esse produto constantemente misturado manualmente, utilizando-se pistilo de porcelana, em temperatura ambiente, até que foi visualizado um aspecto homogêneo. Em seguida foi realizado o empaste.

Empaste

O processo de empaste consistiu na aplicação da pasta às grades. As grades foram dispostas sobre uma chapa de madeira revestida com papel tipo kraft previamente umedecido. Após o empaste, as placas tiveram a massa determinada por uma balança analítica.

Cura

Após o empaste, as placas foram levadas à câmara de cura, onde foram ser mantidas durante duas semanas em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Terminado o tempo de cura, as placas tiveram as massas determinadas por uma balança analítica.

A câmara de cura utilizada foi construída com uma estrutura cilíndrica de polipropileno. No interior da câmara foram dispostas duas cordas revestidas de poliéster que atravessa as laterais da câmara, utilizada para a fixação das placas. A câmara foi revestida com papel tipo kraft para a redução da luminosidade no interior da mesma. A câmara de cura foi mantida a um volume de aproximadamente 10 litros de água, correspondente a metade do nível máximo.

Macroporosidade

Três placas de cada conjunto de diferentes concentrações de aditivo de carbono foram escolhidas aleatoriamente para a determinação da macroporosidade. O método de determinação da macroporosidade utilizado foi o por absorção de água. As placas foram mergulhadas em um béquer com água destilada durante trinta minutos, e suas massas foram determinadas após esse intervalo. Em seguida, as três placas foram mergulhadas novamente no béquer e feitas medidas de suas massas de um em um minuto, durante trinta minutos. Nos gráficos construídos, foi realizada a extrapolação da reta advinda da regressão linear aplicada com os dados de cada placa, com o objetivo de encontrar a massa da placa umedecida para aos cálculos de macroporosidade de

acordo com a equação Equação A (WILSON, 1999):

$$\% \text{ poros} = \frac{\text{Volume}_{\text{água}}}{\text{Volume}_{\text{total}}} \times 100 \% \quad (\text{A})$$

Formação

A formação eletroquímica foi realizada com um conjunto de 3 placas, sendo 2 positivas e 1 negativa. As placas positivas eram pertencentes ao lote sem a adição de grafite na preparação da pasta. Isso se deve ao fato de, na placa positiva, os compostos tenderem a sofrer oxidação, e, portanto, a presença de carbono na composição desta placa ocasiona a formação de dióxido de carbono, que provoca a degradação acelerada da placa. A placa negativa proveu dos lotes de placas com a adição de grafite, sendo realizada uma formação para cada placa correspondente a uma concentração de aditivo.

As placas, tanto positiva quanto negativas, foram selecionadas aleatoriamente. Foi preparada então uma solução de 1 M de ácido sulfúrico, a qual foi adicionada em uma cuba de acrílico de dimensão de 20 cm², aproximadamente, para a alocação da célula. As placas foram então mergulhadas na solução ácida de forma que as placas positivas ficassem nas extremidades e a placa negativa na parte central.

Feito isso, os eletrodos foram conectados por fios condutores. Foi conectado ao sistema também um multímetro para a leitura da corrente que percorre o sistema. Com o sistema montado, a fonte elétrica foi ligada e deu-se o início da formação eletroquímica. A corrente utilizada para a formação foi de aproximadamente 60 mA, sendo realizada em modo de corrente constante. A formação ocorreu por um período de tempo de 3 dias.

Medida de Capacidade

Após a formação eletroquímica, as placas foram retiradas da cuba e mergulhadas 3 vezes em uma solução de ácido sulfúrico 4,6 M durante, durando 30 minutos cada mergulho. Logo após foi remontado o mesmo aparato experimental da formação, porém com uma solução de 4,6M. Além dos eletrodos imersos, foi adicionado a célula um eletrodo de referência.

O eletrodo de referência utilizado era composto por uma vidraria contendo mercúrio metálico, sulfato de mercúrio (I) e uma solução de ácido sulfúrico. A solução do eletrodo fica em contato direto com a solução da célula através de um orifício na parte mais inferior do eletrodo.

O teste de capacidade consiste na realização da carga das baterias e uma posterior descarga controlada até um valor de potencial de 700 mV. Quando a condição de descarga atingiu esse nível de diferença de potencial, a descarga foi interrompida. O sistema deve permanecer na faixa de corrente constante, para ter-se apenas variação do potencial da bateria.

Durante a carga, o polo negativo do ciclador foi conectado por cabos condutores a placa negativa. Bem como o polo positivo foi conectado às placas positivas da bateria

chumbo-ácido. O ciclador utilizado também contou com um sistema de registro de potencial, no qual possui duas entradas para a leitura, uma positiva e a outra negativa. A entrada negativa foi conectada a placa negativa da célula, e a entrada positiva foi conectada ao eletrodo de referência. A carga foi realizada até que se atingiu um valor de potencial de 1100 V.

A descarga procedeu-se até se atingir um valor de potencial igual a 700 V. O tempo de descarga foi utilizado para a determinação da capacidade da bateria em questão. Com os tempos de descarga encontrados, utilizou-se a equação B, uma variação da lei de Peukert, e se encontrou os valores absolutos de capacidade.

$$C = I \cdot \frac{t}{m} \quad (B)$$

Em que “C” corresponde a capacidade em m.A.h.g⁻¹ do material ativo, “I” é a corrente de descarga em mA, “t” é o tempo de descarga em horas e “m” é a massa do material precursor da placa negativa em gramas.

3 | RESULTADOS

Influência da adição de grafite na densidade e na macroporosidade médias das miniplacas

A Figura 1 mostra a variação da densidade média em relação à variação de aditivo de carbono presente na pasta.

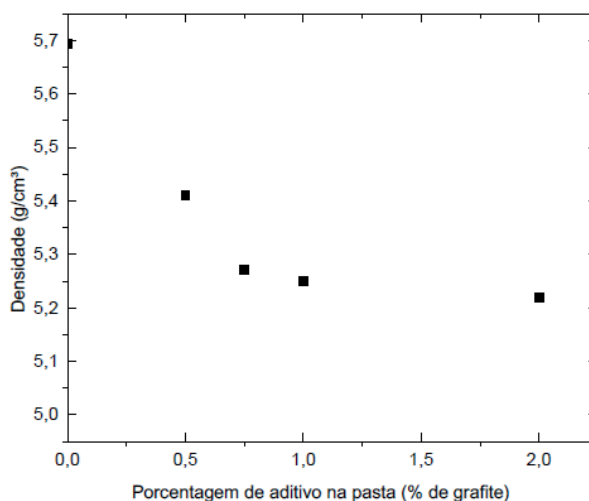


Figura 1 - Densidade média do material precursor em função das diferentes concentrações de grafite.

Fonte: os autores.

A Figura 2 mostra a variação da macroporosidade média em relação à variação de aditivo de carbono presente na pasta.

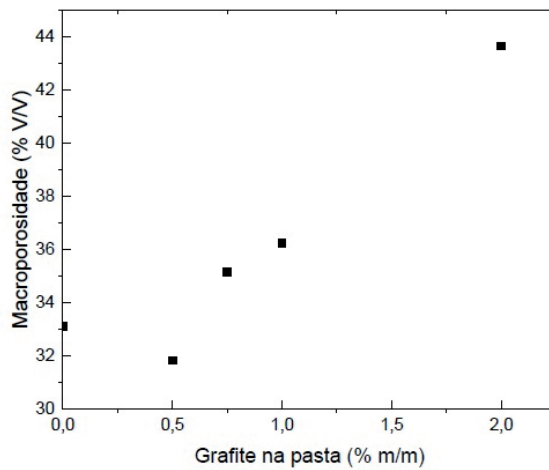


Figura 2 - Macroporosidade em função da porcentagem de grafite adicionada à pasta.

Fonte: os autores.

Efeito da adição de grafite na capacidade das placas negativas

Aplicando a lei de Peukert, dada pela equação (B), em diferentes testes, foi possível encontrar a corrente para um tempo de descarga próximo a 20 horas. Isso porque, nessas condições, a corrente se dá apenas pelas reações eletroquímicas, não havendo contribuição em termos de transporte, como difusão, migração e convecção. A corrente encontrada foi de 13mA e essa foi aplicada para todos os lotes. O comportamento do potencial da placa negativa com um eletrodo de referência de mercúrio/ sulfato mercurioso em solução de 4,6M, é descrito pelo gráfico da Figura 3.

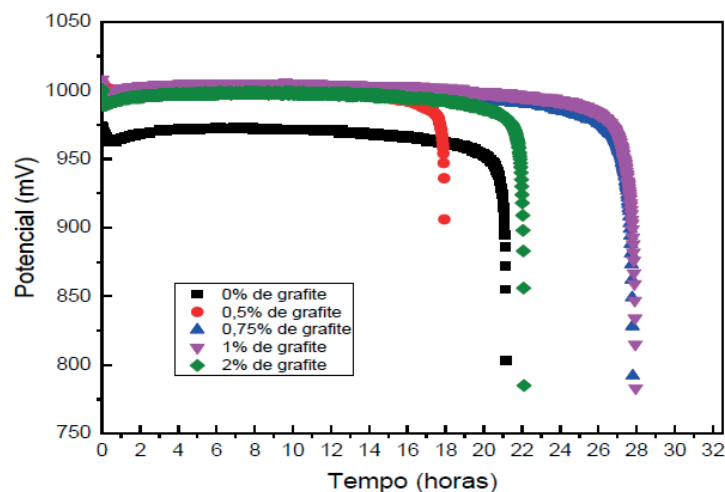


Figura 3 - Variação de descarga com o tempo para os lotes de 0%, 0,5%, 0,75%, 1,0% e 2,0%.

Fonte: os autores.

Medidas de capacidade

O comportamento dos valores de capacidade média de ambos os lotes pode ser observado na Figura 4.

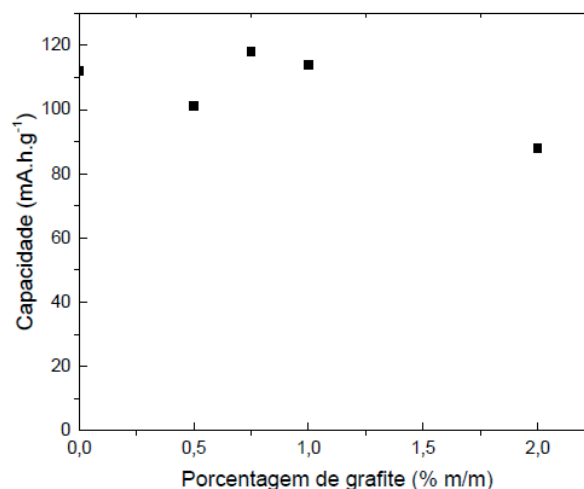


Figura 4 - Capacidade das placas negativas nas diferentes concentrações de grafite.

Fonte: os autores.

4 | DISCUSSÃO

Influência do aditivo de carbono na densidade e macroporosidade médias das miniplacas

Da Figura 1 tem-se que a densidade do material decai com o acréscimo de grafite no material precursor. Uma explicação para esse fato é que a densidade do material precursor depende dos seus 3 constituintes: a água (1 g/cm³), o óxido de chumbo (9,53 g/cm³) e o grafite (0,20 g/cm³). Assim sendo, com o aumento da porcentagem de grafite na pasta, a contribuição do grafite para a densidade da mistura é maior.

De acordo com a Figura 2, os valores de macroporosidade, com exceção das placas com porcentagem de 0,5% de aditivo de carbono, são crescentes conforme aumento da porcentagem de aditivo. Alguns fatores podem explicar o valor abaixo de macroporosidade das placas com 0,5% de aditivo em relação às placas com 0%. São eles: O empaste ter-se realizado com pessoas diferentes pode ter influenciado a formação dos poros pela diferença de pressão aplicada (portanto, diferentes quantidades de água podem ter saído da pasta), além do mais, como a pressão é manualmente aplicada, a força provavelmente não foi sempre a mesma; a presença de aditivo de carbono, que pode influenciar na estrutura do material; o processo de cura, devida à variação de temperatura e umidade poder ter gerado menos poros nas placas com 0,5% de aditivo, visto que o controle desses parâmetros é de difícil alcance; o papel umedecido utilizado no empaste, colocado entre a madeira e a placa, que evita a perda da pasta por sua aderência na madeira, poder ter sido menos umedecido em relação aos papéis utilizados nos demais lotes, visto que esse processo é feito manualmente.

Efeito da adição de grafite na capacidade das placas negativas

Pela Figura 3 pode-se observar que o maior tempo de descarga ocorreu na

placa do lote de 1%, e, ainda, o lote de 0,5% deteve o menor tempo de descarga. Ainda que a variação temporal do potencial de descarga demonstre uma influência da densidade e da macroporosidade das placas no processo de descarga, uma análise mais elaborada pode ser obtida através do comportamento dos valores de capacidade de ambos os lotes fornecidos pela Figura 4: O comportamento da capacidade das placas em função da adição de grafite é caracterizado por um alto valor de capacidade nas placas de 0,75% e 1%, obtendo aquele primeiro o maior valor. Uma explicação para esse aumento é o fato de que o grafite aumenta a condutividade do material ativo da placa negativa, além de facilitar a formação de pequenas partículas de sulfato de chumbo isoladas, que são fáceis de dissolver. E ainda, a ligação chumbo carbono formada facilita a difusão de ácido sulfúrico, tendo em vista a maior formação de macroporos das placas (PAVLOV, 2011).

Da Figura 4 também é possível observar que há um decréscimo de capacidade quando a placa é composta por 2% de grafite. Uma interpretação para esse comportamento pode ser dada pelo fato de uma quantidade elevada de partículas de grafite no material ocasionar um menor contato das moléculas de chumbo com a solução de ácido sulfúrico, reduzindo a velocidade de reação. Além disso, a composição do grafite possui uma porcentagem de impurezas e cinzas (aproximadamente 1%). Tais componentes, em maior proporção, também reduzem a velocidade de reação e/ou favorecem reações paralelas.

Por fim, a Figura 4 também expõe um valor de capacidade menor da placa do lote de 0,5% em comparação com o valor das capacidades medidas para as placas de 0%, 0,75% e 1%. Tal comportamento deve-se, principalmente, a uma menor porcentagem de macroporos, o que diminui a penetração de ácido sulfúrico e a movimentação dos íons no interior da placa, influenciando diretamente na capacidade do material ativo da placa negativa.

5 | CONCLUSÃO

Os resultados revelaram que a adição do grafite Micrograf 9930MA na pasta da placa negativa causou um aumento de macroporosidade (exceto no lote de 0,5%).

Os valores de capacidade das placas negativas dos lotes de 0,75% e 1% sofreram um aumento em comparação ao lote de 0%. Os lotes de 0,5% e 2% apresentaram valores inferiores de capacidade em comparação aos demais. Para os lotes de 0,5% o principal fator se deve a baixa macroporosidade atingida. Para o lote de 2%, fatores como a composição do aditivo e a alta quantidade de partículas de aditivo podem ter sido relevantes para esse decréscimo.

A influência do aditivo de grafite Micrograf 9930MA na capacidade das placas de baterias chumbo-ácido, apesar de proporcionar um aumento de capacidade em alguns lotes, promoveu um aumento relativamente baixo comparado a resultados obtidos por outros aditivos encontrados na literatura (PAVLOV, 2011).

REFERÊNCIAS

TSURUMAKI, M. **Evolução da bateria chumbo-ácido para novas demandas automotivas.** In: 6º COLLOQUIUM SAE BRASIL DE ELETROELETRÔNICA EMBARCADA E MOSTRA DE ENGENHARIA. 2017, Rio de Janeiro: SAE BRASIL, 2017. p. 2-16.

PAVLOV, D. **Lead Acid Batteries: Science and technology**, (1st ed.), England, Elsevier 2011.

BODE, H. **Lead-Acid Batteries.** New York: John Wiley & Sons, 1977. p. 204-282.

WILSON, M. A.; CARTER, M. A.; HOFF, W. D. **British Standard and RILEM water absorption tests: A critical evaluation.** Materials and Structures, Vol. 32, p. 571 - 578, 1999.

DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO NA ÁGUA PRODUZIDA: UMA ANÁLISE A PARTIR DE UMA PRÁTICA LABORATORIAL

Raul José Alves Felisardo

Universidade Tiradentes, Engenharia de petróleo
Aracaju - Sergipe

Gabriela Menezes Silva

Universidade Tiradentes, Engenharia de petróleo
Aracaju - Sergipe

César de Almeida Rodrigues

Universidade Tiradentes, Engenharia de petróleo
Aracaju - Sergipe

RESUMO: A água produzida é trazida, inevitavelmente, à superfície juntamente com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos. Uma das preocupações inerentes a produção desta é como e onde a mesma será descartada, uma vez que além de outras impurezas, esta água possui sólidos suspensos que, na maioria das vezes, estão com concentrações acima do permitido pela Legislação. Nesta tônica, o trabalho em questão tem como objetivo ressaltar valores e importância da determinação de sólidos suspensos totais permitidos para o descarte da água produzida. Para o alcance deste, realizou-se uma prática laboratorial a partir de uma metodologia simples a fim de determinar sólidos em suspensão de uma amostra de água produzida e comparar com valores da literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Água produzida,

Legislação, sólidos totais.

ABSTRACT:The water produced inevitably brought to the surface along with the oil and gas during the production of these fluids. One of the concerns inherent in the production of this is how and where it will be discarded, since, in addition to other impurities, this water has suspended solids that, in most cases, are with concentrations above that allowed by the Legislation. In this topic, the work in question aims to highlight values and importance of the determination of total suspended solids allowed to discard the produced water. To reach this, a laboratory practice performed from a simple methodology to determine suspended solids of a sample of water produced and compare with values in the literature.

KEYWORDS:Water produced, Legislation, total solids.

1 | INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo a geração de resíduos é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais gerada em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. Na extração uma quantidade considerável de água é injetada nos poços visando aumentar a pressão, além de que em

alguns casos já existe uma grande quantidade de água misturada ao próprio óleo. A proporção água/óleo aumenta com a idade do poço, atingindo em alguns casos a proporção de mais 90% de água. Nos terminais e nas refinarias além da água gerada pela separação das fases óleo/água tem-se as águas de processo e refrigeração (RODRIGUES; TONHOLO; ZANTA, 2004).

A água produzida é aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos. Entre os aspectos da água produzida que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem com que o gerenciamento da mesma tenha cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da água produzida resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI; MOWLA; GOLKAR, 2012).

Em áreas *onshore*, campo terrestre, que correspondem a aproximadamente 23% da produção nacional de petróleo, a água de produção é tratada em um separador água-óleo e reinjetada nos poços, retornando ao mesmo reservatório de onde foi retirada para promover a recuperação secundária do óleo, ou é descartada no meio ambiente. Já nas áreas *offshore*, campo marítimo, a água de produção é descartada diretamente no meio ambiente podendo causar sérios danos à flora e à fauna da região (CAMPOS; NOBREGA; SANT'ANNA JR., 2003).

Segundo a SABESP (1999), sólido é o estado da matéria caracterizado pela rigidez, por uma forma própria e pela existência de um equilíbrio com o líquido proveniente da sua fusão. Por esta definição genérica podemos definir mais especificamente que toda substância que permaneça com as características acima, nas águas naturais e residuais mesmo após várias operações como secagem e calcinação podem ser denominados sólidos.

A filtração é um processo físico-químico e/ou biológico (filtros lentos) que separa as impurezas em suspensão na água, através de sua passagem por um meio poroso. Para que o mecanismo em questão funcione corretamente, é necessária a ação conjunta de três fenômenos: transporte, aderência e desprendimento das partículas em suspensão que se pretende remover (MARTINS, 2015).

