

Métodos de separação como auxiliares para alguns processos industriais e para o tratamento ou aproveitamento de resíduos e coprodutos gerados pela indústria

Elisandra Carolina Martins
(Organizadora)



**MÉTODOS DE SEPARAÇÃO COMO AUXILIARES
PARA ALGUNS PROCESSOS INDUSTRIAIS E PARA
O TRATAMENTO OU APROVEITAMENTO DE
RESÍDUOS E COPRODUTOS GERADOS PELA
INDÚSTRIA**

**Elisandra Carolina Martins
(Organizadora)
ATENA EDITORA**

Elisandra Carolina Martins
(Organizadora)

**MÉTODOS DE SEPARAÇÃO COMO AUXILIARES
PARA ALGUNS PROCESSOS INDUSTRIAIS E PARA
O TRATAMENTO OU APROVEITAMENTO DE
RESÍDUOS E COPRODUTOS GERADOS PELA
INDÚSTRIA**

Atena Editora
Curitiba – Brasil
2017

2017 by Elisandra Carolina Martins

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Edição de Arte e Capa: *Geraldo Alves*

Revisão: *Os autores*

Conselho Editorial

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho (UnB)

Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior (UFAL)

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto (UFPEL)

Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua (UNIR)

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson (UTFPR)

Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior (UEPG)

Profª Drª Lina Maria Gonçalves (UFT)

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa (FACCAMP)

Profª Drª Ivone Goulart Lopes (Istituto Internazionale delle Figlie de Maria Ausiliatrice)

Prof. Dr. Carlos Javier Mosquera Suárez (UDISTRITAL/Bogotá-Colombia)

Prof. Dr. Gilmei Francisco Fleck (UNIOESTE)

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

M593

Métodos de separação como auxiliares para alguns processos industriais e para o tratamento ou aproveitamento de resíduos e coprodutos gerados pela indústria / Organizadora Elisandra Carolina Martins. – Curitiba (PR): Atena, 2017.

212 p. : 5.190 kbytes

Formato: PDF

ISBN: 978-85-93243-19-6

DOI: 10.22533/1961503

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. 2. Química industrial. 3. Separação (Tecnologia) - Química. I. Martins, Elisandra Carolina. II. Título.

CDD-660.2

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

2017

Proibida a reprodução parcial ou total desta obra sem autorização da Atena Editora

www.atenaeditora.com.br

E-mail: contato@atenaeditora.com.br

Apresentação

Os métodos de separação são utilizados para isolar um componente presente em uma mistura. Em geral, recorre-se aos métodos de separação quando é necessário eliminar um interferente, purificar uma amostra ou como uma etapa de preparo da amostra. Esses métodos são muito importantes em sínteses, na química industrial, nas ciências biomédicas e nas análises químicas.

Diversos são os métodos de separação que podem ser utilizados. Neste material são apresentados principalmente estudos envolvendo métodos de adsorção e a técnica de extração líquido-líquido. De forma geral, a adsorção pode ser definida como o processo em que uma substância química reage na superfície de uma fase. A extração líquido-líquido é baseada na partição de um soluto entre dois líquidos imiscíveis entre si.

A partir dos princípios da adsorção, são apresentados estudos que visam: *i)* avaliar a possibilidade do uso de adsorventes alternativos de baixo custo, como a casca de arroz (para adsorver o azul de metileno) e a polpa de azeitona residual (gerada pela indústria de extração do azeite e da produção de azeitonas de mesa) para a remoção de íons cobre de uma solução sintética; *ii)* descrever o processo de adsorção do chumbo em solução aquosa avaliando diversos modelos, como os de Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevish (D-R) e Temkin; *iii)* fornecer informações para auxiliar a remoção de gás carbônico do gás natural por adsorção.

