

# SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS DE POLI (L-ÁCIDO LÁTICO) E GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A. F. PERES<sup>1</sup> e K. W. MIRANDA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC  
E-mail para contato: afeperes@hotmail.com

**RESUMO** – Com o objetivo de proporcionar um novo destino à glicerina e alterar as propriedades térmicas do PLLA, neste trabalho foram obtidos polímeros biodegradáveis a partir da abertura do anel do L-lactídeo, em 120°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando 2,69%, 5,37% e 8,06% em massa do catalisador octanoato de estanho II. As reações foram realizadas com a glicerina comercial e purificada do biodiesel, com a finalidade de avaliar a influência de ambas sobre as características do polímero. Através das análises por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria, observou-se que os polímeros PLLA/Glicerol tiveram reduções na temperatura de transição vítreia, temperatura de fusão, grau de cristalinidade e temperatura inicial de perda de massa, quando comparadas ao PLLA. Os resultados das análises de infravermelho evidenciaram a redução dos picos referentes aos agrupamentos OH com o aumento do tempo reacional e a concentração de catalisador, o que caracteriza as ligações químicas entre o L-lactídeo e o Glicerol.

**Palavras-Chave:** Biodiesel; Glicerina; Poli(L-ácido lático); Polímeros.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o provável esgotamento do petróleo ocorre o crescimento de pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas. Dentre essas tecnologias destaca-se o biodiesel, um combustível biodegradável, obtido geralmente a partir de óleos vegetais (BEATRIZ *et al.*, 2011; VASCONLEOS, 2012).

Teoricamente, para cada 90m<sup>3</sup> de biodiesel produzido são gerados 10m<sup>3</sup> de glicerina. Vasconcelos (2012, p. 60) já previa que no Brasil, após a introdução do B5 (diesel com 5% de biodiesel) em 2013, haveria um excedente de 260 mil toneladas de glicerina por ano. Desta forma, a viabilização econômica do biodiesel está vinculada à descoberta de novas aplicações e mercado para esse subproduto. Segundo Medeiros e Lago (2011) um uso alternativo para glicerina é utilizá-la como matéria-prima em novas polimerizações, inclusive com biopolímeros como o PLLA.

O poli (L-ácido lático), também conhecido como PLLA, trata-se de um poliéster alifático formado a partir da polimerização por condensação do L-ácido lático ou por abertura do anel do L-lactídeo. Ele pertence à família dos poli(α-hidróxi ácidos), uma das classes de polímeros mais atrativas e promissoras, pois além de biorreabsorvíveis também são materiais biocompatíveis, o

que lhes permitem ser utilizados em diversas aplicações na área biomédica. A presença das ligações éster na sua cadeia tornam os poli( $\alpha$ -hidróxi ácidos) hidroliticamente instáveis, podendo ser degradados em contato com os fluidos corpóreos, resultando em produtos que são reabsorvidos pelo organismo em conjunto com o metabolismo dos carboidratos (CASARANO, 2009).

Apesar das vantagens exibidas pelo PLLA (resistência à tração, biodegradabilidade, origem renovável e bom comportamento termoplástico) seu elevado custo de produção, longo tempo de degradação (2 a 5 anos) e alta cristalinidade, que o tornam rígido e quebradiço, dificultam a utilização desse material em outras áreas. (MINATA, 2013, p. 242).

A síntese de polímeros de PLLA com outras substâncias, como a glicerina, possibilita alterar suas propriedades físico-químicas. A união de unidades de glicerol ao polímero permite diminuir a interação molecular entre as cadeias de PLLA, reduzindo a sua temperatura de transição vítreia ( $63^{\circ}\text{C}$ ), de fusão cristalina ( $178^{\circ}\text{C}$ ), aumentando sua flexibilidade e, consequentemente, reduzindo seu custo produtivo e favorecendo sua aplicação como biomaterial (AURAS, 2011, p. 192).