Segundo SILVA (2000), as principais causas potenciais de perigo atribuídas à água associada à produção do petróleo é a presença da salinidade, de sólidos suspensos, metais pesados, orgânicos insolúveis e solúveis, produtos químicos radioativos. Os sólidos suspensos estão diretamente ligados à toxicidade da água em função das concentrações de elementos nocivos. A presença de grande quantidade de sólidos pode interferir na autopurificação de rios e ocasionar depósitos de lama, danificar pontos de pesca e impactar esteticamente os mananciais. Assim, com o objetivo de determinar a quantidade de sólidos em suspensão presentes na água produzida, apresenta-se a seguir os resultados alcançados com uma prática laboratorial a partir

de uma metodologia simples.

Segundo TIBBETTS *et al.*, 1992, “ Os valores típicos de alguns parâmetros da água produzida são teor de óleo total entre 2 e 565 mg.L-1; carbono orgânico total (COT) entre 0 a 1.500 mg.L-1; demanda química de oxigênio (DQO) em torno de 1.220 mg.L-1; sólidos em suspensão totais (SST) entre 1,2 e 1.000 mg.L-1; pH entre 4,3 e 10; cloretos entre 80 e 200.000 mg.L-1; bicarbonatos entre 77 e 3.990 mg.L-1; sulfatos entre um valor menor que 2 e 1.650 mg.L-1; nitrogênio amoniacal entre 10 e 300 mg.L-1 e fenóis entre 0,009 e 23 ”.

2 | METODOLOGIA

Para a determinação dos sólidos suspensos totais da água produzida usou-se o laboratório de refino do petróleo da Universidade Tiradentes em Aracaju (SE). Para tal, fez-se uso dos seguintes materiais: papel de filtro, proveta, estufa, dessecador, balança analítica, aparato para filtração à vácuo (bomba e vidrarias), água produzida (50 mL) e vidros de relógio.

Inicialmente pesou-se o papel de filtro vazio na balança analítica (anotou-se a massa). Em seguida homogeneizou-se vagarosamente a amostra de água produzida e com o uso de uma proveta, mediu-se 50 mL de água produzida. Após montar o aparato experimental da filtração à vácuo (Figura 1) colocou-se o filtro no funil e em seguida a amostra. Ligou-se a bomba e iniciou-se a filtração com o intuito da retirada do líquido. Após esta etapa, com a remoção do líquido da amostra, levou-se o papel de filtro (com sólidos em sua superfície) para à estufa para realizar o aquecimento até completar evaporação da água e em seguida ao dessecador a fim de realizar a secagem que depois de um certo tempo (suficiente para inteira secagem do filtro e dos sólidos) pesou-se o papel de filtro com os sólidos. Este procedimento foi feito em triplicata. Para a determinação da quantidade dos sólidos totais em suspensão, nas amostras avaliadas, utilizou-se a Equação I, onde **SST** representa o valor em gramas dos sólidos suspensos totais, representa a massa do papel de filtro vazio, representa a massa do papel filtro com sólidos e o volume em litros que foi medido inicialmente de água produzida.

$$SST = \frac{m_2 - m_1}{v} \quad (I)$$

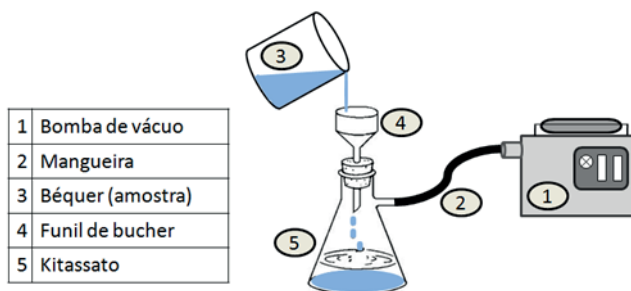


Figura 1: Desenho do aparato experimental para a filtração a vácuo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo a metodologia realizou-se a pesagem dos papeis filtros com e se os sólidos suspensos. As massas estão apresentadas na Tabela 1.

Amostras	Massa do papel filtro sem sólidos – m_1 (g)	Massa do papel filtro com sólidos – m_2 (g)
1	0,6748	0,7583
2	0,6789	0,7821
3	0,6802	0,7540

Tabela 1: Massas dos papeis filtro com e sem sólidos

Com o uso da Equação I, apresentada anteriormente, tem-se que a partir da média entre os valores determinou-se a quantidade de sólidos suspenso totais em termos de concentração (g/L).

Segundo VON (2005) a separação dos sólidos é feita passando-se a amostra por um papel de filtro com porosidade de tamanho padronizado (as dimensões variam de 0,45 a 2,0 μm). Os sólidos retidos no filtro são considerados sólidos em suspensão, ao passo que os sólidos que passam com o filtrado são considerados sólidos dissolvidos. Por meio de pesagem do papel de filtro (antes e depois; excluindo-se a água do filtro por evaporação), tem-se a massa de sólidos em suspensão, que, dividida pelo volume da amostra, dá a concentração (mg/L). Os sólidos dissolvidos são determinados por meio de evaporação do líquido filtrado. Os valores alcançados estão representados na tabela 2.

Média entre as		
massas dos sólidos	Volume (v) em litros	SST (g/L)
$(m_2 - m_1)$ em gramas		
0,0868	0,050	1,7367

Tabela 2: Valor médio dos sólidos suspensos totais

Diante dos valores obtidos, podemos constatar que a cada litro de água produzida obtivemos em média 1,7367 gramas ($1736,7 \text{ mg. L}^{-1}$) de sólidos suspensos totais. Em decorrência de algumas peculiaridades esta quantidade de sólidos pode ser vista em termos de sais (presentes também em sólidos totais dissolvidos). Assim, para o descarte correto da água produzida, advinda da indústria do petróleo, esta água deve passar por alguns tratamentos com o intuito de reduzir este teor de sólidos, pois está muito além do recomendado pela Legislação, que é entre 1,2 e 1.000 mg.L^{-1} .

Como esperado, o filtro de papel apresentou uma grande quantidade de SST. Contudo, o processo de filtração é utilizado como complemento do tratamento da água produzida e é bastante utilizado na indústria de petróleo, visto que, é necessário garantir um tamanho de partícula pequeno para a reinjeção.

O tamanho de partícula é um parâmetro importante para ser avaliado antes da reinjeção para que não haja contaminação da formação. Por isto, o filtro é escolhido de acordo com as necessidades de cada campo e com variação do tamanho de partícula de 2 até 5 micras, como é sugerido *pelo CONAMA*.

4 | CONCLUSÕES

Em suma, os sólidos originados da água produzida são tratados com a finalidade de prevenir problemas operacionais na reinjeção, os compostos dissolvidos na água podem danificar os equipamentos e o reservatório. Diante do experimento, foi possível observar uma quantidade elevada de sólidos em suspensão, isso mostra que se a água produzida for reinjetada sem tratamento pode contaminar a formação, e causar a perda do reservatório. Outrossim, quando tratamos de sólidos na água produzida é importante ressaltarmos que o descarte deve ser adequado e com segurança para que não haja risco ao meio ambiente. Como mostra os resultados, na prática experimental, fez-se uso de uma água produzida com muitos sólidos, apresentando, com isso valores de SST relativamente alto ($1736,7 \text{ mg. L}^{-1}$) uma vez que valores máximos segundo a Legislação são de $1,2 \text{ mg. L}^{-1}$. É importante destacar-se também a atenção e o cuidado que se deve ter ao armazenar esse tipo de substância. Logo, o conhecimento inerente ao que prega a Legislação acompanhada aos cuidados no tratamento da água produzida são cruciais para o descarte correto desta.

REFERÊNCIAS

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M. **Esmaeilzadeh, F. Mathematical Modelling of a Hydrocyclone for the Down-Hole Oil-Water Separation (Dows)**. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p. 2186-2195. Brasil, 2012.

CAMPOS, J. C.; NOBREGA, R., SANT'ANNA JR. G. L. **Tratamento de Água de Produção de Petróleo em Reator Biológico tipo "Air Lift"**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Joinville, 2003.

MARTINS L. C. **Projeto de um Sistema de Tratamento da Água Produzida de Reservatórios de Petróleo para sua Adequação ao Consumo Humano**; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

RODRIGUES S. S.; TONHOLO J.; ZANTA C. L. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Água Produzida de Petróleo**; Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, 2004.

SABESP – **Sólidos**, São Paulo 1999, Disponível em: <www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts013.pdf> Acessado em 09 de abril de 2018.

SILVA C. R. R. **Água Produzida na Extração de Petróleo**; Escola Politécnica-Departamento de Hidráulica e Saneamento, Bahia, 2000.

TIBBETTS, P. J. C.; BUCHANAN, I. T.; GAWEL, L. J.; LARGE, R. (1992) **A comprehensive determination of produced water composition**. In: Ray, J.P. & Engelhardt, F.R. (ed.). Produced water: technological/ environmental issues and solutions. New York: Plenum Publishing Corp. p. 97-113.

VON SPERLING, M.; **Introdução a Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**; Universidade Federal de Minas -Belo Horizonte, 2005.

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO PELO BAGAÇO DE BUTIÁ PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

Luciana Machado Rodrigues

Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA,
Engenharia Química
Campus Bagé, Bagé - RS

Vanessa Rosseto

Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA,
Engenharia Química
Campus Bagé, Bagé - RS

Clarissa Ferreira Pin

Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA,
Engenharia Química
Campus Bagé, Bagé - RS

Ethielle Bordignon de Carvalho Prestes

Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA,
Engenharia Química
Campus Bagé, Bagé - RS

RESUMO: O tratamento de efluentes por adsorção é muito empregado pela facilidade operacional, mas o material adsorvente pode encarecer o processo ou ser tóxico ao meio ambiente. Diferentes biomassas têm sido testadas como bioadsorventes. Neste trabalho o bagaço de butiás provenientes de butiazeiros (*Butia yatay* (Mart.) Becc.) foi estudado como adsorvente no tratamento de efluentes à base de corantes. Realizou-se a avaliação da evolução da adsorção de azul de metileno pelo bagaço de butiá, além de se buscar a melhoria da eficiência da adsorção através de

ativação química do bagaço. Foi empregada a microscopia para a observação da adsorção no tecido vegetal, de forma estática. O bagaço de butiá, obtido pelo processamento da polpa, apresenta estrutura fibrosa e poros capazes de influenciar no processo de adsorção do corante, com sua saturação atingida após três dias de contato. Observou-se que a adsorção do corante ocorreu iniciando pelas extremidades das fibras até o seu interior. A ativação química do bagaço foi procedida por tratamento ácido, básico ou oxidativo por H_2O_2 , e secagem. A adsorção consistiu de agitação e centrifugação, e sua eficiência foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Foi necessária uma baixa dosagem de biomassa e um curto tempo de contato para uma boa remoção do corante. O emprego do bagaço ativado com ácido representou eficiência de 93,3%, sendo maior do que bagaço *in natura*, e com ativação oxidativa ou alcalina. Concluiu-se que o emprego do bagaço de butiá da espécie *Butia yatay* foi viável à adsorção, principalmente ativado quimicamente por ácido.

PALAVRAS-CHAVES: *Butia yatay*. Adsorção. Efluente. Corante.

ABSTRAT: The wastewater treatment by adsorption is very employed by the operational facility, but the adsorbent material can make the process expensive or be toxic to the

environment. Different biomasses have been tested as bioadsorbents. In this work, the bagasse of *butiás* from pindo palm (*Butia yatay* (Mart.) Becc.) was studied as an adsorbent in the treatment of dye-based wastewater. The evaluation of the evolution of the adsorption of methylene blue by bagasse was carried out, besides the improvement of the adsorption efficiency through the chemical activation of the bagasse. Microscopy was used to observe adsorption in the plant tissue, in a static way. *B. yatay* bagasse, obtained by pulp processing, has a fibrous structure and pores capable of influencing the adsorption process of the dye, with its saturation reached after three days of contact. It was observed that the adsorption of the dye occurred starting from the edges of the fibers to its interior. The chemical activation of the bagasse was carried out by acid treatment, basic or oxidative by H₂O₂, and drying. The adsorption consisted of agitation and centrifugation, and its efficiency was determined by UV-Vis spectrophotometry. Low biomass dosage and short contact time were required for efficient dye removal. The use of acid-activated bagasse represented an efficiency of 93.3%, being greater than bagasse *in natura*, and with oxidative or alkaline activation. It was concluded that the *B. yatay* bagasse was viable to adsorption, mainly activated chemically by acid.

KEYWORDS: *Butia yatay*. Adsorption. Wastewater. Dye.

1 | INTRODUÇÃO

A adsorção é uma técnica empregada para a remoção efetiva da cor presente em efluentes têxteis. Afetam a adsorção a natureza do adsorvente, o pH e temperatura do meio, e o diâmetro molecular do adsorbato (FOUST *et al.*, 1982). O carvão ativado é o adsorvente comumente utilizado, mas devido ao seu alto custo, tem sido empregado em pequena escala.

Os procedimentos baseados na adsorção para o tratamento de efluentes apresentam a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo. Alguns materiais adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido investigadas, como os bioadsorventes, os quais são eficientes adsorventes e de baixo custo (PELIZER *et al.*, 2007).

Os bioadsorventes de origem vegetal são constituídos basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, capazes de adsorverem diferentes espécies químicas por processos de troca iônica ou por complexação (CARDOSO, 2012).

Neste sentido, o uso de adsorventes alternativos de baixo custo tem sido o foco de pesquisas (MEYER *et al.*, 1992; RAFATULLAH *et al.*, 2010). Alguns resíduos agroindustriais têm sido usados como adsorventes de baixo custo, como bagaços de uva, cana; cascas de arroz, laranja, banana, manga, alho; sementes de mamão,

girassol; polpa de maçã; palha de trigo (FRANCO *et al.*, 2012; BHATNAGAR, SILLANPÄÄ, 2010; RAFATULLAH *et al.*, 2010), dentre outros.

A ativação química é um método utilizado para aumentar a eficiência de adsorção por biossorventes. O adsorvente é impregnado com um agente ativador, como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de zinco, etc. Estes agentes têm em comum a capacidade desidratante que influencia na liberação do espaço no interior dos poros do material. A ativação química apresenta maior rendimento do que a ativação física, resultando em maior área superficial e controle da dimensão dos poros, segundo Schettino Jr. (2004).

Em microscopia vegetal, o corante azul de metileno cora estruturas celulares como núcleos e nucléolos, pois se liga a moléculas ácidas, como o DNA e o RNA. Além disso, o corante azul de metileno é utilizado no teste de permeabilidade de sementes, a fim de verificar a permeabilidade do corante em diferentes níveis do tegumento (MELO-PINA *et al.*, 1999).

Os efluentes industriais à base de corantes representam uma problemática ambiental, conforme Zanoni e Carneiro (2001). Os azo corantes são compostos orgânicos sintéticos largamente utilizados na indústria, sendo o azul de metileno um exemplo de azo corante. Estes corantes têm a finalidade de resistir à degradação biológica e química.

Butia yatay (Mart.) Becc. é uma espécie de palmeira do gênero *Butia*, com distribuição no estado do Rio Grande do Sul, Uruguai e Argentina. No Rio Grande do Sul a espécie apresenta ocorrência natural nos municípios de Quaraí, e Giruá, sendo cultivada em Uruguaiana, fronteira com a Argentina (DEBLE *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2014). O butiá é consumido *in natura* e utilizado na produção de bebidas e doces. Durante o processamento do butiá para a produção de doces, como geleias, os produtores rurais descartam o material fibroso da polpa (bagaço), sendo considerado um resíduo da produção agroindustrial (ROSSETO, MORAIS, 2016). Em trabalho anterior foi investigado o resíduo do bagaço de butiás como adsorvente ao corante azul de metileno, nas formas seca e *in natura*, obtendo-se uma máxima adsorção de corante de 57%, na biomassa seca sem tratamento químico (LIMA *et al.*, 2012).

No presente trabalho se avalia a evolução com o tempo do processo adsorativo, do corante azul de metileno pelo bagaço de butiás da espécie *Butia yatay*, na forma seca, com o emprego da técnica de microscopia óptica. Além disso, investiga-se a ativação química do bagaço para a melhoria da adsorção do corante azul de metileno.

2 | MATERIAS E MÉTODOS

A biomassa vegetal empregada neste trabalho foi o bagaço de butiás de butiazeiros da espécie *B. yatay*. Foram coletados cachos maduros de butiazeiros na região do Palmar de Coatepe (Quaraí, RS). Nesta comunidade rural há a ocorrência natural de milhares de butiazeiros e as produtoras rurais da comunidade praticam o

extrativismo do butiazeiro, utilizando os butiazeiros para a produção de bebidas, doces e artesanato (ROSSETO, MORAIS, 2016). O bagaço é um resíduo na produção dos sucos e geleia de butiá.

Após a coleta, os frutos foram debulhados, lavados, acondicionados em embalagens plásticas e congelados em freezer até o uso (-18°C). Após o descongelamento, o epicarpo e mesocarpo foram separados manualmente dos pirênios (endocarpo lenhoso e sementes) e triturados para a separação da fase líquida e da fase sólida, denominada bagaço (compreendendo a porção fibrosa do epicarpo e do mesocarpo). Na Figura 1 é apresentada imagem do butiá e dos diferentes componentes do fruto.

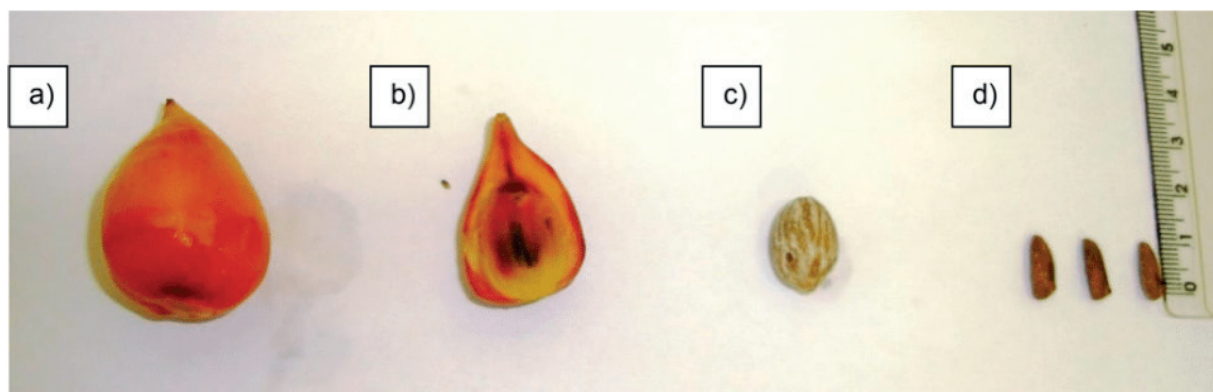


Figura 1. Butiá da espécie *B. yatay* e seus diferentes componentes. Fruto inteiro (a); corte longitudinal do fruto, evidenciando epicarpo laranja, mesocarpo amarelo e pirênio (b); pirênio, composto por endocarpo lenhoso e sementes (c); sementes ou amêndoas (1-3)(d).

Fonte: Rosseto *et al*, 2014.

A preparação do bagaço consistiu da etapa de secagem. A secagem foi procedida em túnel de convecção forçada operando nas condições de temperatura (T) de 60°C, velocidade do ar (u) de 2,0 m/s, altura da bandeja (h) de 5 mm, até atingir-se o equilíbrio mássico.

O efluente sintetizado em laboratório foi composto pelo corante catiônico azul de metileno em solução aquosa na concentração de 50 mg/L. O processo de adsorção consistiu do contato físico da solução com a biomassa, mantendo-se estático por um período de até três dias. A morfologia da estrutura vegetal do bagaço de butiá seco foi analisada em microscópios biológico e estéreo.