A técnica de extração líquido-líquido foi utilizada pelos autores para extrair o linalol presente no óleo de laranja (coproduto das indústrias de suco de laranja), para separar o cobalto do níquel e para purificar biomoléculas. Além das técnicas de extração líquido-líquido, esta coletânea abrange diversos outros métodos de separação, os quais foram utilizados para a purificação do biodiesel, tratamento de efluentes líquidos de uma lavanderia têxtil, tratamento do lixo eletrônico e a recuperação de metais e para a extração de triacilgliceróis (TAG) presente em microalgas. Também é apresentado um estudo de otimização do método de separação utilizado para a clarificação de calda de açúcar.

Estudos que fornecem informações sobre características físico-químicas do glicerol, de hidrocarbonetos, de sistemas binários envolvendo líquidos iônicos e da ureia também contemplam esta coletânea. Estas informações são de extrema importância para a indústria.

Desejo a todos uma excelente leitura!

Elisandra Carolina Martins

SUMÁRIO

Capítulo I

ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO MODELOS ISOTÉRMICOS TRADICIONAIS

Flávio Caldeira Silva, Taciana Soares do Carmo, Maria Aparecida Barros e Moilton Ribeiro Franco Junior.....08

Capítulo II

AVLIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CASCA DE ARROZ IN NATURA E MODIFICADA VIA ULTRASSOM

Dison Stracke Pflingsten Franco e Guilherme Luiz Dotto.....19

Capítulo III

MODELAGEM CINÉTICA DA BIOADSORÇÃO DE ÍONS COBRE (Cu) UTILIZANDO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Tiago Lima Procópio, Nathália Carvalho da Silva, Douglas Martins Torres, Cristiane de Souza Siqueira Pereira, Orlando dos Santos Pereira e Miguel Rascado Fraguas Neto.....30

Capítulo IV

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR ISOSTÉRICO PARA A ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA NaY E CARVÃO ATIVADO

Paola dos Santos Gaschi, Joziane Gimenes Meneguim, Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, Edson Antônio da Silva, Jailton Nascimento e Pedro Augusto Arroyo.....40

Capítulo V

SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO LINALOL ATRAVÉS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Thatianne Caminha da Silva, Luciana Yumi Akisawa Silva e Patrícia Fazzio Martins Martinez.....49

Capítulo VI

EXTRAÇÃO DE COBALTO E SEPARAÇÃO NÍQUEL E COBALTO DE LICOR SULFÚRICO RICO EM NÍQUEL – ESTUDO EM BANCADA E MICROBATERIA DE MISTURADORES-DECANTADORES

Fabrcio Eduardo Bortot Coelho, Heitor Ribeiro da Silva, Estêvão Magno Rodrigues Araújo, Julio César Balarini, Tânia Lúcia Santos Miranda e Adriane Salum.....61

Capítulo VII

PARTIÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COM PEG/SULFATO DE SÓDIO

José Guilherme Lembi Ferreira Alves, Luana Benatti de Aquino Gargano, André Tetsuo Shashiki, André Kazuo Kobayashi, Olga Lucía Mondragón Bernal e Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo.....71

Capítulo VIII

TERRA DE DIATOMÁCEA COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Rafael Luiz Temóteo, Svetlana Fialho Soria Galvarro e Deusanilde de Jesus Silva.....79

Capítulo IX

ESTUDO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO ETANOL NÃO REAGIDO APÓS A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*, Jacq)

Mario Augusto Duarte da Luz, Douglas Alberto Rocha de Castro, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Helena Gabriela dos Santos Souza, Romero Moreira Oliveira e Nélio Teixeira Machado.....92

Capítulo X

AValiação DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DO USO DA ELETROCOAGULAÇÃO E POLÍMEROS NATURAIS

Paula Cristina de Souza, Nehemias Curvelo Pereira, Paulo Henrique Rodrigues, Vanessa Marconi Jamarim, Giovanna Beatriz Eler de Almeida e Laís Regina dos Santos.....100

Capítulo XI

RECUPERAÇÃO DE METAIS PRESENTES EM LIXO ELETRÔNICO

Ricardo França Furtado da Costa, Filipe Souza Almeida, Lúrima Uane Soares Faria e Leonardo Ramos Paes de Lima.....109