O polímero produzido, PLLA/Glicerol, pode ser utilizado tanto no setor de embalagens de rápida descartabilidade quanto na fabricação de dispositivos médicos e implantes biorreabsorvíveis, sendo que quando descartado no solo, o mesmo poderá servir de nutrientes a microrganismos que reduzirão a sua cadeia a dióxido de carbono e água, já que tanto o PLLA quanto o glicerol podem ser obtidos de fontes renováveis (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Diante dos fatos expostos, a utilização da glicerina proveniente da produção de biodiesel para síntese de polímeros biodegradáveis com o Poli (L-ácido lático) pode ajudar a solucionar dois problemas: a expansão da aplicação do PLLA através da mudança de suas propriedades térmicas e a transformação da glicerina em um produto de maior valor agregado, que poderá ser comercializado a preços mais justos prevenindo seu descarte incorreto no meio ambiente.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

A glicerina bruta, proveniente de gorduras vegetais, foi cedida pela empresa EcoBiosul. Para o processo de purificação da glicerina foi utilizado etanol (marca Quimidrol), ácido fosfórico (Dinâmica) e hidróxido de sódio (Fmaia). Para a síntese dos polímeros utilizou-se octanoato de estanho II (Aldrich), tolueno (LiChrosolv), L-lactídeo (Purac), glicerina (simoquímica) e glicerina purificada. No processo de purificação dos polímeros foi empregado metanol da marca Purac.

### 2.2. Purificação da glicerina proveniente do biodiesel

Acidificação e decantação: A glicerina bruta foi aquecida a  $60^{\circ}\text{C}$  e depois de fundida teve seu pH ajustado para 4 com a adição de ácido fosfórico. O acidificado foi colocado em um funil de separação e permaneceu em repouso durante 5 horas para que decantasse. A fase leve é composta por ácidos graxos e a fase pesada por glicerina. O produto obtido é denominado como glicerina loira.

Salting-outing: A glicerina decantada teve o seu pH ajustado para 5, visto que esse é o valor onde ocorre a precipitação de sais e gorduras mais eficiente. Adicionou-se álcool na proporção de 2:1 em relação ao volume de glicerina, agitou-se a solução e esta ficou em descanso por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, a glicerina foi filtrada a vácuo. A Figura 1 exibe a glicerina antes do processo *salting-outing* (Figura 1-a), depois de 24 horas (Figura 1-b) e o precipitado retido durante a filtração (Figura 1-c).

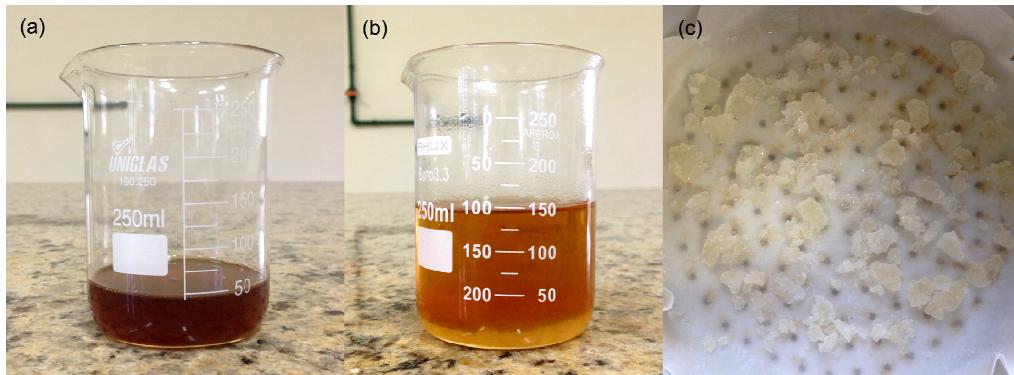


Figura 1 – Etapas do processo salting-outing

Evaporação: Com o intuito de retirar água e o álcool proveniente da produção do biodiesel e do processo salting-outing, a glicerina foi encaminhada para um evaporador rotativo acoplado a uma bomba a vácuo. A temperatura foi mantida a 95°C e a pressão a 600 mmHg.