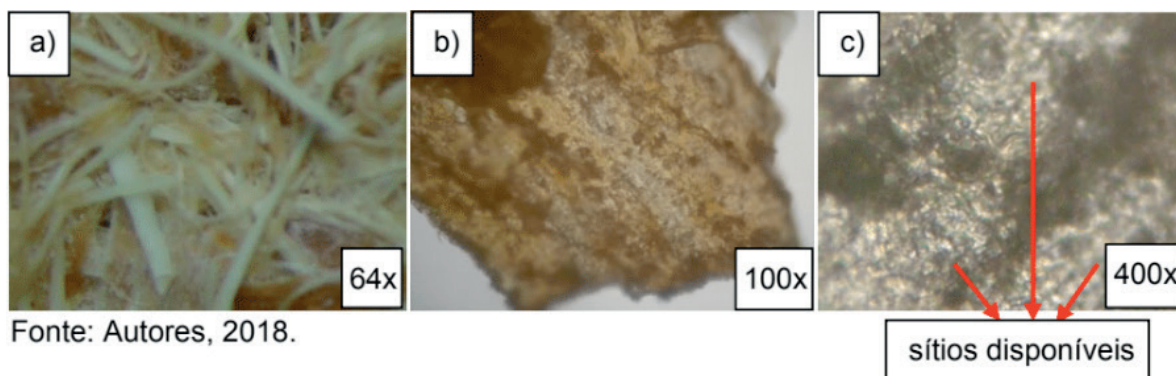
O preparo do bagaço, o qual foi ativado quimicamente, consistiu das etapas de: moagem (em moinho de hélices), tratamento químico - ácido (H_2SO_4 0,1 M), básico (NaOH 0,1 M), ou oxidativo a pH neutro (H_2O_2 40% v/v). O tratamento químico envolveu a manutenção da biomassa em solução por 30 min com agitação, em agitador mecânico por pás giratórias, seguida de separação por decantação (30 min), e lavagem com água destilada, até pH neutro. Posteriormente, o material foi seco em estufa de circulação de ar a 40°C durante 24 h.

A adsorção consistiu das etapas de agitação em mesa agitadora mecânica (150 rpm, 15 min) de 0,2 g de bagaço em 100 mL de efluente a 50 mg/L, e centrifugação

(2000 rpm, 15 min). A eficiência do processo de adsorção foi determinada por análise das soluções tratadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, a 660 nm (comprimento de onda característico do corante azul de metileno).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra seca de biomassa, composta por fibras apresenta elevada concentração de sítios disponíveis para a adsorção (Figura 2). As fibras celulósicas assumem carga negativa quando submersas em água, isto tem o efeito de atrair os íons de corantes catiônicos. A carga da fibra facilita a aproximação do íon corante para o adsorvente, sendo as forças de Van der Waals eficazes (MEYER *et al.*, 1992).



Fonte: Autores, 2018.

Figura 2. Bagaço de butiá seco observado em microscópios estéreo (a) e biológico (b,c).

Fonte: Autores, 2018.

Nota-se na Figura 3.a que a adsorção inicia nas extremidades do bagaço em pouco tempo de contato com o corante (10 min). Após um dia de contato observa-se que o centro da porção de tecido vegetal ainda está livre de corante, e na região circundante, a concentração de corante é pequena, resultando em uma coloração esverdeada da fibra (Figura 3.b). Somente após o terceiro dia de contato a biomassa está saturada de corante, apresentando coloração azul intensa (Figura 3.c).

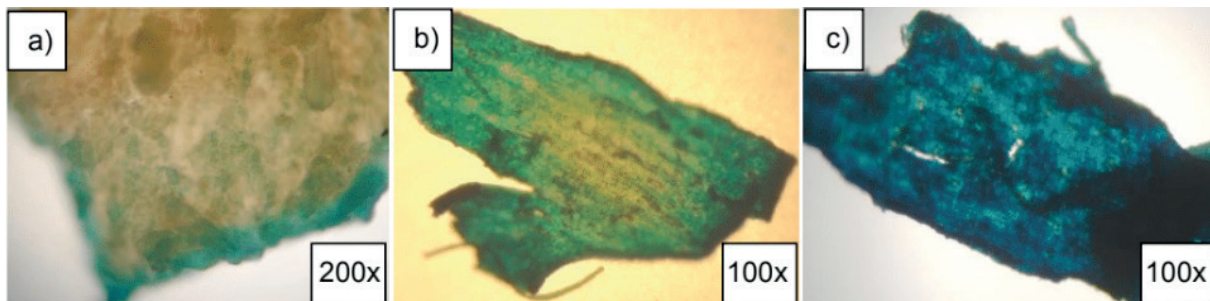


Figura 3. Bagaço de butiá após contato com o corante: 10 min (a), 24 h (b), 72 h (c).

Fonte: Autores, 2018.

Os resultados apontaram que o bagaço de butiá apresenta uma estrutura fibrosa e sítios capazes de influenciar na adsorção, demandando uma baixa dosagem de

biomassa (0,2 g) e um curto tempo de contato (15 min) para uma boa remoção do corante. O bagaço com tratamento ácido apresentou uma eficiência na remoção do corante em solução de 93,3%, sendo maior do que as eficiências das amostras com tratamento oxidativo com H_2O_2 (82,6%), *in natura* (75,2%), ou com ativação alcalina (70,5%), demonstrado na Figura 4. O tratamento químico ácido do bagaço de butiá aumentou a eficiência de remoção do corante em solução, empregando reagente químico em baixa concentração, e acessível no mercado (H_2SO_4).

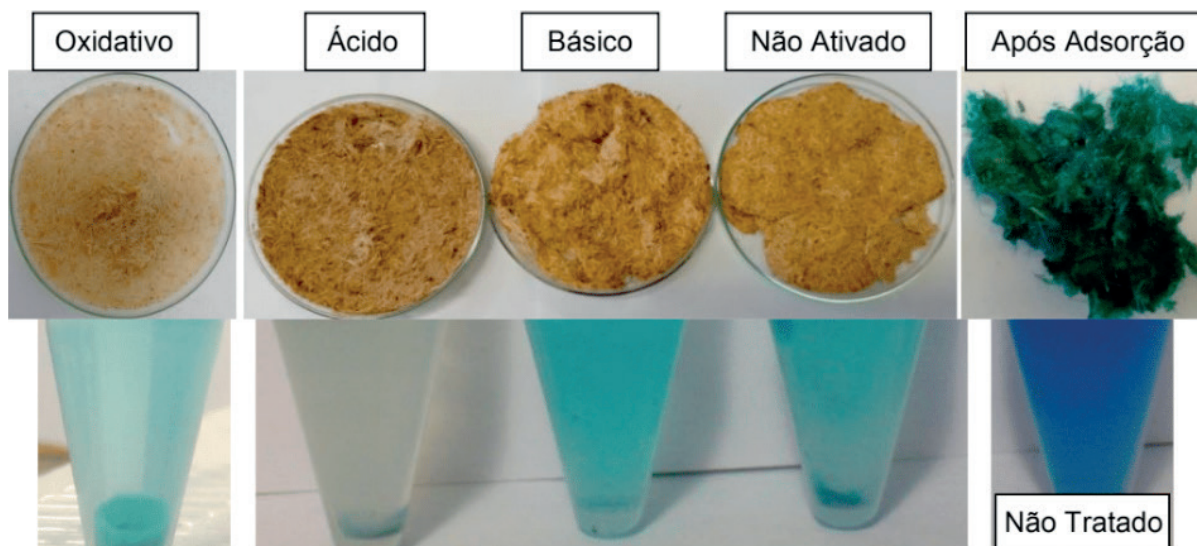


Figura 4. Diferentes formas de bagaços de butiá e efluentes tratados e bruto.

Fonte: Autores, 2018.

A caracterização microscópica do bagaço de butiá antes e após a adsorção do corante, considerando o bagaço ativado com ácido, é apresentada na Figura 5. A ativação ácida provocou o escurecimento do bagaço *in natura*, o qual, após o processo de adsorção, mostrou-se com coloração mais intensa e homogênea ao longo das fibras do bagaço. A eficiência de adsorção é aumentada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida, segundo Schettino Jr. (2004).

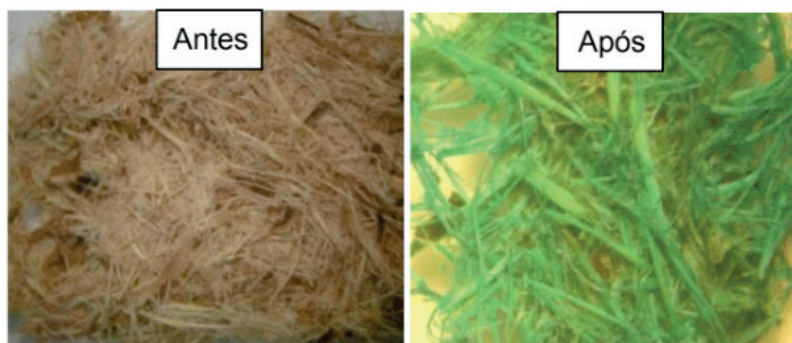


Figura 5. Caracterização microscópica do bagaço com ativação ácida antes e após a adsorção.

Fonte: Autores, 2018.

4 | CONCLUSÃO

As análises realizadas por microscopia óptica identificaram uma estrutura física do bagaço de butiás da espécie *Butia yatay* favorável para o processo de adsorção, apresentando-se fibroso e poroso. O processo de adsorção do corante azul de metileno pelo bagaço de butiá, em contato estático, evoluiu das extremidades ao centro do tecido vegetal, necessitando de três dias para a completa saturação com o corante. Este processo auxilia na compreensão do que ocorreria em lagoas estáticas de tratamento de efluentes empregando-se esta biomassa.

A utilização do bagaço dos frutos de butiás foi viável à adsorção do azul de metileno, e sua ativação ácida, auxiliou na adsorção do corante. A provável viabilidade do tratamento do efluente à base de corante também é indicada pela baixa toxidez do meio adsorvente e baixo custo, dando um destino a um rejeito agroindustrial.

REFERÊNCIAS

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 157, p. 277-296, 2010.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de Corantes Têxteis Utilizando Biossorventes Alternativos**. Dissertação de Mestrado. PPG-Química. UFRGS, Porto Alegre - RS, 2012.

DEBLE, L. P.; MARCHIORI, J. N. C.; ALVES, F. S.; OLIVEIRA-DEBLE, A. S. Surveyon *Butia* (Arecaceae): from Rio Grande do Sul State (Brazil). **Balduinia**, Vol. 30, p. 3-24, 2011.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípio das Operações Unitárias**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

FRANCO, D. S. P.; MARTINS, J. M.; RODRIGUES, L. M.; ALMEIDA, A. R. F. Análise do processo de secagem de sementes de mamão utilizado como biomassa adsorvente no tratamento de efluentes. **Revista de Ciências Exatas**, Vol. 27/31, 2, p. 44-59, 2012.

LIMA, D. R.; ECHEVARRIA, E. R.; ROSSETO, V.; MORAIS, M. M.; ALMEIDA, A. R. F.; RODRIGUES, L. M. **Caracterização e investigação de método de preparo do bagaço do butiá utilizado como adsorvente de corante**. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Búzios - RJ, 2012.

MELO-PINNA, G. F. A.; NEIVA, M. S. M.; BARBOSA, D. C. A. Estrutura do tegumento seminal de quatro espécies de Leguminosae (Caesalpinioideae), ocorrentes numa área de caatinga (PE – Brasil). **Revta. brasil. Bot.**, São Paulo, Vol. 22, 3, p. 375-379, 1999.

MEYER, V.; CARLSSON, F. H. H.; OELLERMANN, R. A. Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material. **Water Science Technology**, Vol. 26, 5-6, p. 1205-1211, 1992.

PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. O. Utilização de resíduos agro- industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **J. Technol. Manag. Innov.**, Vol. 2, n. 1, 2007.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 177, p. 70-80, 2010.

ROSSETO, V.; MORAIS, M. M. **Sustentabilidade sócio-ambiental no Palmar de Coatepe, Quaraí/RS, Brasil.** In: I Congresso Internacional do Pampa, Santa Maria - RS, 2016.

SCHETTINO Jr., M. A **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH.** Dissertação de Mestrado. PPG-Física. UFES, Vitória-ES, 2004.

SOARES, K. P.; LONGHI, S. J.; WITECK NETO, L.; ASSIS, L. C. Palmeiras (Arecaceae) no Rio Grande do Sul, Brasil. **Rodriguesia**, Vol. 65, 1, p. 113-139, 2014.

ROSSETO, V.; ARIM, A. L.; ECHEVARRIA, E. R.; LIMA, D. R.; MORAES, M. M.; ALMEIDA, A. R. F.; RODRIGUES, L. M. **Investigação do Bagaço do Butiá Quaramana como Material Adsorvente Alternativo para o Tratamento de Efluentes.** In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), Guarujá - SP, 2014.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Rev. Ci. Hoje**, Vol. 20, n. 174, p. 61-64, 2001.

CAPÍTULO 17

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM NOVO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE METAIS PESADOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Gabriel André Tochetto

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

Danieli Brandler

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim - RS

Deisy Maria Memlak

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina – *Campus* Pinhalzinho – SC.

Francine Caldart

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

Gean Delise L. P. Vargas

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

Cleuzir da Luz

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina – *Campus* Pinhalzinho – SC.

Joceane Pigatto

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina – *Campus* Pinhalzinho – SC.

Adriana Dervanoski

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

RESUMO: Este estudo desenvolveu um novo adsorvente a partir de coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) para aplicação na adsorção de metais pesados, como Cobre, Cádmio, Zinco e Níquel em coluna de leito fixo. A caracterização foi realizada através de testes físicos e químicos, como o BET, BJH e MEV. Foram realizados ensaios de adsorção em três diferentes temperaturas (23, 33 e 43 °C), mostrando que o adsorvente possui afinidade pelos metais estudados e que a adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura. As isotermas revelaram ainda, que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Langmuir e a maior capacidade adsorptivas foi encontrada para o Ni²⁺, seguido do Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺. Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo revelaram que em 11 h o leito não conseguiu mais adsorver Zn²⁺, em 12 h, 16 h e 22 h ocorreu a saturação do Cd²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺, respectivamente. A dessorção com H₂SO₄ 0,1 M removeu em 40 min os íons metálicos do adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: separação; componentes tóxicos; coco de Jerivá

ABSTRACT: This study has developed a new adsorbent from the coconut of Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) for adsorption of heavy metals such as copper, cadmium, zinc and nickel in a fixed bed column. The characterization was performed through physical and chemical tests, such as BET, BJH and MEV. Adsorption tests were carried out at three different temperatures (23, 33 and 43 ° C), showing that the adsorbent has affinity for the studied metals and that the adsorption is favored by the increase in temperature. The isotherms also showed that the experimental data conformed to the Langmuir model and the highest adsorptive capacity was found for Ni²⁺, followed by Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺. The fixed bed adsorption tests revealed that in 11 h the bed was no longer able to adsorb Zn²⁺, at 12 h, 16 h and 22 h the saturation of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ occurred respectively. Desorption with 0.1 M H₂SO₄ removed the metal ions from the adsorbent in 40 min.

KEYWORDS: separation; toxic components; coconut from Jerivá

1 | INTRODUÇÃO

Os metais pesados são altamente tóxicos em baixas concentrações e podem se acumular nos organismos vivos, causando distúrbios e doenças. Com o avanço da industrialização e urbanização, a presença de íons de metais pesados nos cursos d'água tem aumentado nas últimas décadas. E a remoção dos íons de metais pesados é essencial devido aos seus impactos ambientais, de saúde pública e econômica (GLATSTEIN; FRANCISCA, 2015; KAMARI *et al.*, 2014; ABDELFATTAH *et al.*, 2016; PARK *et al.*, 2016; SHAKER; ALBISHRI, 2014; TAHA *et al.*, 2016; TEODORO *et al.*, 2017).

Dentre as tecnologias para remoção de componentes tóxicos, o processo adsorptivo vem ganhando espaço por ser mais efetivo no tratamento de efluentes provenientes de processos industriais pela alta eficiência e custo-benefício (HUBADILLAH *et al.*, 2017). Contudo, o carbono ativado, apesar de, ser amplamente utilizado como adsorvente, ainda é caro (CANSADO; BELO; MOURÃO, 2018). Assim o desenvolvimento de adsorventes a partir de materiais naturais e resíduos apresentam-se como alternativas para adsorção de metais (MALIK; DAHIYA; LATA, 2017). No presente estudo, o material de baixo custo, coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), tem sido usado para o desenvolvimento de carvão ativado. O Coco de Jerivá tem um baixo valor econômico e o processo adotado para ativação do carbono é simples e economicamente viável.

Este estudo faz uso de carvão ativado proveniente de coco de jerivá para a eficiente remoção de Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ do sistema aquoso. A fim de otimizar as condições de adsorção eficiente de metais ao carvão ativado de coco de jerivá, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos de processo de adsorção são estudados e diferentes modelos experimentais são analisados para entender a natureza e o comportamento da adsorção.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Efluentes e Resíduos da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS – *campus* Erechim e nos Laboratórios da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC Oeste – SC. Todos os experimentos foram realizados em duplicata utilizando-se de um limite de confiança de 95%.

O efluente sintético composto de íons metálicos foi preparado com água deionizada e a partir de seus respectivos sais $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica). O adsorvente utilizado foi o coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), sendo coletado na região Norte do Rio Grande do Sul – Brasil. Para a leitura da concentração dos metais remanescentes na solução seguiu-se a metodologia oficial do Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater (APHA, 2017), sendo utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica de fonte contínua de alta resolução, combinado com amostrador automático (marca AnalytikJena, modelo ContrAA 700), .

Após a colheita, o fruto foi secado em estufa a 110°C, moído, gaseificado e pirolisado a 500°C durante 2h e 30 min (tempo definido através de testes preliminares) e por fim passou por uma peneira de 60 mesh.

A fim de caracterizá-lo foram realizados ensaios de tamanho de partícula, testes de umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo. Os testes Brunauer, Emmett e Teller (BET), Barret, Joyner e Halenda (BJH) permitiram conhecer a área superficial, distribuição do tamanho e volume de poros. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para obter as micrografias da estrutura física do carbono. Também foram determinados os grupos funcionais da superfície pelo espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o ponto de carga zero (PCZ).

A capacidade de adsorção do adsorvente foi obtida pelas suas isotermas em reator batelada, com 100 mL adicionados em 9 Erlenmeyers contendo 0,2 g de adsorvente sob três temperaturas (23, 33 e 43 ± 1°C), sob agitação de 120 rpm. A concentração das soluções variou de 20 a 100 mg L⁻¹.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

As cinéticas de adsorção foram realizadas em coluna de leito fixo. Adotou-se uma massa de adsorvente aproximada de 8,1 g e uma vazão de 10 ml min⁻¹. Buscou-se uma concentração do efluente sintético de aproximadamente 25 mg L⁻¹ e o pH foi ajustado em 5,5.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do adsorvente

A Figura 1 apresenta o coco de Jerivá logo após a colheita na fase verde. Após testes preliminares de adsorção com várias granulometrias, foi escolhido o tamanho médio de 60 mesh para o adsorvente desenvolvido. Há um aumento da capacidade de adsorção conforme a diminuição da granulometria do adsorvente.



Figura 1 – Coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) na fase verde

Conforme a Tabela 1 percebe-se que, em base seca, o carvão possui baixa umidade e teor de cinzas e elevada presença de carbono fixo. A caracterização textural do adsorvente de coco de Jerivá através do método de BET evidenciou uma boa área superficial ($108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) podendo ser utilizado no processo de adsorção.

Teste	Resultado
Material volátil	26,47%
Umidade	1,17%
Teor de cinzas	13,53%
Carbono fixo	58,83%
Área superficial	$108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Volume de poro	$0,048 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Diâmetro médio dos poros	34,5 Å
Tamanho médio distribuído de poros	20 e 50 Å
Densidade real	1.530 kg m^{-3}

Tabela 1 – Caracterização do adsorvente de coco de Jerivá

Ainda a Tabela 1, apresenta os dados da adsorção BJH para saber a distribuição do tamanho de poros, que para este adsorvente a média ficou entre 20 e 50 Å. Segundo a IUPAC, os poros podem ser classificados como macroporos ($>500 \text{ Å}$), mesoporos (200 a 500 Å) e microporos ($<200 \text{ Å}$), portanto o adsorvente a base de coco de Jerivá

é microporoso.

Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 2) é possível conhecer a superfície do adsorvente e obter a densidade do mesmo. As micrografias da revelam que não há grandes poros, confirmando o resultado obtido pela adsorção de BJH.

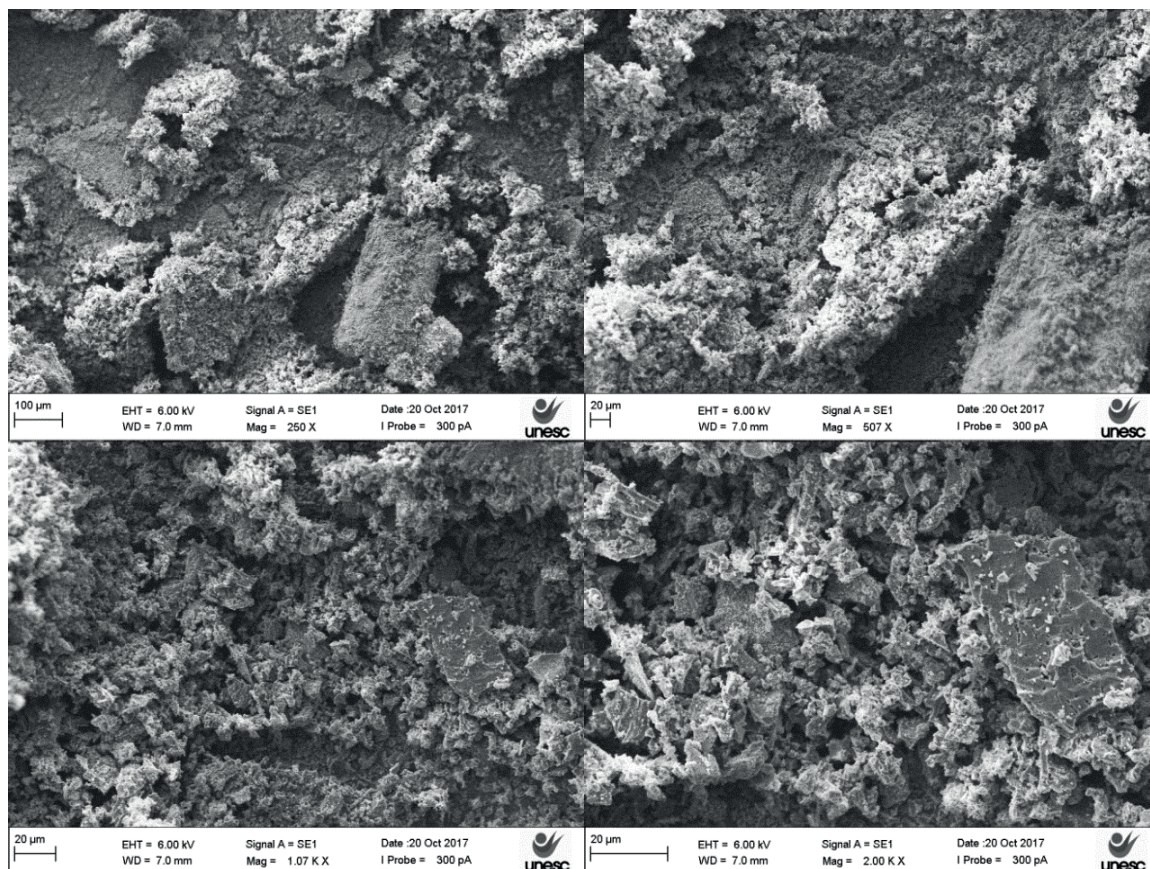


Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas ampliações de 250, 500, 1000 e 2000 vezes.

A partir da Figura 3 e da classificação de isotermas propostas por BET (RUTHVEN, 1984), fica evidente que a isoterma de N_2 do adsorvente possui curva característica do tipo II, com formação de múltiplas camadas em sistemas com sólidos não porosos. Já a Figura 4 apresenta a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de carvão, esta análise foi realizada, a fim de identificar possíveis grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente produzido.

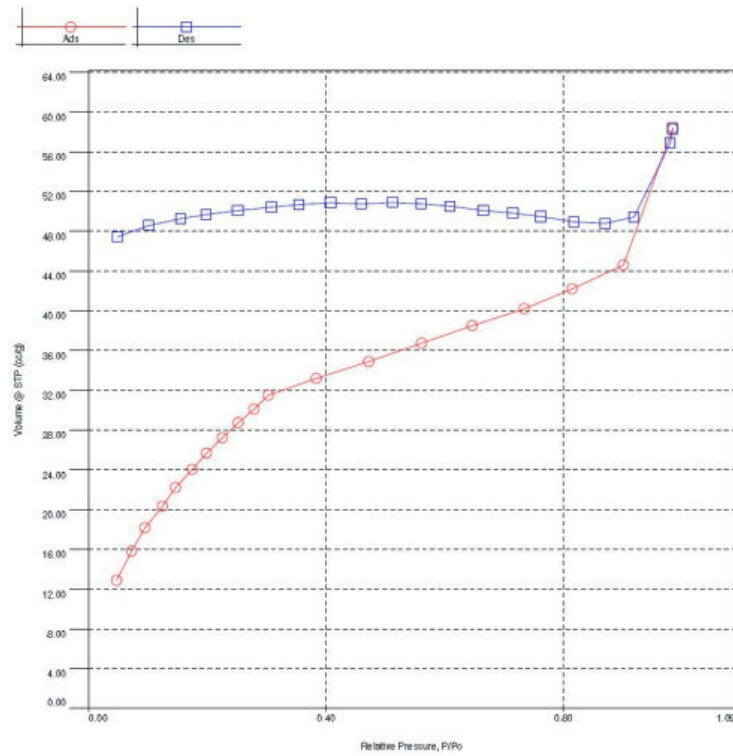


Figura 3 – Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ obtida pelo teste BET

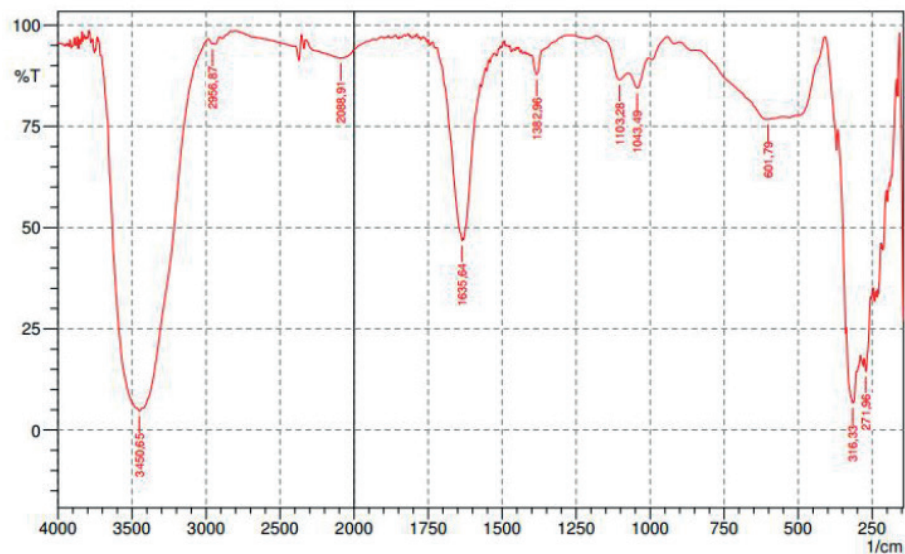


Figura 4 – Análise espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier do adsorvente

A análise de FTIR é uma importante ferramenta para conhecer os grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente. Uma vez que as moléculas vibram em determinados números de ondas, é possível correlacionar os picos com grupos funcionais. Na Figura 4 percebe-se 4 picos acentuados, como o de 3450 cm⁻¹ que indica a presença do grupamento amina e amida, o de 1635 cm⁻¹ que está relacionado com amidas, e o pico de 316 cm⁻¹ e 271 cm⁻¹ com brometos e iodetos.

A Figura 5 apresenta a análise do ponto de carga zero, está análise é de extrema relevância, uma vez que a adsorção é fortemente afetada pelo pH. As características

e a composição da superfície do adsorvente influenciam na intensidade desse efeito.

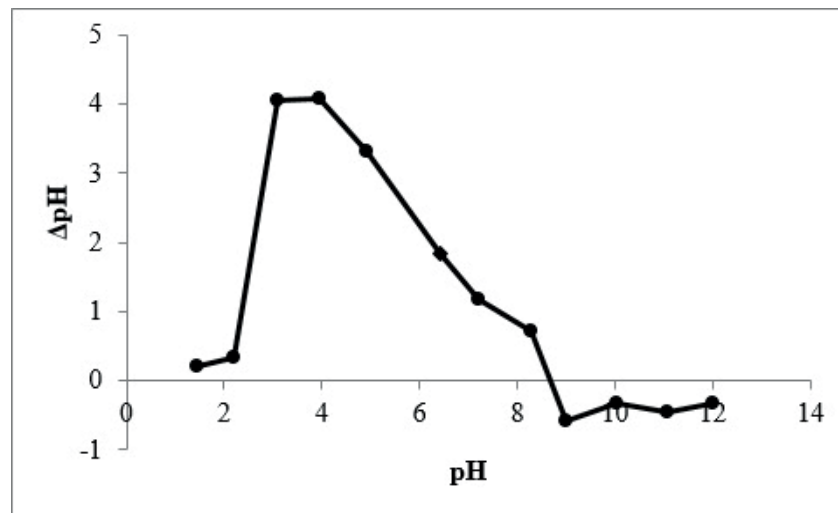


Figura 5 – Ponto de carga de zero do adsorvente produzido a partir do coco de Jerivá.

O ponto de carga zero foi encontrado através do gráfico do valor de pH inicial pela diferença do pH final e inicial, sendo que o valor onde a curva corta o eixo x é o pH_{PCZ} . Conforme a Figura 5 o PCZ do adsorvente de coco de Jerivá é 8,6. Para a adsorção de ânions, o pH ideal é abaixo deste valor e a carga superficial do material é positiva.

3.2 Isotermas de adsorção

O estudo de equilíbrio termodinâmico é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção. O tempo de contato do adsorvato com o adsorvente no reator orbital (30 min) foi definido após testes preliminares. Sabendo que este processo de separação, é fortemente influenciado pela temperatura, optou-se por trabalhar sob diferentes condições (23, 33 e 43 °C). A quantidade de íons metálicos removidos por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através da Equação 1.

Os resultados experimentais foram ajustados pelo *software STATISTIC 10.0*, através do método dos mínimos quadrados, seguindo os modelos de Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 3).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (2)$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

As isotermas foram construídas através dos resultados experimentais, com ajuste seguindo os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo encontrado o maior coeficiente de correlação para Langmuir. Observa-se pela Tabela 1, que o aumento da temperatura favoreceu a capacidade adsortiva, indicando que o adsorbato é quimissorvido.

	T (°C)	Langmuir			Freundlich		
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	b_L (L.g ⁻¹)	R ²	n_F	k_F	R ²
Cu ²⁺	23	16,01	0,85	0,89	12,12	11,32	0,87
	33	22,76	0,38	0,87	4,66	9,55	0,84
	43	25,08	0,30	0,90	0,22	10,27	0,85
Ni ²⁺	23	5,55	0,07	0,99	4,15	1,63	0,99
	33	29,07	0,04	0,87	2,12	3,15	0,61
	43	36,99	0,11	0,81	2,39	7,18	0,75
Cd ²⁺	23	16,38	0,34	0,98	4,52	6,69	0,96
	33	16,23	0,87	0,87	7,92	9,91	0,88
	43	16,50	16,52	0,90	14,65	13,12	0,91
Zn ²⁺	23	7,71	0,57	0,97	7,33	4,60	0,87
	33	8,01	14,40	0,74	0,000003	7,90	0,74
	43	9,71	0,98	0,90	18,38	7,60	0,72

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais

Na Figura 6 pode-se observar o comportamento das isotermas, ou seja, o ajuste aos pontos experimentais.

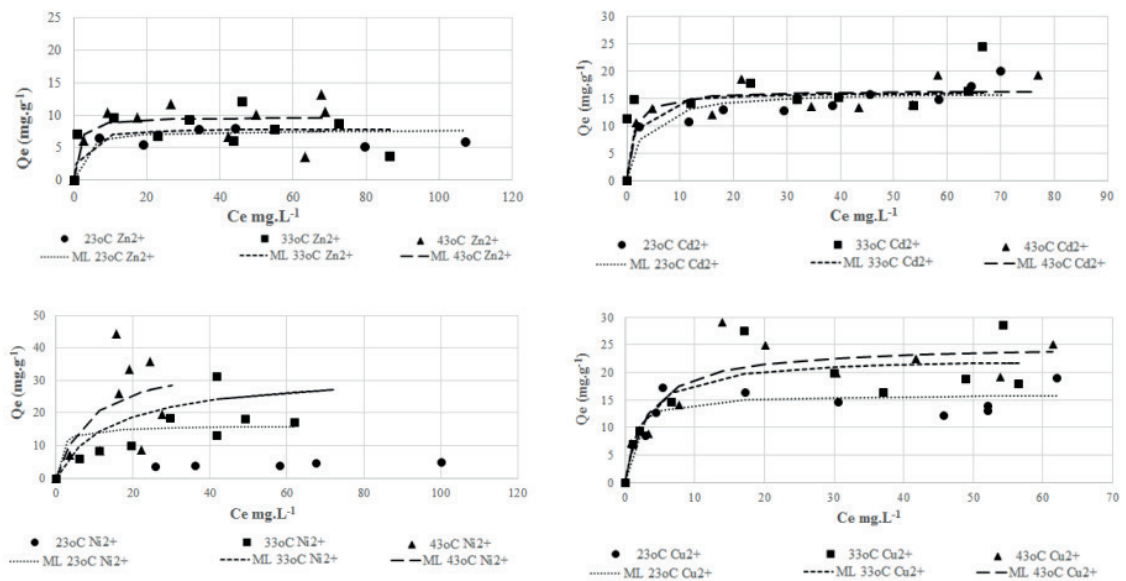


Figura 6 – Isotermas de adsorção para o (a) Zinco, (b) Cádmiio, (c) Níquel e (d) Cobre.

3.3 Coluna de leito fixo

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas de ruptura dos metais, sendo importantes para avaliar o comportamento e a eficiência da coluna de leito fixo. Os resultados são descritos em termos da concentração *versus* tempo. As curvas ainda permitem analisar em quanto tempo ocorre à saturação do adsorvente.

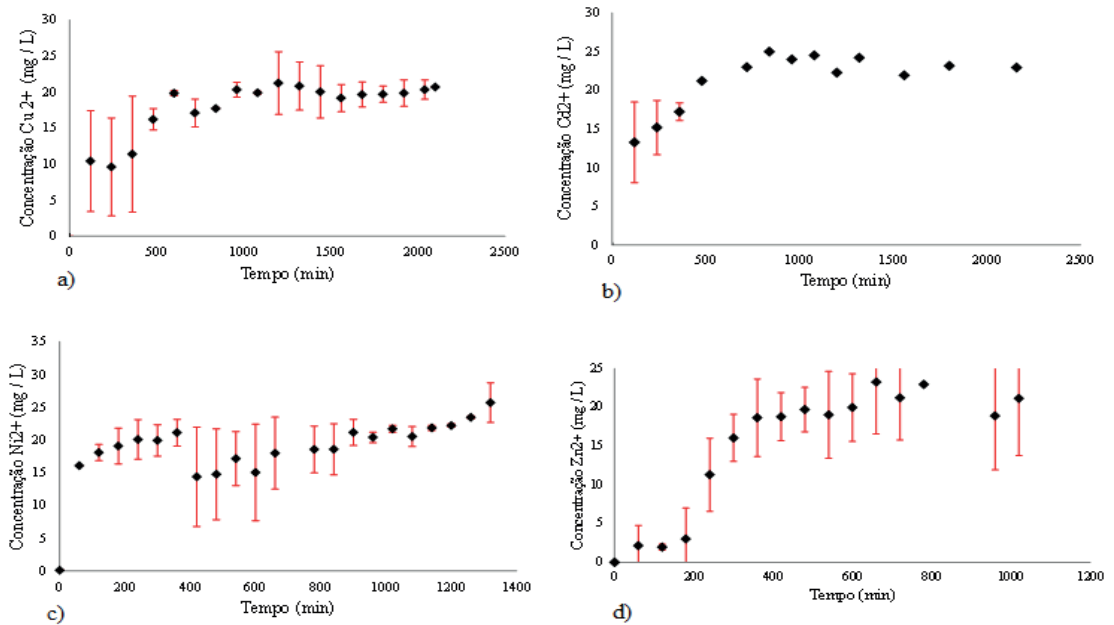


Figura 7 – Curva de ruptura para a) Cu²⁺, b) Cd²⁺, c) Ni²⁺, d) Zn²⁺ considerando o desvio padrão.

Observa-se pela Figura 7, que em 11 h o leito não conseguiu mais adsorver Zn²⁺, em 12 h, 16 h e 22 h ocorreu à saturação do Cd²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ respectivamente.

As cinéticas de adsorção multicomponentes são apresentadas na Figura 8. A cinética de adsorção multicomponente é fundamental para entender o comportamento da adsorção quando da presença dos quatro íons metálicos em solução.

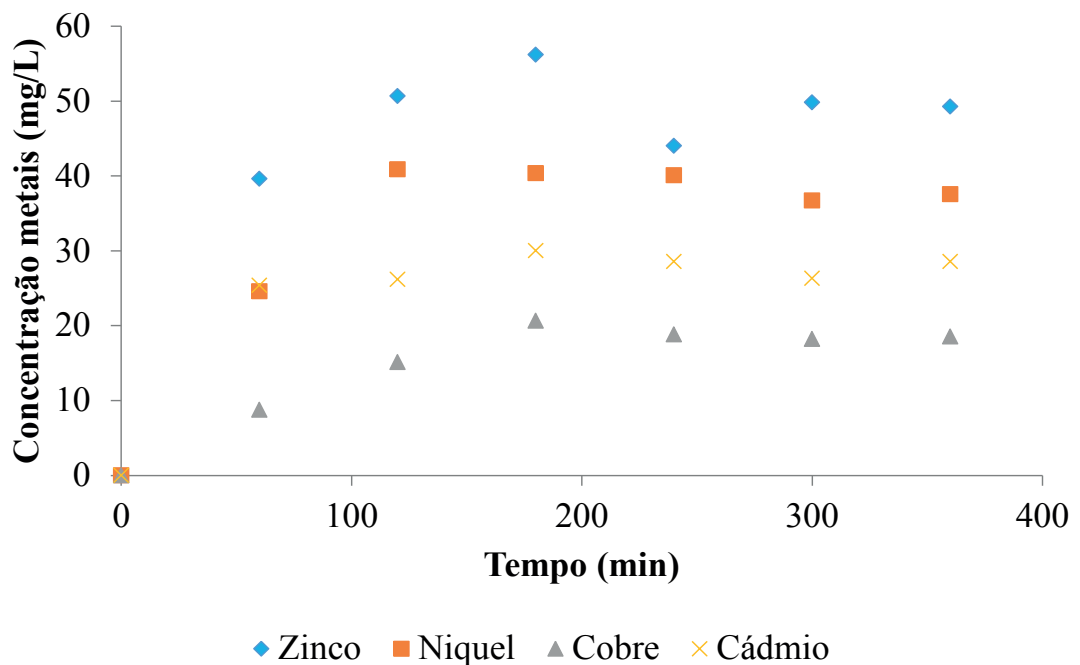


Figura 8 – Cinética de adsorção multicomponente.

A saturação do adsorvente ocorreu de forma mais rápida na coluna de leito fixo, quando comparado às curvas de ruptura da adsorção monocomponente, devido a ocupação dos sítios ativos pelos contaminantes.