Capítulo XII

AValiação TÉCNICA DA EXTRAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS DE MICROALGAS USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Ana Lucia Barbosa de Souza, Danielle Bessa, Roberta Benicá Sartori, Roberto Bianchini Derner e Marisa Fernandes Mendes.....119

Capítulo XIII

CINÉTICA DA CLARIFICAÇÃO DA CALDA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO DE FLOTAÇÃO COM AR DISSOLVIDO (FAD)

Leandra Cristina Crema Cruz, Roger Darros Barbosa, Pedro Alexandre da Cruz e Lina María Grajales Agudelo.....130

Capítulo XIV

ROTAS REACIONAIS E ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE OXIDESIDRATAÇÃO DO GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO

Heitor Otacílio Nogueira Altino e Sarah Arvelos.....141

Capítulo XV

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS ENVOLVENDO CO₂, HIDROCARBONETOS E ÁGUA

Reinaldo Coelho Mirre, Fábio Pedro do Nascimento, Eduardo Rocha de Almeida Lima, Márcio Luis Lyra Paredes e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.....152

Capítulo XVI

ANÁLISE DA CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA E MODELAGEM A ALTAS PRESSÕES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS (IMIDAZÓLIO) E CO₂

Pedro Felipe Arce Castillo e Jefferson Ferreira Guimarães.....162

Capítulo XVII

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA UM SISTEMA DE SEDIMENTAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Fabiola Dias da Silva Curbelo, Gabrielly dos Santos Maciel e Alfredo Ismael Curbelo Garnica.....175

Capítulo XVIII

ESTIMATIVA DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM SOLUÇÃO DE ISOPROPANOL

Jéssica Borges Rodrigues, Marcela Félix Pinto e Ricardo Amâncio Malagoni.....184

CAPÍTULO I

ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO MODELOS ISOTÉRMICOS T RADICIONAIS

Flávio Caldeira Silva
Taciana Soares do Carmo
Maria Aparecida Barros
Moilton Ribeiro Franco Junior

ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO MODELOS ISOTÉRMICOS TRADICIONAIS

Flávio Caldeira Silva

Instituto Federal do Triângulo Mineiro - Campus Ituiutaba

Taciana Soares do Carmo

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

Maria Aparecida Barros

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

Moilton Ribeiro Franco Junior

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

RESUMO: Na literatura, existe uma relativa quantidade de dados experimentais para adsorção de chumbo em solução aquosa como uma função do pH, força iônica, temperatura, concentração de chumbo e quantidade de adsorvente. Análise termodinâmica dos dados experimentais pode indicar e claramente explica que tipo de processo está ocorrendo em solução. Vários modelos tradicionais tais como os de Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevish (D-R) e Temkin estão disponíveis para descrever os processos de adsorção e foram testados nesse trabalho. Os resultados mostraram que a adsorção de chumbo, em diferentes superfícies, é um fenômeno isotérmico (ΔH° negativo) e espontâneo ou favorável (ΔG° negativo).

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; modelos isotérmicos; chumbo; soluções; termodinâmica.

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados são, frequentemente, poluentes provenientes de atividades e de processos industriais como curtumes, mineração e produção de fertilizantes. (Dias et al, 2011; Sebok, 2007; Moreno, 2005; Moreno et al, 2004).

Alguns metais pesados, como cromo, alumínio, cádmio e chumbo, além de não serem degradáveis pelo meio ambiente, são prejudiciais a saúde, por serem tóxicos mesmo em pequenas concentrações. A toxicidade desses metais engloba tanto a contaminação de plantas, água e animais, e para tanto a remoção ou eliminação destes metais (Sebok, 2007, Teixeira, 2001, Viana et al, 1999; Facchini e Pasquini, 1997) do meio ambiente é uma importante maneira de se evitar problemas de saúde pública e meio ambiente.