### 2.3. Síntese dos polímeros

O poli (L-ácido lático) foi sintetizado pela técnica de polimerização em solução, empregando octanoato de estanho II como agente iniciador da reação, glicerina como co-iniciador e tolueno como solvente. As proporções molares de iniciador e co-iniciador estudadas foram (1:1; 2:1 e 3:1) com o objetivo de produzir cadeias poliméricas iniciadas por razões diferentes de grupo hidroxila, visto que a glicerina é trifuncional. As sínteses foram conduzidas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, a 120°C, com tempo de reação de 3, 6, 9 e 12 horas. Os experimentos que apresentaram as mudanças mais significativas nas propriedades térmicas do polímero foram realizados em duplicita, sendo que na primeira vez empregou-se a glicerina comercial e na segunda a glicerina purificada do biodiesel.

Também foi realizada a síntese do PLLA puro, com o intuito de comparar suas propriedades com as dos polímeros PLLA/Glicerol. A síntese foi realizada empregando apenas L-lactídeo, octanoato de estanho e tolueno como solvente. As reações ocorreram na temperatura de 120°C, durante 12 horas e o com mesmo equipamento do experimento do PLLA/Glicerol.

### 2.4. Purificação dos Polímeros

As alíquotas retiradas do meio reacional foram precipitadas em metanol. O precipitado foi filtrado a vácuo em capela de exaustão e, em seguida, encaminhado para a estufa à temperatura de 50°C pelo período de 24 horas para retirada de possíveis vestígios de solvente e umidade. Após esse procedimento, o polímero foi armazenado no dessecador a vácuo.

## 2.5. Métodos de caracterização

Os ensaios de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) foram realizados para identificar as modificações químicas apresentadas pelos polímeros quando comparados ao PLLA e a glicerina. A glicerina purificada, a glicerina comercial, o PLLA e os polímeros PLLA/Glicerol (na forma de pó), foram analisados em um equipamento *Spektrum One Perkin Elmer*, 64 scans, a temperatura ambiente, com comprimento de onda variando entre 500 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para obter as temperaturas de transição vítreia, de cristalização, de fusão, a variação da entalpia de fusão e o grau de cristalinidade para o PLLA e o PLLA/Glicerol. As análises foram realizadas no equipamento da TA Instruments modelo Q50. Os polímeros e o PLLA foram submetidos a dois ciclos de aquecimento, o primeiro elevou a temperatura de 20 a 200°C, a uma taxa de 10°C/min. Em seguida, a amostra foi resfriada até -50°C minutos e depois, aquecida novamente até 200°C na mesma taxa. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com um fluxo de 40 mL/min.

Para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) em um equipamento da TA Instruments modelo Q50. O PLLA e os polímeros PLLA/GLicerol foram aquecidos em um porta amostra de platina, de 20 a 400°C a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de gás igual a 40 mL/min.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização da glicerina purificada do biodiesel

Análises Físico-Químicas: A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas da glicerina bruta e da glicerina purificada. A densidade e a condutividade alcançadas encontram-se próxima a da glicerina comercial (1,242 g/cm<sup>3</sup> e 100 µS/cm<sup>3</sup>). A quantidade de glicerina obtida após o processo de purificação foi em torno de 20% do volume total de glicerina bruta utilizada.

Tabela 1 – Propriedades da glicerina antes e depois do processo de purificação

Amostras	pH	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Condutividade (µS/cm)
Glicerina Bruta	9,09	1,309	391
Glicerina Purificada	5,75	1,225	125

Conforme os resultados mostrados na Tabela 1 pode-se observar uma redução na densidade e condutividade da glicerina purificada em relação aos valores da glicerina bruta. Esse evento deve-se à remoção dos sais durante o processo *salting-outing*, onde a adição do etanol faz com que aconteça a formação de ligações de hidrogênio entre o álcool e o glicerol, diminuindo a solubilidade dos sais e ocasionando a precipitação dos mesmos. Caso a técnica *salting-outing* não tivesse sido efetuada, os sais se cristalizariam no fundo do balão durante a roto-evaporação.

Infravermelho: As amostras da glicerina comercial (Figura 2-a) e da glicerina purificada do biodiesel (Figura 2-b), submetidas à análise de infravermelho, apresentaram picos com bandas de absorção muito semelhantes, conforme pode ser verificado a seguir.