Após testes preliminares com diferentes dessorventes variando suas concentrações, o ácido sulfúrico 0,1 M apresentou bons resultados e removendo o adsorbato em pouco tempo (Figura 9).

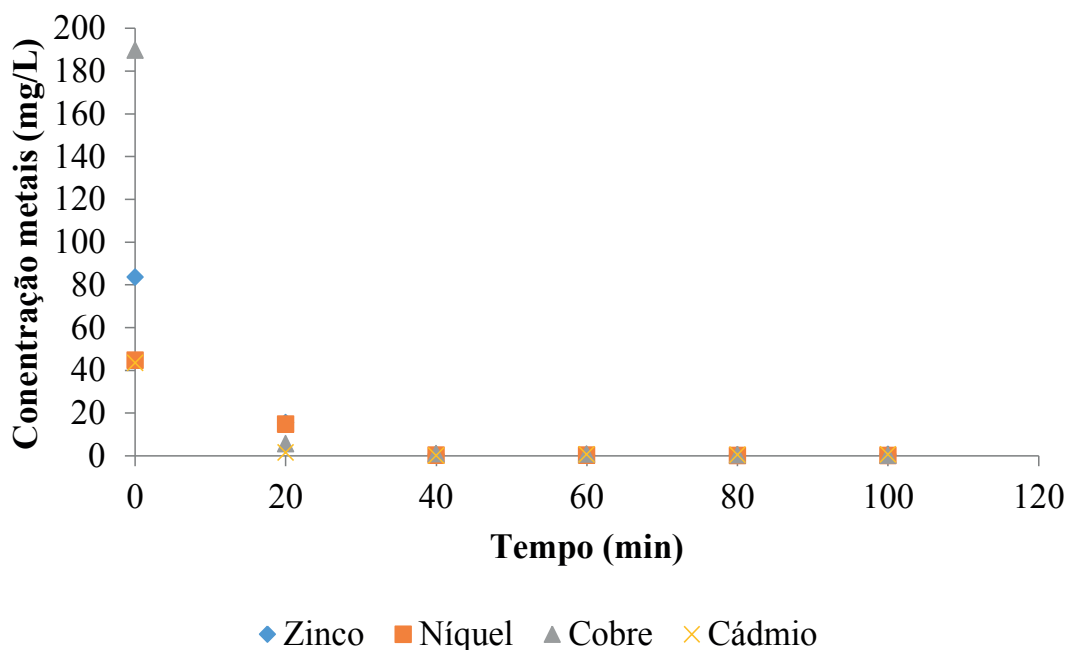


Figura 9 – Cinética de desorção multicomponente.

A desorção é importante a fim de saber se o adsorvente pode ser aplicado em vários ciclos de adsorção, ou seja, se o carbono consegue, após ter adsorvido os íons metálicos, liberá-los com a utilização de um dessorvente.

No caso acima, é possível verificar que em 40 min o carvão a base de coco de Jerivá libera os quatro íons metálicos, podendo já ser novamente utilizado para um novo ciclo. Observa-se, também, que o Cobre foi o íon mais adsorvido ($189,8 \text{ mg L}^{-1}$), seguido do Zinco ($83,5 \text{ mg L}^{-1}$), Níquel ($44,8 \text{ mg L}^{-1}$) e Cádmio ($43,6 \text{ mg L}^{-1}$).

4 | CONCLUSÃO

O coco de Jerivá pode ser uma alternativa viável para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados utilizando coluna de leito fixo, uma vez que o adsorvente apresenta boa capacidade adsortiva e é de baixo custo.

5 | AUTORIZAÇÕES

Ao submeter o trabalho, os autores tornam-se responsáveis por todo o conteúdo da obra.

REFERÊNCIAS

- ABDELFATTAH, I., ISMAIL, A. A., SAYED, F. AL, ALMEDOLAB, A., & ABOELGHAIT, K. M. **Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent.** *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 6, p. 176–183, 2016.
- APHA. **Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater** 23rd ed. Washington, DC: American Public Health Association Water Works Asso, 2017.
- CANSADO, I. P. DA P.; BELO, C. R.; MOURÃO, P. A. M. **Valorisation of Tectona Grandis tree sawdust through the production of high activated carbon for environment applications.** *Bioresource Technology*, v. 249, p. 328–333, 2018.
- GLATSTEIN, D. A.; FRANCISCA, F. M. **Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite.** *Applied Clay Science*, v. 118, p. 61–67, 2015.
- HUBADILLAH, S. K. et al. **A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal.** *Ceramics International*, v. 43, n. 5, p. 4716–4720, 2017.
- KAMARI, A., NAJIAH, S., YUSOFF, M., ABDULLAH, F., & PRANATA, W. **Biosorptive removal of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue : Adsorption and characterisation studies.** *Biochemical Pharmacology*, v. 2, n. 4, p. 1912–1919, 2014.
- MALIK, R.; DAHIYA, S.; LATA, S. **An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: A novel approach to mechanism.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 98, p. 139–149, 2017.
- PARK, J. H., OK, Y. S., KIM, S. H., CHO, J. S., HEO, J. S., DELAUNE, R. D., & SEO, D. C. **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions.** *Chemosphere*, v. 142, p. 77–83, 2016.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SHAKER, M. A.; ALBISHRI, H. M. **Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid.** *Chemosphere*, v. 111, p. 587–595, 2014.
- TAHA, A. A., SHREADAH, M. A., AHMED, A. M., & HEIBA, H. F. **Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 1166–1180, 2016.
- TEODORO, F. S., ADARME, O. F. H., GIL, L. F., & GURGEL, L. V. A. **Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part II: Removal of Co²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from bicomponent spiked aqueous solution.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 487, p. 266–280, 2017.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO COMPLEXO OXALATO DE NIÓBIO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL SOB VIA METÁLICA

Rayane Ricardo da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia de Materiais, Natal
– Rio Grande do Norte.

Carlson Pereira de Souza

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal –
Rio Grande do Norte.

Tiago Fernandes Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal –
Rio Grande do Norte.

Maria Veronilda Macedo Souto

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia de Materiais, Natal
– Rio Grande do Norte.

Angelinne Costa Alexandrino

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal –
Rio Grande do Norte.

RESUMO: Novas tecnologias estão se preocupando e dando importância para um mundo ecologicamente sustentável. O biodiesel vem sendo o principal alvo para a utilização na substituição do diesel para diminuir a emissão de poluentes. Este trabalho tem por objetivo sintetizar o biodiesel por reação de esterificação utilizando o complexo oxalato de nióbio como catalisador e avaliar seu desempenho para a conversão do ácido na produção do biodiesel.

Utilizou-se o ácido oleico e o metanol com razão molar de 1:3 com 1 % da massa do catalisador em relação a massa do ácido durante 2 horas a uma temperatura de 60 °C sob agitação de 450 rpm. Após a separação das fases foram feitas as análises no biodiesel e a avaliação da atividade catalítica, obtendo-se um resultado de 5% de conversão na reação ocorrida através de uma titulação ácido-base.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, complexo oxalato de nióbio, ácido oléico, titulação.

ABSTRACT: New technologies are worrying and giving importance to an ecologically sustainable world. Biodiesel has been the main target for use in replacing diesel to reduce the emission of pollutants. This work aims to synthesize biodiesel by esterification reaction using the niobium oxalate complex as a catalyst and to evaluate its performance for the conversion of the acid to biodiesel production. The oleic acid and methanol with 1: 3 molar ratio were mixed with 1% of the mass of the catalyst relative to the mass of the acid for 2 hours at a temperature of 60 ° C under agitation of 450 rpm. After separation of the phases, the analyzes were carried out in biodiesel and the evaluation of the catalytic activity, obtaining a result of 5% conversion in the reaction occurred through an acid-base titration.

KEYWORDS: biodiesel, niobium oxalate

complex, oleic acid, titration.

1 | INTRODUÇÃO

Diante do crescimento industrial e populacional há também o crescimento pela demanda energética. Existe uma preocupação mundial em relação à utilização de derivados do petróleo, combustível não renovável, visto que são as maiores fontes causadoras de poluição no planeta, pois promovem mudanças climáticas graves, além de ser fator direto de crises econômicas e sociais em vários países. Com isso, há hoje em dia, além de uma busca, há uma necessidade também mundial de produção de energia menos poluente para substituir gradativamente a energia derivada do petróleo [RESENDE,2015].

Segundo Ma e Hanna [1999], o biodiesel é simplesmente definido como um combustível alternativo ao diesel, produzido de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Apresentam como possibilidades de biodiesel o uso in-natura de óleos e gorduras, ou em mistura com o diesel, ou utilizado após tratamento térmico, ou finalmente após o processo químico de transesterificação, tornando-se alquil ésteres.

O biodiesel pode ser produzido por diversos métodos entre eles temos a transesterificação e a esterificação. Em ambos podem ser usados tanto catalisadores heterogêneos quanto homogêneos, sendo que estes últimos são mais utilizados na indústria de biodiesel, além disso, nestes métodos de produção usualmente é empregado aquecimento convencional [SINGH, 2008].

A transesterificação é o processo de produção de biodiesel mais difundido no mundo, segundo Soriano [2009]. Também conhecido como alcoólise, consiste na reação entre os triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador resultando na formação de monoésteres alquílicos e como subproduto a glicerina [KNOTHE, 2008].

A esterificação é uma reação muito empregada em processos industriais. Os ésteres produzidos são usados com frequência como solventes, plastificantes, aromatizantes, perfumes e como precursores para uma série de produtos farmacêuticos, agroquímicos entre outros compostos [CARMO, 2008]. Atualmente este processo químico vem ganhando muita atenção no que diz respeito à produção de biodiesel. O processo de esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico e um álcool na presença de um catalisador produzindo assim como na transesterificação, ésteres alquílicos, segundo Marchetti [2008] e Knothe [2008].

Já nos processos de transesterificação e esterificação, é necessário o uso de catalisadores que são espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo da reação, além, também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho [ASAKUMA et al., 2009].

De acordo com Meher [2006], dentre os catalisadores utilizados para a produção de biodiesel via reação de transesterificação de triglicerídeos ou via esterificação de ácidos graxos podemos classifica-los como alcalinos, ácidos e enzimáticos. Estes catalisadores permitem que as reações ocorram em condições operacionais mais brandas e com taxas cinéticas muito mais rápidas do que na catálise ácida na mesma concentração.

A utilização de catalisadores heterogêneos tem vantagem técnica e ambiental em relação à catálise homogênea, como a facilitação da produção de alquil-ésteres, favorecimento da reutilização do catalisador sólido utilizado e da purificação da glicerina, além de minimizar a geração de efluentes. Muitos tipos sólidos têm sido propostos como potenciais catalisadores para a produção de biodiesel. O desempenho de tais catalisadores está diretamente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais [CORDEIRO, 2011].

O presente trabalho tem por objetivo a produção de biodiesel por esterificação metálica a partir do complexo oxalato de nióbio utilizado como catalisador e avaliar sua atividade para a conversão do ácido em biodiesel.

2 | METODOLOGIA

No procedimento experimental foram utilizados os seguintes reagentes para a produção de biodiesel: metanol (99,8%), álcool etílico ABS, (99,5%) e o complexo oxalato de nióbio, $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.1 Produção do catalisador

A síntese do precursor de nióbio foi seguida as seguintes etapas propostas por Medeiros [2002]:

1- Inicialmente o pentóxido de nióbio comercial (Nb_2O_5) é fundido na presença de bissulfato de potássio (KHSO_4) na proporção mássica de 1:7 em um cadinho de platina, por aquecimento num bico de Bunsen durante certo tempo até que o material se apresente no estado líquido. Logo após o material é transportado para um recipiente de porcelana para resfriamento e cristalização. O produto da fusão é pulverizado com auxílio de um almofariz e pistilo, até se obter um pó homogêneo.

2- O produto da fusão é dissolvido em água destilada e submetida a aquecimento de aproximadamente 85 °C, por um período de 1 hora. Em seguida a solução é mantida em repouso em água por mais 12 horas para uma melhor aglomeração das partículas de modo a obter o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Por processo de filtragem a vácuo esse material é então lavado repetidamente com água quente, com o objetivo de eliminar os íons potássio e sulfato remanescentes do processo de fusão.

3- Após esta etapa o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em uma solução equimolar de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e oxalato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), na proporção molar de 1:3 de íons de nióbio para íons oxálico se aquecida a uma temperatura de 65°C.

O precipitado obtido é posteriormente seco em estufa a 100°C, obtendo assim um complexo intermediário de cor branca, denominado tris-oxalato-oxinibato de amônio hidratado $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O})$.

2.2 Reação de esterificação metílica

A reação ocorreu-se durante 2 horas sob agitação com a temperatura de 60 °C com razão molar de 1:3, utilizando 1% de catalisador sob agitação de 450 rpm. Logo após a reação, o catalisador foi separado através da centrifugação de 2500 rpm durante 5 minutos. Em seguida, colocou-se no funil de separação e fez-se uma lavagem com água destilada para eliminar o excesso de álcool e separar os produtos finais.

2.3 Método para determinação do índice de acidez das amostras

De acordo com Esteves [1995], pode-se utilizar a Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídios, para medir o índice de acidez através de uma titulação ácido-base, tendo como titulante uma solução de NaOH (0,25N). Adiciona-se a uma massa conhecida da amostra, 3 gotas de NaOH (0,1N), 25 ml de álcool etílico e 1 ml de solução de fenolftaleína. O ponto de viragem é observado quando a solução fica com uma leve coloração de rosa.

Para calcular o índice de acidez, IA, utiliza a equação 1, onde N é a normalidade da solução padrão de hidróxido de sódio (0,25 N), V_{NaOH} é o volume consumido da solução padrão de hidróxido de sódio em mililitros, M é a massa molar do ácido graxo e m_{massa} é o peso da amostra sob análise em gramas.

$$IA(\%) = \frac{N \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot MM}{10 \cdot m_{\text{massa}}} * 100 \quad [1]$$

A conversão da reação pode ser estimada calculando o índice de acidez do ácido graxo (IA_B) e do índice de acidez da amostra (IA_A) de acordo com a equação 2:

$$\eta(\%) = \frac{IA_B - IA_A}{IA_B} * 100 \quad [2]$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do catalisador

O difratograma de raios-x das nanopartículas do complexo oxalato de nióbio pode ser observado na Figura 1 abaixo:

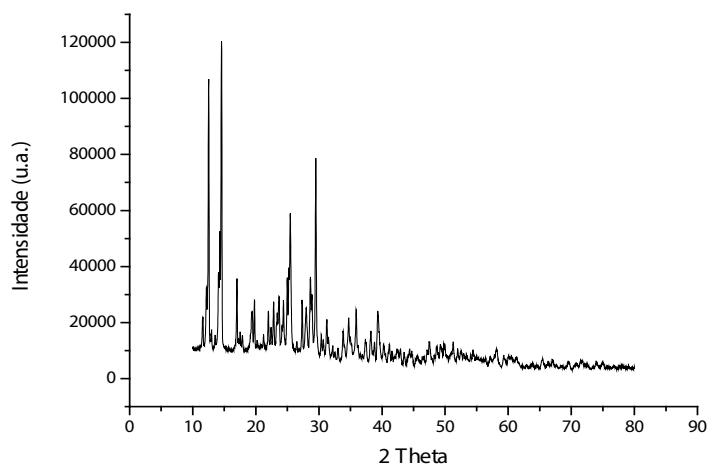


Figura 1 – Difratoograma do complexo oxalato de nióbio.

A análise de difração de raios-x foi realizada com o intuito de identificar a composição de fases do material sintetizado. A cristalinidade do material analisado foi constatada de caráter não linear a partir da linha de base do difratograma. De acordo com Medeiros [2006], a fase do complexo oxalato de nióbio foi obtida e através de uma análise comparativa com cartas padrões, constatou-se a presença dos picos principais ilustrados segundo os estudos de Su [2009].

A Figura 2 apresenta a imagem do material, complexo oxalato de nióbio, analisado por microscopia eletrônica de varredura.

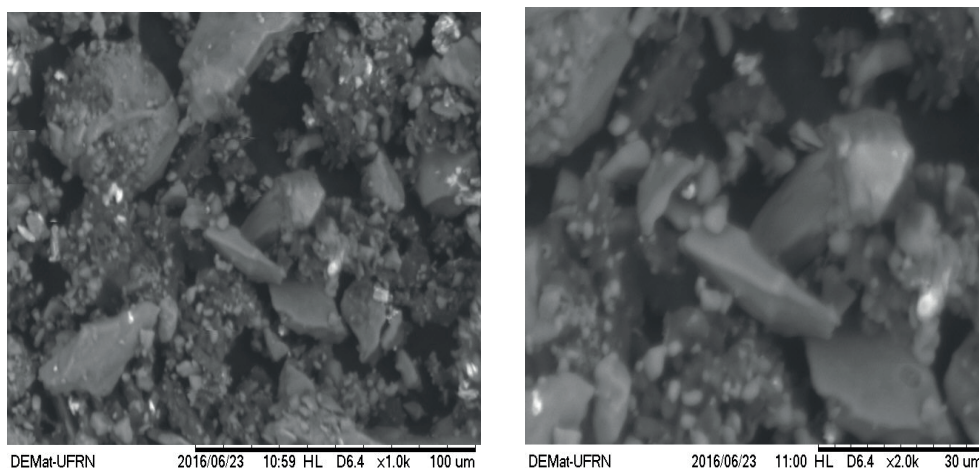


Figura 2 – MEV do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 1000x e 2000x, respectivamente.

Foi possível observar a morfologia do material com aspecto de partículas aglomeradas irregulares formado com pequenos e grandes cristalitos e não se apresentam de maneira uniforme com tamanhos menores que $20 \mu\text{m}$.

A Figura 3 mostra o FTIR com as bandas relacionadas ao complexo oxalato de nióbio.

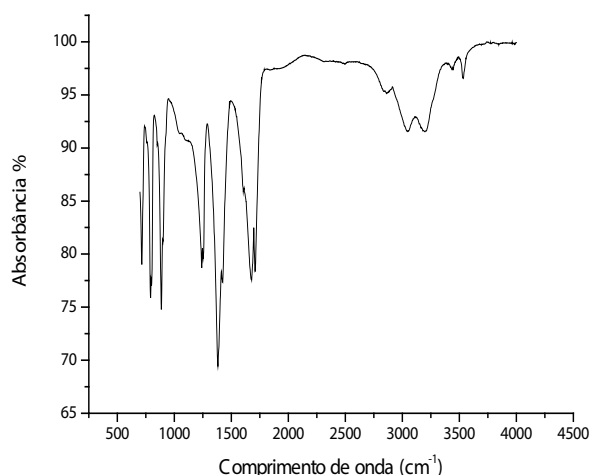


Figura 3 – Conjunto de espectros de infravermelho do $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O})$.

A banda na região de 3539 ocorre devido a presença da amônia na molécula. Na região de 3442 cm^{-1} e 3212 cm^{-1} , as bandas estão relacionadas com a água de cristalização. As bandas entre 1714 cm^{-1} a 1241 cm^{-1} referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao nióbio como também na região de 793 cm^{-1} e 538 cm^{-1} . Observa-se também, as bandas na região de 889 cm^{-1} e 479 cm^{-1} devido à ligação $\text{Nb}=\text{O}$ e a ligação nióbio ao oxalato ($\text{Nb}-\text{O}$) respectivamente, estes resultados estão de acordo com a literatura, Kergoat & Guerchais, [1975], Marta; Zaharescu; Macarovici, [1983], Marta, Zaharescu; Macarovici, [1979] e Brnicevic & Djirdjevic, [1973].

3.2 Análise do biodiesel

A Figura 4 mostra os espectros de infravermelho obtidos a partir do biodiesel entre a faixa de 4500 a 500 cm^{-1} .