Tecnologias como a separação por membranas (Yilmaz et al., 2006; Zemaitis et al., 1986; Goroka et al., 2008; Canevesi et al., 2009; Bash et al., 2008; Teixeira, 2001; Lowe e Hossan, 2008), osmose reversa (Moura et al., 2011; Liu et al., 2008), troca iônica (Mehablia et al., 1994; Sadyrbaeva, 2011) e evaporação são mecanismos utilizados para realizar a remoção de metais pesados de efluentes industriais (Freire et al., 2011; Araujo, 2008), todavia estes processos convencionais

não apresentam eficiência na remoção de metais pesados em situações de baixas concentrações. Sendo assim, o estudo da adsorção (Custodio et al., 2000; Alen et al., 2003; Basha et al., 2008; Foo et al. 2011; Kumar et al., 2010; Zola, 2007; Galbeiro e Gaubeur, 2012) tem sido uma alternativa importante na remoção de metais pesados de água residuárias (Bila, 2000; Dias et al. 2001). A propriedade principal dos adsorventes (Boniolo, 2008; foo et al.,2011; Falone et al., 2004) são a forte afinidade e alta capacidade de adsorver na remoção de metais pesados (Sebok, 2007). Outra vantagem da adsorção se deve a aplicação dos biosorventes (Boniolo, 2008, Baysal et al., 2009; Sari et al., 2007; Alen et al., 2003), como cascas de frutas e algas por exemplo, que apresentam uma afinidade natural pelo elementos metálicos. Característica esta que traz redução de custos, tornando o processo de eliminação de metais mais econômico quando comparado com métodos tradicionais.

Considerando que as isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução líquida em equilíbrio, o objetivo deste trabalho é determinar qual o modelo de isoterma (Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevish e Temkin) (Kumar et La., 2010; Foo et al., 2011; Galbeiro e Gaubeur, 2012) representa melhor a adsorção de chumbo para os diferentes tipos de biosorventes já estudados e disponíveis na literatura (Baysal et al, 2009; Boniolo, 2008).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A revisão bibliográfica permitiu encontrar resultados experimentais de adsorção para diferentes biosorventes em que o íon chumbo era capturado da solução líquida. Visando obter os reais valores numéricos publicados pelos autores, utilizou-se o software Plot digitalizer para e anotou-se os dados disponíveis. A partir dos dados retirados utilizou-se o software Statistic 7.0 para ajustes com as isotermas de adsorção e cálculos das grandezas termodinâmicas (Walas, 1985; Baysal et al., 2009) que envolvem os processos de equilíbrio da adsorção.

2.2 Modelos de isotermas de adsorção

Segundo McCabe et al. (2001), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorvato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

2.2.1 Isoterma de Temkin

Este modelo apresenta como o adsorbato e o adsorvente se interage. Neste modelo assume-se que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. O modelo de Temkin é dado por:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (1)$$

Em que:

R - Constante dos gases (8,314 J/molK)

T - Temperatura absoluta (K)

C_e - Concentração de equilíbrio do adsorbato(mg/L)

q_e - Quantidade de metal adsorvido por unidade de dosagem do adsorvente [mol/L]

A_T - constante de equilíbrio de Temkin (L/g)

b_T - constante de isoterma de Temkin

2.2.2 Isoterma de Dubinin – Radushkevish

A Equação de Dubinin – Radushkevish (D-R) descreve o processo de adsorção como um efeito de preenchimento de poro mais do que uma adsorção camada a camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvente-adsorbato e diferentes faixas de concentração. Este modelo assume a existência de um potencial de adsorção e a energia livre de adsorção é relacionada ao grau de preenchimento dos poros (Galbeiro e Gaubeur, 2005).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2)$$

Em que:

q_e - Quantidade de metal adsorvido por unidade de dosagem do adsorvente [mol/L]

q_m - Capacidade de adsorção [mol/g]

β - Coeficiente de atividade relacionada à sorção de energia [mol²/J²]

$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ onde: ε - Potencial de Polanyi

R - Constante dos gases (8,314 J/molK)

T - Temperatura absoluta (K)

C_e - Concentração de equilíbrio do adsorbato(mg/L)

2.2.3 Isoterma de Langmuir

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a da independência e equivalência dos sítios de adsorção. Segundo Boniolo (2008) o modelo de Langmuir é um dos mais utilizados no tratamento matemático de dados experimentais de processos de adsorção. Aplicável na adsorção em superfícies homogêneas é baseado teoricamente em três hipóteses:

1. A adsorção não ocorre além de uma monocamada;
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme;
3. A capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos, isto é, pressupõe que não haja interações entre as moléculas adsorvidas.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

onde:

C_e – Concentração de equilíbrio do metal [mg/L]

q_e - Quantidade de metal adsorvido [mg]

q_m - Constante da capacidade de adsorção [mg/g]

K_L - Constante da energia de adsorção [L/g]

2.2.4 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich corresponde a uma variação logarítmica. Essa isoterma procura levar em conta a influência das interações substrato-substrato existentes na superfície, foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (Zola, 2007).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Em que:

K_F - constante de Freundlich [mg/g];

n - Constante de Freundlich;

C_e - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L];

q_e - Quantidade de metal adsorvido [mg].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É possível constatar que a equação de Langmuir, na maioria dos casos, foi a que melhor se ajustou aos dados para os diferentes biossorventes utilizados e diferentes temperaturas de ensaio.

Em relação a temperatura não foi possível detectar a significância nos experimentos, por se tratarem de sistemas diferentes, mas levando-se em consideração o sistema que utilizou a vermiculita revestida com quitosana, no qual o teste foi realizado em duas temperaturas diferentes, pode se notar que quanto maior a temperatura maior a capacidade de adsorção para este caso. As Tabelas 1 e 2, apresenta os resultados das constantes de modelos calculadas a partir de ajustes das equações matemáticas de Langmuir, Freundlich, D-R e Temkin.

Tabela 1: Constantes calculadas para os diferentes autores, utilizando ajustes das equações matemática de Langmuir e Freundlich.

	Biosorvente	T(°C)	Langmuir			Freundlich		
			Q	b	R ²	K	1/n	R ²
1	Argila celtek	20,0	21,6400	0,0050	0,9910	0,4400	0,5900	0,9930
Δ			0,7893			0,0317		
2	Damasco	20,0	124,8100	0,1414	0,9960	28,0200	0,3500	0,9950
Δ			0,0161			0,0185		
3	Quitosana	25,0	419,5900	0,0072	0,9980	10,0300	0,5900	0,9670
Δ			0,0199			0,0693		
4	HAP	25,0	0,4520	24,1500	0,9930	0,5700	2,4000	0,8560
Δ			0,0641			0,1918		
5	LA	25,0	0,2800	1,0300	0,8070	0,1110	0,3900	0,8400
Δ			1,1478			0,1494		
6	Ácido cítrico em serragem de carvão ativado	30,0	0,5000	6,8400	0,9990	0,4800	0,4000	0,9830
Δ			0,0244			0,0327		
7	Coco	35,0	36,9000	258112,50	0,9500	6,2700	0,5500	0,9680
Δ			0,0105			0,0194		
8	Vermiculita revestida com quitosana	30,0	47,7300	0,0060	0,9120	0,4100	0,7700	0,9980
Δ			0,6751			0,0300		
9	Vermiculita revestida com quitosana	40,0	39,1300	0,0120	0,9780	0,6500	0,7200	0,9870
Δ			0,3801			0,0788		

1-Sari et al (2006); 2-Mouni et al (2011); 3-Qi(2004);4 e 5-Radoicic (2010); 6- Sreejalekshmi et al (2009); 7-Sekar et al (2004);8 e 9-Silva et al (2011); Δ- resíduos; HAP (hidroxiapatita); LA (apatita lisina);

Tabela 2: Constantes calculadas para os diferentes autores, utilizando ajustes das equações matemática de D-R e Temkin