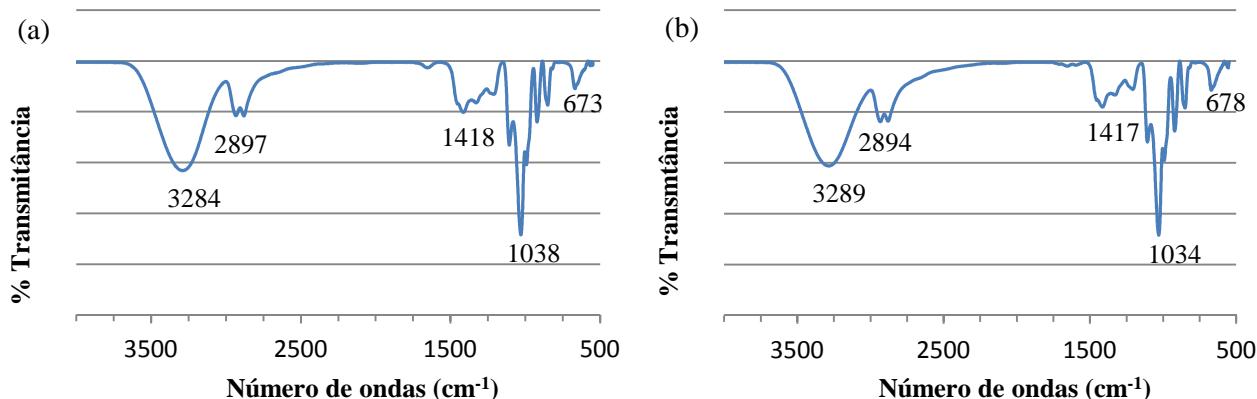


Figura 2 – Espectro de FTIR para a glicerina comercial e purificada

Comparando-se os espectros obtidos para a glicerina comercial e para glicerina purificada nota-se que houve apenas leves mudanças nas intensidades dos picos nas regiões de 3200 cm<sup>-1</sup> e 2800 cm<sup>-1</sup>, que correspondem à deformação axial dos grupamentos O-H e à deformação axial das ligações C-H e CH<sub>2</sub>, respectivamente. Tal alteração pode estar associada à presença de água ou alguma impureza na glicerina purificada, visto que só foi realizada uma etapa de evaporação. No entanto, mesmo com essa observação verifica-se que o método de purificação é eficiente.

### 3.2. Caracterização dos polímeros PLLA/Glicerol

Os principais valores de banda de absorção exibidos pelo PLLA e os polímeros foram reunidos na Tabela 2 e estão de acordo com a literatura (ERBETTA *et al.*, 2011; SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Tabela 2 – Principais picos para os espectros de PLLA e PLLA/Glicerol

Região (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Química	Deformação
3600	O-H	Axial
3000 - 2900	C-H e CH <sub>2</sub>	Axial
1750	C=O (éster)	Axial
1450	CH <sub>3</sub>	Angular Assimétrica
1380	CH <sub>3</sub>	Angular Simétrica
1360	C-H	Angular
1100	C-O	Axial
1000	C-O-C	Axial
750	C-H	Angular

Nos espectros dos polímeros as bandas em 3600 cm<sup>-1</sup> diminuíram com o aumento do tempo reacional em todas as amostras, o que indica que o L-lactídeo está reagindo com os grupos OH do glicerol. Essa redução também evidencia que não há excesso de glicerol no meio, pois após 12 horas de reação o pico em 3600 cm<sup>-1</sup> mostra intensidade análoga ao espetro do PLLA.

Em relação à proporção de Sn(Oct)<sub>2</sub> utilizada, verifica-se quanto maior a quantidade de catalisador utilizada, mais rápida é a reação química entre o L-lactídeo e as hidroxilas do glicerol

e, consequentemente mais acelerada é a redução do pico OH no espectro dos polímeros. Essa influência pode ser visualizada no espectro para o polímero com 3,96 g de Sn(Oct)<sub>2</sub>, onde a banda referente às hidroxilas apresenta nas primeiras 3 horas de reação intensidade de pico análoga ao polímeros de 2,64g de Sn(Oct)<sub>2</sub> com 12 horas de reação. Deste modo, quanto maior a proporção de catalisador, maior a probabilidade de todas as hidroxilas participarem da reação.