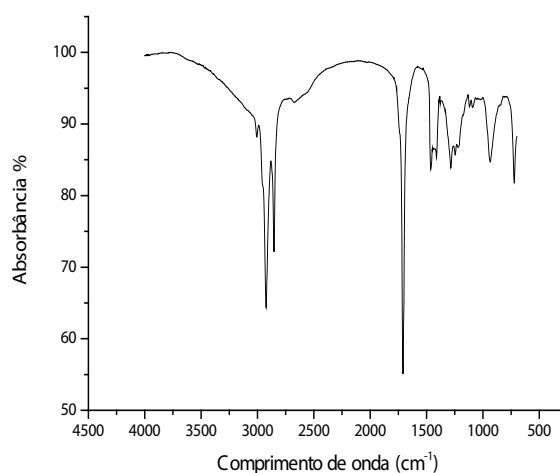


Figura 4 – Conjunto de espectros de infravermelho de biodiesel metílico.

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR) permite identificar os principais grupos orgânicos. Em uma das principais bandas como a de 1750 cm^{-1} se refere ao estiramento da carbonila do éster e essa presença confirma a formação de biodiesel. Como também essa banda indica a principal diferença entre o óleo diesel e biodiesel, segundo a literatura de Ruschel et al. [2014].

Podemos observar o valor de conversão da reação de esterificação de ácido oléico com metanol na razão molar de 1:3 utilizando uma concentração de 1 % do complexo de oxalato de nióbio em relação à massa do ácido oléico, e uma temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um tempo de 120 minutos foi considerada pouco significativa para o esperado. A partir da titulação ácido-base foram feitos os cálculos do índice de acidez e podemos avaliar que a conversão obtida do ácido oléico em biodiesel foi de 5%.

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho foi produzido biodiesel metílico utilizando o complexo oxalato de nióbio como catalisador e pode-se avaliar que sua atividade catalítica não resultou em um bom rendimento, sendo este de apenas 5%. Os possíveis fatores que motivaram essa pouca conversão devem ser devido a razão molar ácido/álcool, temperatura e quantidade de catalisador. Uma vez que o sistema onde foi feita a reação deve ser otimizado dando atenção para volatilidade do álcool durante a reação.

REFERÊNCIAS

ASAKUMA, Y. ET AL. *Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel*. Fuel, v. 88, p. 786-791, 2009.

CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G.N. R. *Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41*. Fuel, v. 88, p. 461-468, 2008.

CORDEIRO, C. S. et. al, *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)*, Química Nova, v. 34, p. 477-486, 2011.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B. *Metodologia padrão alemã: para análise de gorduras e outros lipídios*. Campinas: Einheitsmethoden, 1995.

KNOTHE, G, *“Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties*. Energy & Fuels, v. 22, p. 1358-1364, 2008.

MA, F; HANNA, M. A, *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, v. 70, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. *Esterification of Free Fatty Acids Using Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides*. Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 892-895, 2008.

MARTA, L., ZAHARESCU, M. AND MACAROVICI, C.G., *Thermal and Structural Investigation of Some Oxalates-Niobium Complexes 3. Strontium Tris(oxalate)oxoniobate*. J. Thermal Analysis, v. 26, p. 87 (1983).

Marta, L., Zaharescu, M. and Macarovici, C.G., ***Thermal and Structural Investigation of Some Oxalate-niobium Complexes, Potassium Tris(oxalate)oxoniobate***. Revue Roumaine de Chimie, v. 24, p.1115 (1979).MEDEIROS, F. F. P., SILVA, A. G. P., SOUZA, C. P., ***Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal***. Power Technology, v. 126, p. 155-160, 2002.

MEDEIROS, F.F.P., et. al. ***The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate***. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 23, p. 531-538, 2006.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N., ***Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel***. Bioresource Technology. v. 97, p. 1392–1397, 2006.

Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>Acesso em 03 de jun. 2016.

RESENDE, I. T. F. de, ***produção de biodiesel em planta de baixo custo utilizando óleo de gordura residual e aquecimento térmico solar***. 2015, 107 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Aracaju-SE.

RUSCHEL, C. F. L.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. ***Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel***. Química Nova, v. 37, p. 810-815, 2014.

SINGH, P. ***International Journal of Emerging trends in Engineering and Development***, v. 5, p. 239-248, 2013.

SORIANO, N. U. Jr.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S., ***Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification***. Fuel, v. 88, p. 560-565, 2009.

SU, T. T., ZHAI, Y. C., JIANG, H., GONG, H., ***Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate***, J. Therm Anal Calorim, v. 98,p.449-455,2009.

ANÁLISE DA COMPATIBILIDADE ENTRE RESÍDUO OLEOSO DA INDÚSTRIA DE E & P DE PETRÓLEO E CIMENTO PORTLAND PARA UTILIZAÇÃO EM CONCRETO

Yane Coutinho Lira

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Fernanda Cavalcanti Ferreira

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Romildo Alves Berenguer

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Rodrigo Mendes Patrício Chagas

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Civil
Campina Grande – Paraíba

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Civil
Campina Grande – Paraíba

Milton Bezerra das Chagas Filho

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Civil
Campina Grande – Paraíba

resíduos que tem sido objeto de pesquisas devido ao seu difícil descarte é o proveniente da Exploração e Produção (E&P) de petróleo, pois contêm metais pesados, óleos e graxas, sendo prejudicial ao meio ambiente. O setor de construção civil, como grande consumidor de materiais, tem sido foco nas pesquisas para a utilização do resíduo oleoso como matéria prima. Um dos possíveis usos para este material é sua inserção no concreto, substituindo uma determinada porcentagem de aglomerante e proporcionando, assim, economia no consumo de cimento e redução do impacto ambiental. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo determinar a compatibilidade entre o resíduo oleoso e o cimento Portland através de caracterização física e química, como um primeiro passo para a verificação da viabilidade técnica deste processo. Foram realizados ensaios de massa específica para o resíduo e finura e massa específica para o cimento, além da caracterização química dos compostos. A partir dos resultados, observou-se que ambos os materiais possuem como componentes principais os mesmos óxidos. Desta forma, foi possível concluir que o resíduo oleoso e o cimento são compatíveis, indicando que há possibilidade de seu uso na produção de concreto. Contudo, o teor de resíduo oleoso utilizado deve ser limitado, uma vez que o resíduo possui baixa quantidade de óxido de

RESUMO: Determinados processos industriais geram subprodutos indesejáveis que acabam demandando novos investimentos financeiros e tecnológicos para evitar acúmulo e conseqüente disposição na natureza. Um dos

cálcio, que influi diretamente nas características mecânicas do concreto produzido.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo Oleoso, Cimento Portland, Concreto.

ABSTRACT: Some industrial processes generate undesirable by-products, what demands new financial and technological investments in order to avoid accumulation and subsequent discharge in nature. One of the residues that has been object of several researches due to its difficult disposal is the residue from the Petroleum Exploration and Production (E&P), once it contains heavy metals, oils and greases, therefore being harmful to the environment. The construction sector, as a major materials consumer, has been focus in the researches to the use of oily residue as raw material. One of the possible uses for this material is its insertion in the concrete, replacing a percentage of binder and providing savings in the consumption of cement and reduction in the environmental impact. Thus, the present study aimed to determine the compatibility between oily residue and Portland cement using physical and chemical characterization as a first step to verify the technical viability of this process. Fineness and density tests were performed in the cement and density test to the oily residue, and both were subjected to chemical characterization. The results showed that both materials have as main components the same oxides. Therefore, it was possible to conclude that the oily residue and cement are compatible, indicating that it is possible to use it in the production of concrete. However, the oily residue content must be limited, once that the oily residue has in its composition low quantity of calcium oxide, which influences directly in the mechanical characteristics of the concrete produced.

KEYWORDS: Oily Residue, Portland Cement, Concrete.

1 | INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial em larga escala geralmente está atrelado à geração de resíduos, que levam à problemática do seu descarte. Este processo é verificado, por exemplo, durante a perfuração de poços de petróleo, que tende a gerar resíduos de composição química variada misturados com fluidos de perfuração. Assim, para assegurar o desenvolvimento sustentável desta indústria, é necessário criar métodos ambientalmente adequados para a destinação dos resíduos gerados.

1.1 Resíduo de perfuração

Um dos resíduos que tem sido foco de pesquisas devido ao seu difícil descarte é o resíduo proveniente da Exploração e Produção (E&P) de petróleo. Na perfuração de poços, a broca lança um fluido, chamado fluido de perfuração, que promove resfriamento e lubrificação. Este líquido circula pelo poço e retorna à superfície carregando fragmentos da rocha triturada (PIRES, 2009). O resíduo final do processo, chamado cascalho de perfuração, aqui tratado como *resíduo oleoso*, é constituído por fragmentos de rocha impregnados por fluido de perfuração, e contêm metais pesados, alta salinidade, óleos e graxas além de elementos que causam alcalinidade (LUCENA

et al., 2012), o que torna sua destinação adequada fundamental. A Figura 1 mostra uma sonda de perfuração rotativa, método mais empregado para a exploração de petróleo, em atividade na Bahia (PIRES, 2009).



Figura 1. Sonda 108 da Petrobras em operação no Recôncavo Baiano (PIRES, 2009).

As empresas de extração de petróleo veem no resíduo oleoso uma fonte de preocupação constante quanto a sua destinação final, uma vez que, quase sempre, não existem aterros próximos aos locais de exploração. Tal fato acarreta mais custos, tendo em vista as distâncias envolvidas no transporte desse material para aterros disponíveis ou outros tipos de tratamento (ARIDE, 2003). O resíduo fica disposto temporariamente em diques nas proximidades dos campos de petróleo, muitas vezes sem a impermeabilização da base e um sistema de cobertura adequado, como exposto na Figura 2 (PIRES, 2009), o que pode causar contaminação ambiental. Os tratamentos existentes para este resíduo são caros e não há consenso sobre qual o melhor em termos econômicos e ambientais (LUCENA et al., 2012). Além disso, há uma tendência de reduzir este tipo de destinação final em um esforço de converter o resíduo em matéria prima (ARIDE, 2003).



Figura 2. Cascalho de perfuração estocado após processo de perfuração do poço MG – 112, Campo de Miranga, Pojuca – BA (PIRES, 2009).

O setor de construção civil, como grande consumidor de materiais, tem sido foco nas pesquisas para a utilização do resíduo oleoso como matéria prima. Pires (2009) sugere a pavimentação como uma alternativa ao reaproveitamento deste material. Silva, Santos e Lucena (2010) estudaram misturas com o resíduo para utilização em base e sub-base. Neste trabalho, sugere-se a utilização do resíduo oleoso substituindo porcentagens determinadas de cimento na produção de concreto. De acordo com Fialho (2012), para um melhor aproveitamento é necessário um estudo particular com os cascalhos da região. Para isso, foram realizados ensaios de caracterização física e química do cimento e resíduo oleoso, objetivando avaliar sua compatibilidade.

1.2 Caracterização física

O processo de caracterização de um componente é essencial para a determinação de quais propriedades intrínsecas físicas e químicas influenciam nas propriedades mecânicas desejadas pela construção civil.

Em relação ao cimento, podem ser desenvolvidas análises quanto a sua finura e quanto a sua massa específica.

O aumento da finura melhora a resistência, particularmente as resistências nas primeiras idades, diminui a exsudação e outros tipos de segregação, aumenta a impermeabilidade, a trabalhabilidade e a coesão dos concretos e diminui a expansão em autoclave (BAUER, 2011), de modo que é importante sua determinação para avaliar concretos que venham a ser produzidos e inferir sua influência a partir dos resultados obtidos nos ensaios.

A massa específica é uma medida da massa por unidade de volume e é necessária sua medição pois influencia no preço e peso final do concreto; também deve ser compatível com a dos demais componentes secos do concreto (agregados) para evitar a segregação quando na condição plástica. Desta forma, havendo variação da massa específica de um cimento, haverá variação nas suas propriedades. Para os cimentos brasileiros, está compreendida no intervalo de 2,90 g/cm³ a 3,20 g/cm³.

Page et al. (2003) afirmam que a massa específica obtida para cascalho de perfuração varia entre 1,30 g/cm³ e 2,70 g/cm³, mas normalmente é de 2,40 g/cm³, portanto 17,2% menor do que o valor mínimo considerado para os cimentos brasileiros.

1.3 Caracterização química

O cimento possui como principais constituintes o óxido de cálcio, sílica, óxido de alumínio e óxido de ferro, cuja quantidade influi diretamente nas características do concreto produzido. Tais óxidos são os constituintes dos principais compostos do cimento, quais sejam silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_2S), silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_3S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A) e ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$ ou C_4AFe). Os silicatos são os principais responsáveis pelas características mecânicas medidas na pasta de cimento (MEHTA & MONTEIRO, 2005).

Alita, ou silicato tricálcico, reage relativamente rápido com água e, em condições normais, é a mais importante das fases constituintes para o desenvolvimento de resistência do cimento Portland em idades até 28 dias (TAYLOR, 1997).

A belita, ou silicato dicálcico, reage lentamente com água, contribuindo em menor proporção para a resistência durante os primeiros 28 dias, porém substancialmente para o aumento da resistência que ocorre em idades mais avançadas (TAYLOR, 1997).

O aluminato tricálcico também contribui para a resistência, especialmente no primeiro dia, e para o calor de hidratação no início do período de cura. O ferroaluminato tetracálcico em nada contribui para a resistência. O silicato tricálcico é o segundo componente em importância no processo de liberação de calor (GRAMACHO, 2012).

De acordo com Miller e Tang (1996), as principais fases formadas pela presença de enxofre são: arcanita (K_2SO_4), aphotitalita ($3\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$), cálcio-langbeinita ($2\text{CaSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$), sulfoaluminato de cálcio ($4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$), sulfato substituído em silicatos (em especial em belita).

Pecchio (2013) explica que, com relação aos efeitos do enxofre no desempenho do cimento e concreto, é importante lembrar que os compostos de enxofre, principalmente a gipsita, são utilizados na composição do cimento como controladores da pega (resistência inicial da pasta) e ao mesmo tempo atuam como um catalizador da hidratação das fases silicáticas, em especial da alita. Regourd e Boikova (1992) apud Pecchio (2013) afirmam que o enxofre presente nas fases do clínquer reduz o tempo de pega, enquanto o enxofre presente na forma de sulfatos alcalinos retarda a pega do cimento.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A seguir estão descritos os materiais utilizados na pesquisa.

- Cimento: CP II F 32 – Cimento Portland;
- Resíduo oleoso de E&P de petróleo: cascalho de perfuração oriundo das atividades de Exploração & Produção de petróleo do município de Carmópolis, Sergipe e São Sebastião do Passé, na Bahia.

2.2 Métodos

A Figura 3 apresenta o fluxograma indicando as etapas da pesquisa.

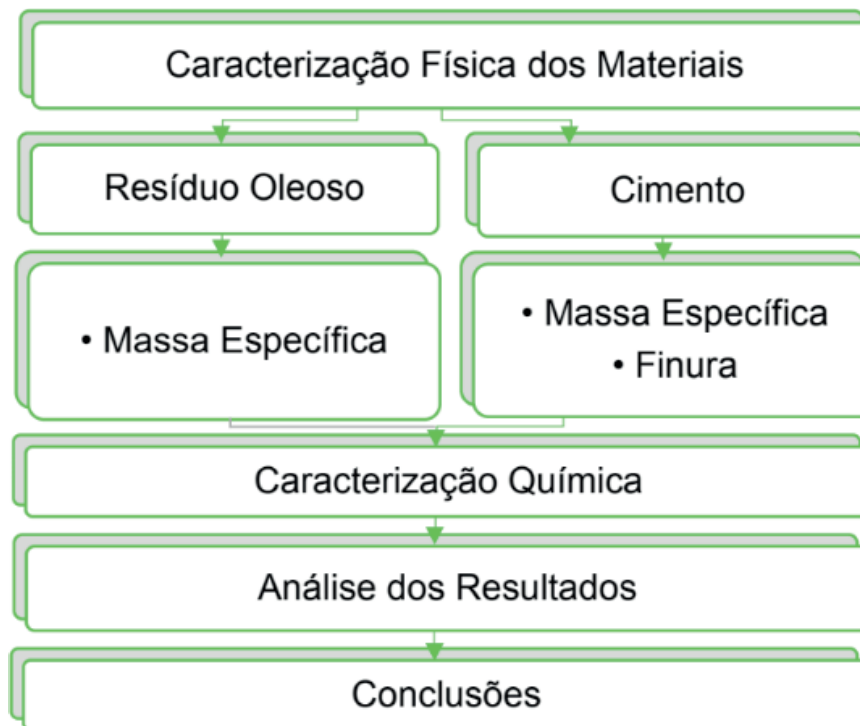


Figura 3. Fluxograma das etapas da pesquisa.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física

A seguir estão apresentados os resultados da caracterização física do cimento e do resíduo oleoso.

- Cimento

Para o cimento Portland foram realizados os ensaios de finura, seguindo os procedimentos indicados na norma ABNT MB 3432:1991, e de massa específica, em conformidade com a norma ABNT NBR NM 23: 2001. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Ensaio	Norma	Valor obtido
Finura	ABNT MB 3432:1991	2,84%
Massa Específica	ABNT NBR NM 23: 2001	2,91 g/cm ³

Tabela 1. Caracterização física do cimento.

De acordo com o resultado exposto na Tabela 1, verifica-se que o cimento apresenta finura de 2,84%. O valor obtido atende às especificações estabelecidas pela norma ABNT NBR 5732:1991, que é de no máximo 12,0%. Uma vez que a finura obtida representa cerca de 23,7% do valor máximo normativo, este cimento apresenta pequena superfície específica, o que tenderá a desenvolver concretos com baixa porosidade e alta resistência.

O valor de 2,91 g/cm³ obtido no ensaio está de acordo com a massa específica dos cimentos brasileiros, a qual está compreendida no intervalo de 2,90 a 3,20 g/cm³.

- Resíduo Oleoso

Para o resíduo oleoso proveniente da exploração de petróleo foi realizado o ensaio para a determinação da massa específica utilizando o Frasco Volumétrico de Le Chatelier, seguindo o procedimento descrito pela norma ABNT NBR NM 23: 2001, cujo resultado está exposto na Tabela 2.

Ensaio	Norma	Valor obtido
Massa Específica	ABNT NBR NM 23: 2001	2,34 g/cm ³

Tabela 2. Caracterização física do resíduo oleoso.

A massa específica do resíduo oleoso obtida no ensaio se enquadra no observado por Page et al. (2003) de que a massa específica normalmente obtida para o cascalho de perfuração varia entre 1,30 g/cm³ e 2,70 g/cm³, mas normalmente é de 2,40 g/cm³.

3.2 Caracterização química

Por meio de Espectrografia por Dispersão de Raios X (EDX), amostras do resíduo oleoso foram coletadas e analisadas. Já a análise química do cimento foi obtida a partir do trabalho de Souza (2007), fornecendo como produto final os dados compilados na Tabela 3. Nesta, também se apresentam os limites normativos estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018 para o cimento usado na pesquisa.

Componente	Cimento CPII F - 32	Resíduo oleoso	Limites normativos
	(%)	(%)	(%)
Perda ao fogo	4,80	-	≤ 12,5
Resíduo insolúvel	0,58	-	≤ 7,5
SiO ₂ (óxido de silício)	29,22	58,44	-
Al ₂ O ₃ (óxido de alumínio)	12,69	17,06	-
Fe ₂ O ₃ (óxido de ferro)	2,32	7,02	-
CaO (óxido de cálcio)	44,80	5,73	-
Na ₂ O (óxido de sódio)	0,68	-	-
BaO (óxido de bário)	-	3,26	-
SO ₃ (trióxido de enxofre)	-	2,53	≤ 4,5
MgO (óxido de magnésio)	2,40	2,24	-
K ₂ O (óxido de potássio)	1,51	1,82	-
TiO ₂ (óxido de titânio)	-	1,61	-
SrO (óxido de estrôncio)	-	0,12	-
MnO (óxido de manganês II)	-	0,11	-
ZrO ₂ (óxido de zircônio)	-	0,03	-
ZnO (óxido de zinco)	-	0,03	-
Rb ₂ O (óxido de rubídio)	-	0,01	-
C (carbono)	-	0,000	-

Tabela 3. Análise química do cimento e do resíduo oleoso.