A Tabela 3 sumariza os valores de temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do PLLA e dos seus polímeros sintetizados.

Tabela 3 – Dados de DSC obtidos para o PLLA e os polímeros PLLA/Glicerol

Amostras	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C) 1º Aq.	$T_m$ (°C) 2º Aq.	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLLA – 12h	52,5	172,9	160,5	86,2	46,3	48,3
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 3h	48,3	169,4	161,0	93,4	44,4	47,4
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 6h	52,0	164,4	159,9	103,9	39,1	41,7
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 9h	50,5	164,7	158,7	101,4	37,4	40,6
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h	50,1	163,1	150,4	100,8	32,9	34,4
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 3h	49,1	156,4	154,1	101,3	29,7	31,7
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 6h	41,8	157,4	147,1	97,1	27,5	29,4
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 9h	49,0	157,6	153,5	104,5	27,4	29,2
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h	43,3	155,1	149,8	96,9	27,2	29,1
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h <sup>b</sup>	39,7	156,0	144,8	99,5	31,3	33,4
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 3h	50,9	153,6	154,7	100,5	35,7	38,1
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 6h	47,7	156,8	152,2	103,7	26,6	28,4
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 9h	29,6	151,6	141,2	92,3	20,6	22,0
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h	28,6	148,6	136,4	90,9	15,9	17,1
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h <sup>b</sup>	27,1	151,4	134,9	94,7	19,5	20,8

<sup>b</sup>sintetizado com a glicerina purificada

A cristalinidade teve uma redução significativa em relação ao PLLA, principalmente para os polímeros sintetizados com 2,64 e 3,96g de Sn(Oct)<sub>2</sub>. Este fato tende a estar relacionado à proporção de catalisador, que conforme aumenta, favorece a probabilidade de o L-lactídeo reagir com os três grupos funcionais da glicerina, produzindo polímeros ramificados. Tais polímeros possuem regiões mais desorganizadas, com cadeias afastadas e menor grau de cristalinidade.

A adição de glicerol também é um fator que pode expressar grande influência sobre as propriedades mecânicas do material obtido, pois o PLLA ao ligar-se nos grupos hidroxila do glicerol tem suas cadeias afastadas, aumentando a mobilidade molecular e, consequentemente, a flexibilidade do polímero (SHIMAZU *et al.*, 2009, p. 81).

Segundo Casarano (2009) o grau de cristalinidade de um polímero reflete na sua taxa de degradação, pois a diminuição da cristalinidade conduz a uma menor interação molecular, o que significa menos energia necessária para ruptura das ligações intermoleculares e uma degradação mais rápida. Assim, espera-se que o PLLA/Glicerol apresente maior velocidade de degradação.

Referente às sínteses realizadas com a glicerina purificada do biodiesel, verifica-se que não houve uma diferença significativa entre as propriedades térmicas obtidas com tal glicerina e com a glicerina encontrada comercialmente. Desta forma, há a possibilidade de criar uma nova utilização para esse subproduto e obter polímeros sem eloquentes alterações na qualidade final.

A Tabela 4 apresenta a variação de massa ( $\Delta m$ ), a temperatura do início de perda de massa ( $T_i$ ), onde perda de massa é máxima ( $T_{pico}$ ) e a temperatura final de perda de massa ( $T_f$ ).

Tabela 4 – Dados de TG obtidos para o PLLA e os polímeros PLLA/Glicerol

Amostras	$T_i$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta m$ (%)
PLLA – 12h	178,5	243,6	260,1	99,4
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 3h	153,1	233,8	254,9	99,1
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 6h	170,3	236,7	252,7	99,2
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 9h	169,4	245,7	260,5	99,1
1,32g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h	170,5	252,6	264,0	97,6
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 3h	159,4	226,7	246,6	98,8
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 6h	165,9	231,2	251,8	98,7
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 9h	164,7	230,5	251,2	98,6
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h	164,9	233,1	254,5	98,5
2,64g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h <sup>b</sup>	164,9	242,2	265,2	98,1
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 3h	160,4	227,4	246,2	98,3
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 6h	161,7	219,1	248,1	98,0
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 9h	160,4	239,9	255,2	97,2
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h	157,3	215,9	246,4	97,6
3,96g (SnOct) <sub>2</sub> – 12h <sup>b</sup>	159,4	231,4	262,1	98,4