Fonte da análise química do cimento: Souza (2007).

Observa-se que o resíduo oleoso analisado apresenta grande quantidade de sílica (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃), assim como óxido de ferro e óxido de cálcio. Desta forma, pode-se classificá-lo como um complexo sílico-aluminoso.

Ao comparar as quantidades de componentes presentes nos dois materiais, percebe-se que os quatro principais compostos do cimento, cal (CaO), sílica (SiO₂), óxido de alumínio e óxido de ferro, também são os principais na constituição do resíduo oleoso, com modificações nas porcentagens.

O trióxido de enxofre (SiO₃) encontra-se abaixo do limite máximo recomendado pela ABNT NBR 16697:2018 de 4,50%.

O óxido de potássio (K₂O), que constitui, junto com o óxido de sódio (Na₂O), os denominados álcalis (BAUER, 2011), tem quantidade semelhante em ambos os materiais, assim como o óxido de magnésio (MgO).

Observa-se também a baixa quantidade de óxido de cálcio (CaO) no resíduo oleoso, quando comparado ao cimento. Enquanto o resíduo possui 5,73% de óxido de cálcio, o cimento possui 44,80%. Desta forma, a utilização do resíduo oleoso substituindo o cimento na produção de concreto se vê limitada, uma vez que o óxido de cálcio,

como constituinte dos principais compostos do cimento, agiria como fator limitante, influenciando nas características do concreto produzido, dentre elas a resistência mecânica. Deve-se, pois, encontrar o teor ideal de resíduo na substituição do cimento para que não haja comprometimento das características da pasta confeccionada.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o cimento e o resíduo oleoso possuem composições químicas similares, tendo os mesmos componentes principais, porém em proporções diferenciadas. Os materiais mostraram-se compatíveis, tendo como constituintes principais os mesmos compostos e podendo ser utilizados na produção de concreto. Todavia, para este propósito, a quantidade de resíduo oleoso utilizada em substituição ao cimento deve ser limitada, devido à baixa quantidade de óxido de cálcio presente, que influi diretamente na resistência mecânica do concreto produzido.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

ARIDE, S. Uso do resíduo oleoso das atividades de extração de petróleo em manutenção de estradas: um enfoque econômico e ambiental. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Cimento Portland – Cimento Portland Comum. NBR 5732. Rio de Janeiro. 1991.

_____. Cimento Portland – Determinação da Finura por meio da peneira 75 μ m (nº 200). MB 3432. Rio de Janeiro. 1991.

_____. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. NM 23. Rio de Janeiro. 2001.

_____. Cimento Portland – Requisitos. NBR 16697. Rio de Janeiro. 2018.

BAUER, L.A. Falcão. Materiais de Construção. LTC. 5ª Edição Revisada. Rio de Janeiro, 2011.

FIALHO, Poline Fernandes. Cascalho de perfuração de poços de petróleo e gás. Estudo do potencial de aplicação em concreto. 2012. 217 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

GRAMACHO, Diógenes Ribeiro. Caracterização e aproveitamento do resíduo sólido proveniente do processamento industrial do óleo de mamona. 2012. 98 p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2012.

LUCENA, A; RODRIGUES, J. K.; FERREIRA, H; LUCENA, L. C.; LUCENA, L. Caracterização Térmica de Resíduos de Perfuração “Onshore”. 4º PDPETRO, 2007.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, P. J. M. Concrete: microstructure, properties and materials. 3ª ed. McGraw-Hill. 2005.

MILLER, F. M.; TANG, F. J. The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content. Cement and Concrete Research, v. 26, n. 12, 1996, p. 1821-1829.

PAGE. P. W.; GREAVES. CHRIS.; LAWSON. R.; HAYES. SEAN.; BOYLE, F. Options for the Recycling of Drill Cuttings. SPE Publication 80583.

SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental conference held in San Antonio, Texas, U.S.A., 1012 March 2003.

PECCHIO, Marcelo. A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland. 2013. 100 p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

PIRES, Patrício José Moreira. Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para a Produção de Cerâmica Vermelha. Tese de Doutorado, 2009. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO.

SILVA, Y.; SANTOS, C.; LUCENA, A. Estabilização/Solidificação de um resíduo da indústria de petróleo para uso em pavimentos rodoviários. VII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

SOUZA, J. Estudo de durabilidade de concretos e argamassas através de RAA em agregados convencionais da região de Campina Grande e alternativos em concreções lateríticas Sapé-PB e Jacumã-PB. Dissertação de Mestrado, 2007. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

TAYLOR, H. F. W., The Chemistry of Cement. London, Academic Press, 1997.

RETENÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE COBRE E ZINCO EM CASCA DE MARACUJÁ AMARELO

Bianca de Paula Ramos

Faculdade de Ciência e Tecnologia –
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” (FCT-UNESP). Presidente Prudente – São
Paulo.

Rosane Freire Boina

Faculdade de Ciência e Tecnologia –
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” (FCT-UNESP). Presidente Prudente – São
Paulo.

RESUMO: Tendo em vista a problemática da gestão de efluentes industriais com carga metálica, e buscando aliar o desenvolvimento econômico e ambiental, analisou-se a eficiência adsorptiva da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) na remoção de íons metálicos de cobre e zinco. Para realização dos experimentos, o maracujá foi convertido a pó de granulometria 42 tyler (<355um). Foram utilizadas diferentes quantidades mássicas (0,1/1,0/5,0g) no tratamento de soluções sintéticas em diferentes concentrações (0,5/1,0/5, 0ppm), variando o pH em 2, 7 ou 10. Obteve-se eficiência de 92,95% de remoção do íon cobre em pH 7 e 1,0g de adsorvente e 83,49% para o íon zinco – em pH 10 e 5,0g de massa. Realizou-se ajuste matemático aos modelos de cinéticos e isotermas, por

meio de regressão não linear, verificando que ambos os metais foram melhor descritos pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem, e que os íons de zinco se ajustaram à isoterma de Freundlich, enquanto que o cobre obteve melhor ajuste à isoterma Langmuir. De forma geral, o tratamento gerou resultados tais que as concentrações metálicas finais, para os dois metais estudados, alcançaram os valores estipuladas pelo CONAMA nº 430/2011.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Íons metálicos. *Passiflora edulis f. flavicarpa*.

ABSTRACT: In view of the problems of the management of industrial effluents with metal load, and seeking to combine economic and environmental development, the adsorptive efficiency of yellow passion fruit bark (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) on the removal of copper and zinc metal ions was analyzed. For the accomplishment of the experiments, the passion fruit was converted to powder of granulometry 42 tyler (<355um). Different mass quantities (0,1/1,0/5,0g) were used in the treatment of synthetic solutions at different concentrations (0,5/1,0/5,0ppm), varying the pH to 2, 7 or 10. Efficiency of 92.95% copper ion removal at pH 7 and 1.0g adsorbent and 83.49% for the zinc ion - at pH 10 and 5.0g mass was obtained. A mathematical adjustment was made to kinetic and isothermal models using non-linear

regression, verifying that both metals were better described by the pseudo second order kinetic model, and that the zinc ions conformed to the Freundlich isotherm, whereas the copper obtained better adjustment to the Langmuir isotherm. In general, the treatment generated results such that the final metal concentrations, for the two metals studied, reached the values stipulated by CONAMA n ° 430/2011.

KEYWORDS: Adsorption. Metal ions. *Passiflora edulis f. flavicarpa*.

1 | INTRODUÇÃO

O lançamento de íons metálicos na natureza por via antropogênica tem sido um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente, em especial, em relação aos recursos hídricos (YOKOTA & COPOLLA, 2015). Estas substâncias possuem alta capacidade de bioacumulação – assimilação com organismos vivos atingindo nível trófico superior – de modo que o prejuízo para a vida aquática se mantém mesmo após a interrupção das fontes poluidoras (VAGHETTI, 2009).

Dentre os metais mais comumente encontrados no dia a dia da população, destacam-se o zinco (Zn) e o cobre (Cu), os quais estão presentes em utensílios domésticos, pilhas, baterias, e agro fertilizantes, moedas, fios, tubulações, entre outros. Estes compostos são essenciais aos organismos vivos, entretanto, em quantidade excessiva desencadeiam uma série de prejuízos à saúde humana (CETESB, 2017).

O consumo de zinco em grandes quantidades provoca cólicas estomacais, náuseas e vômitos. Em caso de ingestão constante, pode causar anemia, danos ao pâncreas e diminuição de lipoproteínas de alta densidade. No tocante a contaminação por inalação, caso seja inalado grandes quantidades do metal (na forma de poeira ou fumos), causa a febre de fumo metálico. Esta cessa com o fim da exposição, contudo não se sabe os efeitos da exposição crônica (KLAASSEN, 2013).

Quanto ao cobre, em altas concentrações, desencadeia, no organismo humano, vômito; letargia; dor abdominal; diarreia; anemia hemolítica aguda; dano renal e hepático e, em casos extremos, morte (KLAASSEN, 2013). A exposição humana a fumos e poeiras de cobre pode provocar irritação no nariz, boca e olhos, cefaleia, náusea, vertigem e diarreia (AZEVEDDO & CHASIN, 2003).

Estes dois metais (Cu e Zn) atingem a natureza por via antropogênica, principalmente por resíduos industriais de mineração, galvanização, fundição e incineração (CETESB, 2018). Vale destacar que, quando em solução, a remoção destes compostos não é compatível com a maioria dos processos de tratamento de efluentes convencionais, uma vez que depende das condições de pH, força iônica, temperatura, presença de ligantes disponíveis, entre outros aspectos (AGUIAR E NOVAIS, 2002), além de possuir alto custo de implantação ou execução e, muitas vezes, geram resíduos que ainda possuem carga tóxica (VIEIRA et al., 2014).

Nesse contexto, o método de adsorção tem ganhado espaço devido a seu

caráter inovador e econômico, sendo inclusive considerado superior a outras técnicas, tanto para reutilização de água quanto para regeneração de muitos adsorventes após seu uso (MENEZES, 2010). Adsorção é o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (MENEZES, 2010).

Os íons metálicos são retidos na superfície do adsorvente pela ocorrência, individual ou simultânea, de diversos tipos de processos como, por exemplo: quimissorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação e adsorção na superfície (VAGHETTI, 2009).

Aproveitar o potencial agroindustrial do Brasil e utilizar os resíduos deste setor para gestão ambiental traria vantagens para o meio ambiente e para a economia do país. Sendo o Brasil um dos maiores produtores de maracujá amarelo (IBGE 2016) e tendo grande parte da produção direcionada à agroindústria de suco (CEPLAC, 2007), que gera como resíduo as cascas da fruta, este seria um material interessante para uso em processos adsorptivos.

As características químicas da casca do maracujá também se adequam a retenção de metais, uma vez que a composição de suas fibras apresenta como maior agente a pectina (CORDOVA et al., 2005), substância que apresenta a capacidade de formação de gel na presença de íons, açúcares e ácidos, fator que reforça o seu potencial de aplicação como material adsorvente (PINHEIRO, 2007).

Quando a pectina contém menos de 50% de seus grupos carboxílicos esterificados, a geleificação ocorre pela formação de ligações entre íons carboxílicos e íons de metal bi ou trivalente, os quais também podem se ligar covalentemente a grupos hidroxila (CHARLEY, 1982). Portanto, o metal passa a atuar como ligante entre as cadeias de pectina, formando a estrutura do gel.

A descrição matemática exata da capacidade de adsorção no equilíbrio, permite prever a confiabilidade dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento das várias condições do sistema. Para tal, utilizam-se as isotermas de adsorção, sendo as de Langmuir e de Freundlich as mais comuns (MENEZES, 2010).

Outro fator relevante é a velocidade com que um sorvato é removido, sua análise possibilita desenvolver e dimensionar sistemas de tratamento apropriados para a remoção de componentes de interesse. Os modelos mais utilizados de cinética adsorptiva são os de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (BIZZERRA & SALGADO, 2018).

Busca-se então avaliar a capacidade adsorptiva da casca de maracujá amarelo, e assim formular uma hipótese que possa aliar o desenvolvimento econômico e ambiental a partir do uso de resíduo sólido agroindustrial no tratamento de efluentes industriais líquidos com carga metálica.

2 | OBJETIVO

Analisar a eficiência adsorptiva da casca de maracujá amarelo para os íons cobre e zinco sob diferentes condições de concentração, pH e massa, bem como avaliar o desempenho do tratamento ao longo do tempo e ajusta-lo à modelos matemáticos de cinética e isotermas.

3 | METODOLOGIA

A casca do maracujá foi fragmentada, condicionada em cadinhos e posta para secar em estufa SOLAB, SL100/81 a $100^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente três horas. Em seguida, o produto foi triturado em um processador de alimentos doméstico e peneirado em malha 42 tyler resultando em um pó de granulometria muito fina, o qual foi condicionado em frasco apropriado. A Figura 1 retrata o procedimento.



Figura 1. Preparo do resíduo da casca de maracujá: A) Casca do maracujá in natura; B) Casca do maracujá seca; C) Pó de casca de maracujá.

Para execução dos ensaios experimentais foram utilizadas diferentes quantidades em massa de pó de casca do maracujá, quais sejam: 0,1/1,0/5,0g. As soluções em tratamento foram preparadas com concentração variando de 0,5/1,0/5,0mg/L, partindo das soluções padrão 1.000ppm (Qhemis High Purity). Essas variações foram necessárias para avaliar qual a relação da massa de maracujá necessária para adsorver determinada concentração metálica.

Também foi analisada a influência do pH das soluções em estudo, determinando assim, o pH ótimo para a realização do tratamento de adsorção para os diferentes íons metálicos. Os testes foram realizados com o pH de 2, 7 e 10, sendo ajustados com soluções de hidróxido de sódio a 0,1N ou ácido sulfúrico a 1,0N, conforme cada condição. O equipamento utilizado foi o pH-metro digital GEHAKA, modelo PG2000.

O material foi condicionado em frascos erlenmeyer, com 100mL da solução metálica para cada quantidade mássica e pH avaliado, sendo agitado pela Mesa Agitadora Orbital da TECNAL, modelo TE-141, por duas horas a 120rpm, e temperatura ambiente.

Após o tratamento em bancada foram executadas análises químicas para a determinação da concentração final das espécies metálicas presente no líquido. Para

isso, as amostras líquidas tratadas foram filtradas, em filtro qualitativo, digeridas em solução nitro-perclórica (3:1) e, novamente, filtradas antes de serem submetidas à análise em espectrofotômetro de absorção atômica da PERKIN-ELMER, modelo AAnalyst200.

O equipamento de espectrometria de absorção atômica foi então ajustado nas condições exigidas para a determinação dos metais de interesse, sendo zero acertado com prova em branco e a curva de calibração determinada conforme a sensibilidade do método, descrita no manual do equipamento.

Com o valor de concentração final metálica – obtido pela leitura em espectrofotômetro de absorção atômica - foi realizado cálculo da eficiência adsorviva (Equação 1), a fim de avaliar se a casca do maracujá amarelo foi um bom meio adsorvente. Vale ressaltar que as amostras foram feitas em duplicata, sendo utilizado para cálculo o valor médio obtido.

$$E = \frac{(C_o - C_f) * 100}{C_o} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: E é a Eficiência de remoção (%); Co é Concentração inicial do metal a ser tratado (mg/L); e Cf é Concentração final do metal tratado (mg/L).

Foi então realizado o estudo cinético, em que 1,0g de adsorvente foi posto em contato com 100mL de solução com pH 7 e concentração de 5,0ppm da espécie metálica de interesse, sendo agitados a 120rpm por 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. Em cada um destes tempos, foi calculada a taxa de adsorção por unidade de massa (q), de acordo com a Equação 2. Este parâmetro indica a quantidade de metal retira em cada grama de adsorvente.

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} V \quad \text{Equação 2}$$

Em que: C_o é a concentração inicial (mg/L), C_f a concentração final (mg/L), V o volume (mL), e m a massa (g).

A taxa de adsorção por unidade de massa foi verificada ao longo do tempo, confeccionando gráficos em que é possível verificar o ajuste aos modelos cinéticos. Esse fator foi avaliado de acordo com modelos matemáticos - com auxílio do programa OriginPro 8.5, utilizando os modelos não lineares de pseudo primeira ordem (Equação 3), e pseudo segunda ordem (Equação 4).

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \frac{1}{e^{k \cdot t}}\right) \quad \text{Equação 3}$$

$$q_t = \frac{k \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k \cdot t} \quad \text{Equação 4}$$

Em que: q_e e q_t são as quantidades de metal adsorvida (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k é a constante de velocidade de adsorção(1/min); e é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (g/mg.min).

O modelo de pseudo primeira ordem se baseia na capacidade do sólido, e assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido, enquanto que o modelo de pseudo segunda ordem considera a velocidade da reação dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Após, foi realizado estudo das isotermas de adsorção, mantendo a massa de 1,0g e o pH 7, e variando a concentração em sendo 0,5/1,0/2,0/3,0/4,0/5,0ppm. Utilizou-se o programa OriginPro 8.5, aplicando ajuste de regressão não linear para verificar o enquadramento às isotermas de Langmuir (Equação 5) ou Freundlich (Equação 6).

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e^{1-c}}{1 + K_L \cdot C_e^{1-c}} \quad \text{Equação 5}$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \cdot e^{-c} \quad \text{Equação 6}$$

Em que: q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio (ppm); Q_{max} é a quantidade máxima adsorvida por massa de adsorvente (mg/g); K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia; K_f é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção (mg/L); n é o expoente de Freundlich (adimensional); e c é a constante de integração do modelo.

O modelo de Langmuir é válido para adsorção de monocamada na superfície contendo um número finito de sítios idênticos, enquanto que o modelo de Freundlich, admite-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos (MENEZES, 2010).

4 | RESULTADOS

No que se refere aos estudos variando a massa, pH e concentração, a eficiência adsortiva obtida para o metal cobre é ilustrada no gráfico da Figura 2.

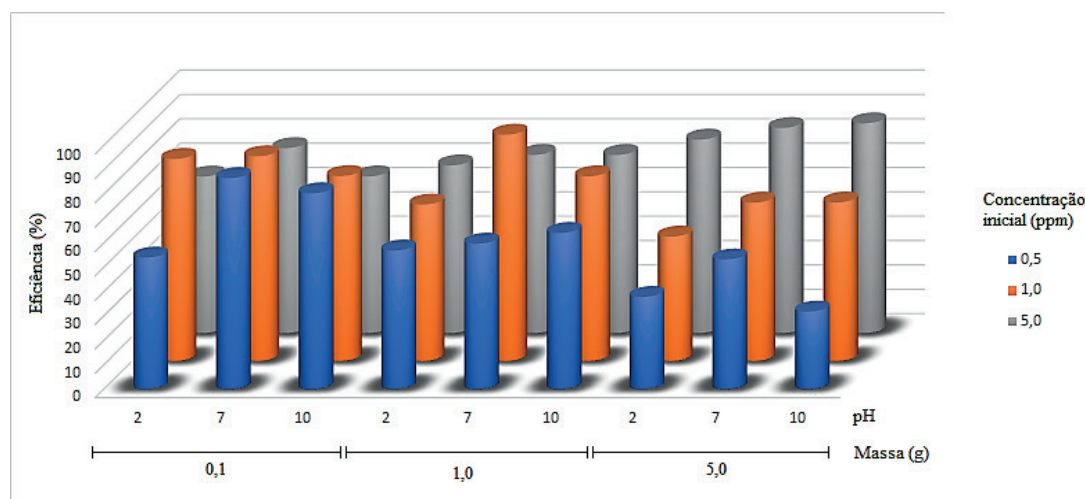


Figura 2: Eficiência adsortiva do cobre em pó de maracujá amarelo.

A análise do gráfico permite observar que em todas as situações o pH ácido foi o de menor eficiência de remoção metálica, enquanto que o pH 7 se sobressaiu na grande maioria dos casos. Isso acontece porque o pH ácido pode protonar a superfície adsorvente, fazendo com que esta adquira carga eletrostática positiva, de modo a haver repulsão entre o adsorvente e os cátions metálicos.

Nota-se ainda que o uso de 5,0g não representa uma vantagem para o processo de tratamento, visto que em duas condições de concentração inicial (0,5ppm e 1,0ppm) gerou queda de eficiência adsortiva. Dessa forma, o aumento de massa influenciou na quantidade de sítios ativos apenas até certo ponto, contudo, com aumento exacerbado pode ocorrer associação entre partículas e assim reduzir o número de pontos de adsorção.

Foram obtidos altos valores de eficiência adsortiva em praticamente todas as condições. A condição que gerou a máxima eficiência foi de: 1,0ppm de concentração inicial, pH 7 e 1,0g de massa, resultando em 92,95% de adsorção de cobre. Vale destacar que em diversas outras situações, este metal obteve taxas de remoção em torno de 80%.

Segundo Ferraz (2007), o índice covalente é uma das propriedades de maior significância estatística na correlação com capacidade máxima de adsorção, garantindo grande eficiência, e o Cu^{2+} , assim como muitos metais de transição, tem característica de ligação iônica intermediária e, por esse motivo, conseguem estabelecer ligações com um caráter covalente maior e mais forte.

No que se refere a adsorção de íons zinco, a Figura 3 apresenta o gráfico que relaciona a eficiência adsortiva do maracujá amarelo para este metal em todas as diferentes condições aplicadas neste estudo.

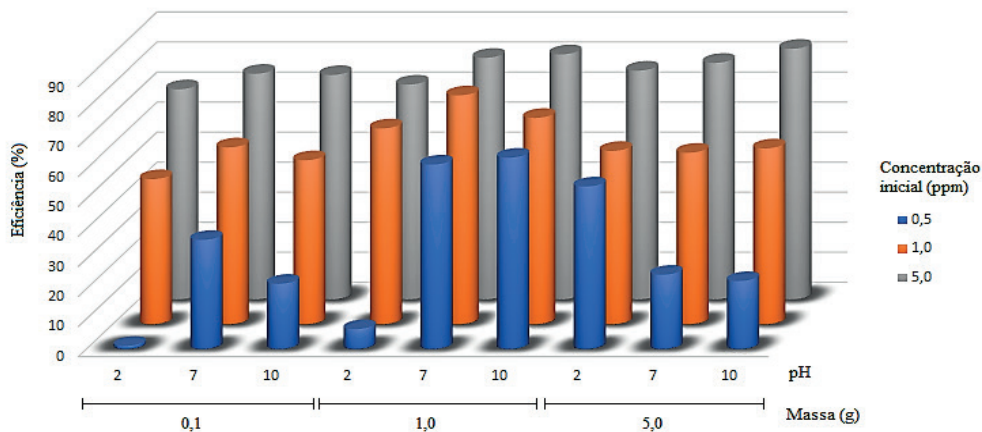


Figura 3: Eficiência adsortiva do cobre em pó de maracujá amarelo.

Pode-se observar que a eficiência de remoção de zinco aumentou juntamente com a concentração metálica, de modo a estabelecer uma relação entre massa, concentração e eficiência: à medida que a concentração aumenta, maiores quantidades mássicas são necessárias ao tratamento.

Para este metal o tratamento apresentou porcentagens de eficiência menores do que aquelas obtidas para o cobre, refletindo o caráter seletivo do material adsorvente. Entretanto, as eficiências obtidas foram significativamente elevadas, variando entre 70% e 80% - quando se empregada a máxima concentração estudada (5,0ppm).

De modo semelhante ao cobre, pode-se notar que o tratamento responde melhor em pH neutro ou básico. Nessas condições a superfície adsorvente pode interagir com o grupo hidroxila, carregando a superfície negativamente, e facilitando a adsorção de ambos os íons metálicos (Cu^{2+} e Zn^{2+}).

A maior porcentagem de eficiência adsortiva de zinco foi de 83,49%, sendo obtida dentro das seguintes condições: 5,0ppm de concentração metálica inicial, 5,0g de pó de maracujá e pH 10.

Para ambos os metais analisados, o tratamento enquadrou-se nas condições de lançamento de efluentes estabelecido pela Resolução CONAMA nº430/2011 (BRASIL, 2011). Para o cobre, a concentração máxima permitida para lançamento é de 2,0mg/L, assim o tratamento proposto enquadrou o lançamento para 5,0ppm com 5,0g, a pH 7 ou 10. Já para o zinco, o máximo permitido é de 5,0mg/L, e por isso em todas as situações – de massa, concentração e pH - o lançamento do efluente se enquadra nas normas legislativas.

O gráfico representado na Figura 4 ilustra o desenvolvimento do processo adsortivo no íon de cobre, ao longo do tempo. Pode-se notar um pico de eficiência máxima em 100 minutos, com taxa de adsorção de 479,55mg/g. Este metal não atingiu equilíbrio adsortivo dentro de duas horas, visto que as taxas de adsorção ainda variaram ao longo do tempo. Este fato dificulta o ajuste aos modelos cinéticos, os quais partem do pressuposto de que o equilíbrio tenha sido atingido.

Nas condições analisadas, o coeficiente de correlação do modelo de pseudo primeira ordem foi negativo (-0,3454), de forma a não haver ajuste, o erro desta análise foi de 0,07536. Quanto ao modelo de pseudo segunda ordem, o R^2 foi de 0,63474, com erro estimado em 0,00073. Assim, para o íon de cobre, o melhor ajuste se deu ao modelo de pseudo segunda ordem.

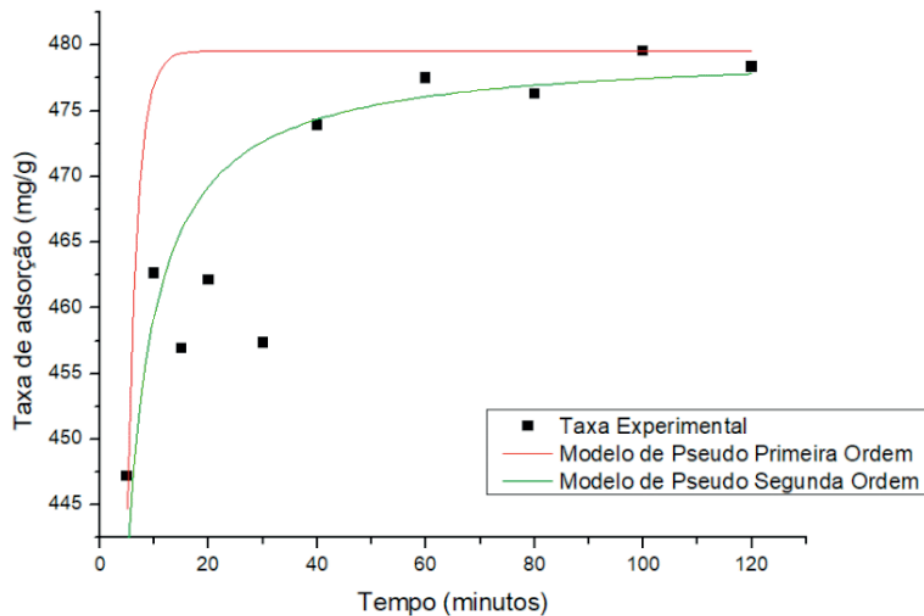


Figura 4: Cinética de adsorção do cobre.

A Figura 5 ilustra a adsorção do íon zinco ao longo do tempo, bem como o ajuste aos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. Nota-se que em 80 minutos foi verificada a máxima adsorção, atingindo 467mg de zinco sendo adsorvidos por grama de maracujá. Este metal também não atingiu o equilíbrio adsorativo dentro das duas horas de análise, sendo indicado o monitoramento do processo em períodos mais prolongados.

O coeficiente de determinação do modelo de pseudo primeira ordem foi de 0,2564 (com erro de 0,06068) enquanto para o modelo de pseudo segunda ordem o R^2 alcançou 0,7967 (erro de 0,00152). Assim, dentro das condições analisadas, o comportamento do zinco é melhor descrito pelo modelo de pseudo segunda ordem.

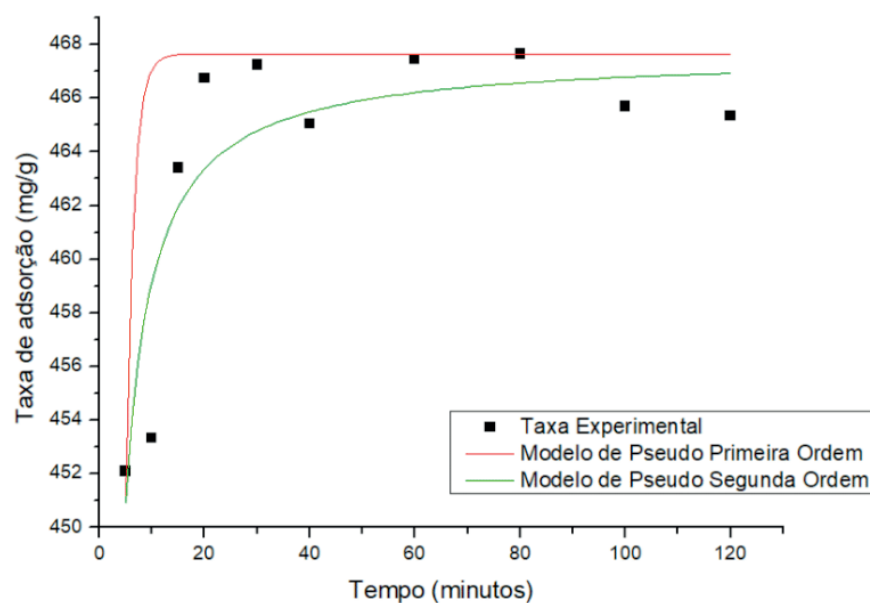


Figura 5: Cinética de adsorção do zinco.

Vale ressaltar que em todas as análises o erro foi consideravelmente baixo, reforçando a validade dos dados apresentados. O melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem para ambos os metais prevê que a quimiossorção atua como fator limitante do processo, na qual envolve compartilhamento de forças de valência ou troca de elétrons entre os metais e o adsorvente (SOUZA, 2017).

As isotermas de adsorção do íon de cobre encontram-se representadas na Figura 6. Pode-se notar que as curvas que representam os modelos de Langmuir e Freundlich encontram-se praticamente sobrepostas, de modo a possuir ajuste muito próximo. Para o modelo de Langmuir o R^2 foi de 0,86341 (erro de até 0,71568) enquanto que para Freundlich foi de 0,86237 (erro de até 0,2934). Dessa forma, o íon cobre obteve ajuste levemente maior para a isoterma de Langmuir.

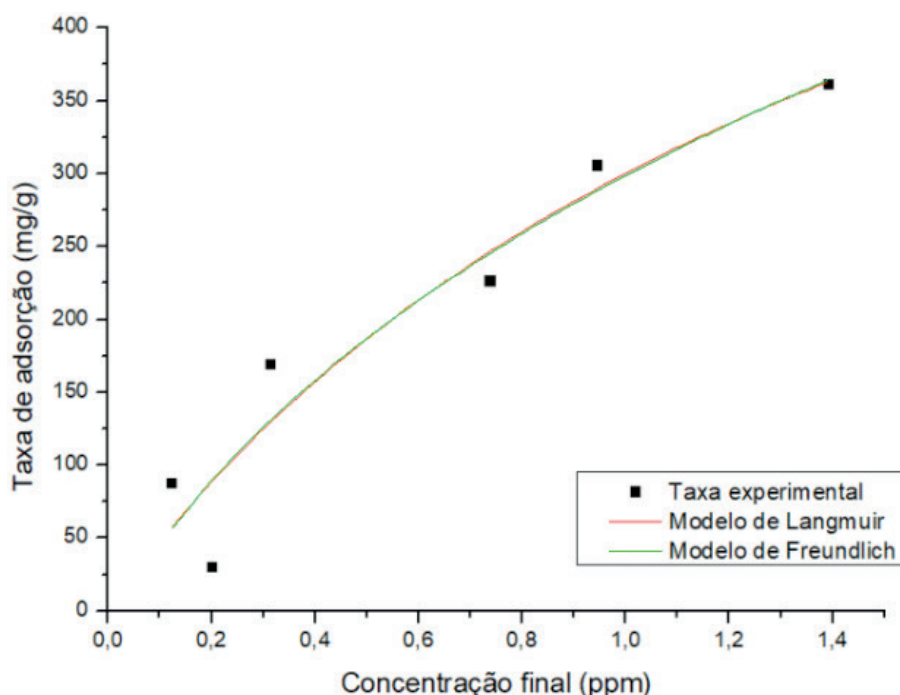


Figura 6: Isotermas de adsorção do cobre.

O melhor ajuste ao modelo de Langmuir prevê adsorção monocamada, em que as moléculas adsorvidas não estão livres para se mover na superfície adsorvente. O modelo dita ainda que todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e podem abrigar apenas uma espécie adsorvente, não havendo interação entre as espécies.

Quanto ao íon de zinco, as isotermas encontram-se representadas no gráfico da Figura 7. Para este metal, o coeficiente de determinação para o modelo de Langmuir foi de 0,9796 (com erro de 0,64055) enquanto que para o modelo de Freundlich o R^2 foi de 0,9964 (erro de 0,07246). Dessa forma, o íon zinco foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich, o qual prevê que a distribuição de energia para os sítios de adsorção deste metal é exponencial.

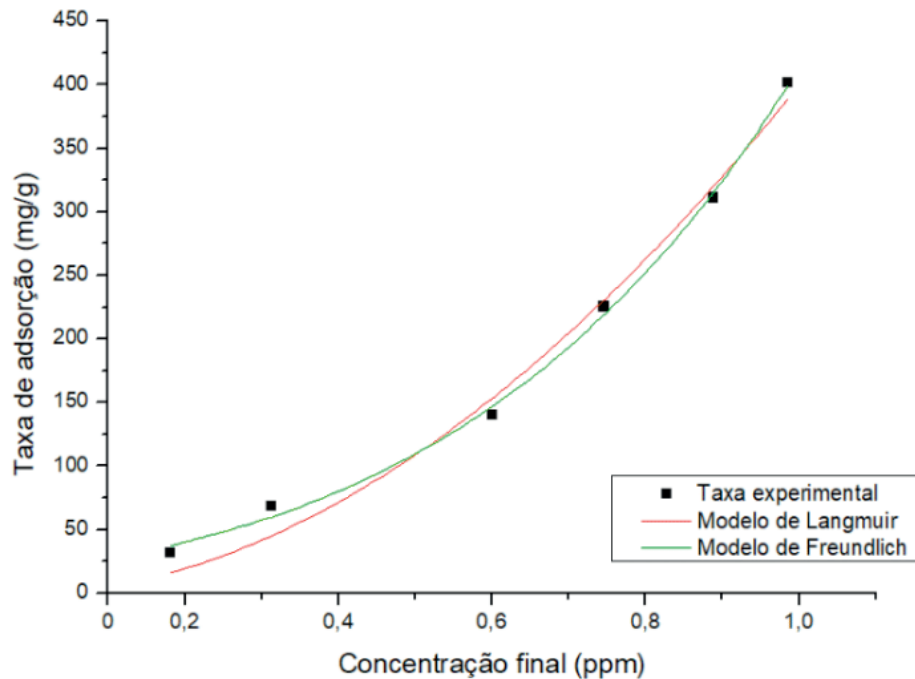


Figura 6: Isotermas de adsorção do zinco.

5 | CONCLUSÃO

Pode-se comprovar a capacidade adsorptiva da casca de maracujá amarelo na retenção dos íons de cobre e zinco, alcançando, respectivamente, 92,95% e 83,49% de eficiência. No tocante ao estudo cinético, embora não tenha sido estabelecido o equilíbrio, ambos os metais puderam ser bem enquadrados ao modelo de pseudo segunda ordem. Quanto as isotermas, o cobre apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir o zinco ao de Freundlich. Quanto à normativa, ambos os metais estudados se enquadraram nas condições de lançamento de efluentes estabelecido pela Resolução CONAMA nº430/2011 (BRASIL, 2011).

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, F. A; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p.

BIZZERRA, M. P. SALGADO, B. C. B. Reaproveitamento do resíduo da casca de laranja como biossorvente para remoção de metais pesados da água. **Anais...** XII Encontro Brasileiro de Adsorção. Gramado-RS. Abril de 2018.

BORGES, E. R. **Remoção do corante reativo azul 5g através de processo de separação por membranas e adsorção com carvão ativado**. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR. 2006.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (**CONAMA**). Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf> Acesso em 06 de maio de 2016.

CEPLAC. COMISSÃO EXECUTIVA DE PLANEJAMENTO DA LAVOURA CACAUEIRA. **Maracujá**. 2007. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/maracuja.htm>> Acesso em: 01/05/2016.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Ficha de informação toxicológica – cobre. 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>> Acesso em 22/09/2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Ficha de informação toxicológica – zinco. 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf>> Acesso em 22/09/2018.

CORDOVA, K. R. V.; GAMA, T. M. M. T. B.; WINTER, C. M. G.; KASKANTZIS NETO, G.; FREITAS, R. J. S. Características físico-químicas da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Flavicarpa Degener*) obtida por secagem. **Boletim do CEPPA**. Curitiba – PR. v. 23, n. 2, p. 221-230. 2005.

FERRAZ, A. **Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crômio trivalente de soluções aquosa**. 2007. 105 f. Dissertação (graduação) em Engenharia Química e Biológica. Escola de Engenharia, Universidade do Minho.

FIORENTIN, D. E. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 142 f. Dissertação (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM). Maringá-PR.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHUA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**. London. p. 3973-3993, 1960

KRAEMER, M. E. P. A questão ambiental e os resíduos industriais. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 25., 2005., Porto Alegre - RS. Brasil **Anais...** Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, 2005.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. Editora McGraw Hill, 5a. ed., p. 810-821, 1993.

MENEZES, M. **Remoção do corante reativo azul 5g a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá (UEM). Maringá – PR. Fevereiro.

PINHEIRO, E. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química**. 2007. 79 f. Dissertação (Pós Graduação) em ciência dos alimentos na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis – SC.

SOUZA, G. R. **Utilização das cascas de ovos como material adsorvente dos metais Zn (II), Ni (II), Cu (II) e Pb (II)**. 2017. 71f. Dissertação (Trabalho de graduação). Universidade Estadual Paulista. Presidente Prudente – SP.

VAGHETTI, J.C.P. **Utilização de Biossorvente para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. 2009. 84 p. Dissertação (Doutorado em química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VIEIRA, B.; BRAGA, D. M.; JESUS, T. A. Biossorção de Cd (II) utilizando casca de laranja como substrato. In: ENCONTRO NACIONAL DE ÁGUAS URBANAS, 10, 2014, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2014, p. 4.

VILAR, V. J. P. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduo da indústria de extração de Agar**. 2006. 512f. Dissertação (Trabalho de graduação em engenharia química) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Porto – Portugal.

SOBRE OS ORGANIZADORES

Franciele Bonatto - Professora assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)- Campus Guarapuava. Graduação e Mestrado em Engenharia de Produção pela UTFPR. Doutorado em andamento em Engenharia de Produção pela UTFPR. Trabalha com os temas: *Supply Chain*, gestão da qualidade e gestão da produção.

Henrique Ajuz Holzmann - Professor assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

João Dallamuta - Professor assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Engenharia de Telecomunicações pela UFPR. MBA em Gestão pela FAE *Business School*, Mestre pela UEL. Trabalha com os temas: Inteligência de Mercado, gestão Engenharia da Qualidade, Planejamento Estratégico, Estratégia de Marketing.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-194-7