<sup>b</sup>sintetizado com a glicerina purificada

Nas curvas termogravimétricas para os polímeros sintetizados, os mesmos mostram-se termicamente menos estáveis que o PLLA, pois suas temperaturas iniciais de perda de massa estão entre 153°C e 170°C, valores inferiores ao exibido pela amostra de PLLA (178,5°C). A razão para essa maior facilidade de degradação térmica do PLLA/Glicerol pode ser atribuída, além da baixa massa molar, à presença de glicerol, conforme estudos de Júnior et al. (2011, p. 5).

De modo geral, as curvas TG para o PLLA e o PLLA/Glicerol não apresentam diferenças drásticas. Todas exibem perda de massa superior a 97% e uma única etapa de decomposição, que foi verificada através da aplicação da curva DTG, onde se confirmou que não havia reações sobrepostas. O PLLA e alguns polímeros apresentaram uma perda de massa próxima a 1% entre 90°C e 120°C, cuja derivada foi de ordem zero e supostamente refere-se à presença de umidade.

#### 4. CONCLUSÃO

A síntese de polímeros biodegradáveis mostra-se eficiente para as três proporções de catalisador empregadas: 1,32g, 2,64g e 3,96g de Sn(Oct)<sub>2</sub>. Todos os polímeros apresentaram mudanças nas propriedades térmicas quando comparadas ao PLLA. Todas as amostras apresentaram reduções nos valores de temperatura de transição vítreia, cristalização, fusão e no

grau de cristalinidade. As mesmas apresentaram temperatura inicial de decomposição inferior ao PLLA e perda de massa em uma única etapa, o que demonstra que não há glicerol residual.

As sínteses realizadas com o glicerol comercial e com a glicerina purificada do biodiesel apresentam propriedades análogas, o que evidencia a eficiência no processo de purificação. Entre os polímeros sintetizados, o experimento com 3,96 g de Sn(Oct)<sub>2</sub> para 12 horas de reação foi o que apresentou mudanças mais expressivas. O mesmo obteve as maiores reduções nas propriedades térmicas e aparentemente os maiores de índice de polimerização com as hidroxilas do glicerol, visto que seu espectro de FTIR resultou na menor intensidade do pico OH após a síntese.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESC pelo suporte financeiro e à UniSociesc pelo apoio.

## 6. REFERÊNCIAS

- AURAS, R. Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications. *John Wiley & Son*, 2011.
- BEATRIZ, A.; *et al.* Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306-319. 2011.
- CASARANO, Romeu. Copolímeros Biodegradáveis com Potencial uso como Biomateriais. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ERBETTA, Cynthia D. C.; *et al.* Síntese e caracterização térmica e química do copolímero poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo). *Polímeros*, v. 21, n. 5, p. 376-382. 2011.
- JÚNIOR, Carlos; *et al.* Estudo Termogravimétrico da Poliacrilonitrila com o Plastificante Glicerol. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2011.
- MEDEIROS, M. A.; LAGO, R. M. Polimerização do Glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais. *Química Nova*, v. 34, n. 6, p. 1079-1084. 2011.
- MINATA, M. K.; *et al.* Estudo da biocompatibilidade da blenda de poli(L-ácido láctico)/policaprolactona-triol. *Polímeros*, v. 23, n. 2, p. 242-247. 2013.
- MOTTA, Adriana C; DUEK, Eliana A. R.. Síntese, caracterização e degradação "in vitro" do Poli(L-ácido láctico). *Polímeros*, v. 16, n. 1, p. 26-32. 2009.
- SILVERSTEIN, Robert M.; *et al.* Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SHIMAZU, Angélica; *et al.* Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. Semina: Ciências Agrárias, v. 28, p. 79-88. 2009.
- VASCONCELOS, Y. Resíduos bem vindos: subproduto do biodiesel pode ser para suprimir poeira de vagões de minério. Pesquisa FAPESP, v. 196, p. 58-63. 2012.