	Biosorvente	T(°C)	D-R			Temkin		
			Q	b	R ²	B	A	R ²
1	Argila celtek	20,0	9,1500	0,0000	0,8630	648,6394	0,0963	0,9765
Δ			0,3868			1,0839		
2	Damasco	20,0	79,2800	0,0000	0,8260	0,1163	2,9168	0,9886
Δ			0,2585			4012,6850		
3	Quitosana	25,0	245,9900	0,0001	0,9440	28,4958	0,0848	0,9991
Δ			0,1968			3,4470		
4	HAP	25,0	0,3640	0,0000	0,8360	40904,230	1228,650	0,9653
Δ			0,4483			0,0342		
5	LA	25,0	0,0800	0,0000	0,5700	75139,9700	48,1000	0,8030
Δ			0,5377			0,0354		
6	Ácido cítrico em serragem de carvão ativado	30,0	0,4400	0,0000	0,9920	121,8234	0,4097	0,9965
Δ			0,1287			1,7269		
7	Coco	35,0	2,0900	0,0000	0,8350	-	-	-
Δ			0,0287			-		
8	Vermiculita revestida com quitosana	30,0	6,8700	0,0000	0,7660	481,8440	0,2993	0,8977
Δ			0,6855			4,4572		
9	Vermiculita revestida com quitosana	40,0	7,6300	0,0000	0,7680	469,9772	0,4391	0,9426
Δ			0,6816			3,6230		

1-Sari et al (2006); 2-Mouni et al (2011); 3-Qi(2004);4 e 5-Radoicic (2010); 6- Sreejalekshmi et al (2009); 7-Sekar et al (2004);8 e 9-Silva et al (2011); Δ- resíduos; HAP (hidroxiapatita); LA (apatita lisina);

Dos adsorventes testados, destaca-se a argila Celtek, que se ajustou melhor as quatro isotermas testadas. Apesar da equação de Langmuir ser na maioria dos casos a que apresenta melhor ajuste, temos exemplos [1,5 e 8] nos quais não foi, mostrando que os ensaios não ocorreram em uma monocamada.

Com o objetivo de determinar as características do processo, as grandezas termodinâmicas (Walas, 1985; Baysal et al., 2009) foram calculadas a partir da constante b do modelo de Langmuir, utilizando as seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \quad (6)$$

$$\ln b = \frac{S^\circ}{R - \Delta H^\circ / RT} \quad (7)$$

os valores de ΔH° e ΔS° podem ser calculados a partir da inclinação e da intercessão do gráfico de $\ln b$ em função de $1/T$.

A tabela 3 ilustra os valores das propriedades termodinâmicas, calculadas utilizando-se as equações (5,6 e 7). Dessa forma, avaliando os resultados dessa Tabela é possível avaliar os aspectos gerais do processo de adsorção que ocorre.

Tabela 3 - Constantes termodinâmicas de adsorção obtidas para chumbo, utilizando os dados dos diferentes autores.

	Biosorvente	T (° C)	(kJ/mol) ΔG°	(kJ/mol) ΔH°	(J/molK) ΔS°
1	Acido cítrico em serragem de carvão ativado	30,0	-9,6658	-9,6195	46,3100
2	Coco	35,0	-27,4856	-27,2818	203,7800
3	Damasco	20,0	-8,5851	-8,5435	41,5900
4	Quitosana	25,0	-7,8670	-7,8396	36,4200
5	Argila celtek	20,0	-7,3491	-7,3150	34,1176
6	Vermiculita revestida com quitosana	30,0	-7,7914	-7,7562	35,2100
6	Vermiculita revestida com quitosana	40,0	-8,8404	-8,8007	39,6700
7	HAP (hydroxyapatite)	25,0	-10,8645	-10,8089	55,5500
7	LA	25,0	-7,4683	-7,4342	34,0800

1 - Sreejalekshmi et al (2009); 2-Sekar et al (2004); 3-Mouni et. al (2011); 4-Qi(2004); 5-Sari et al (2006); 6-Silva et al (2011); 7-Radoicic (2010); Δ- resíduos; HAP (hidroxiapatita); LA (apatita lisina);

Os valores negativos para entalpia (ΔH°), sugerem a natureza exotérmica do processo, os valores positivos para entropia (ΔS°) refletem a afinidade do Pb(II) em relação a superfície de sorção do adsorvente, já os valores negativos encontrados para a energia livre de Gibbs, confirmam a natureza espontânea do processo de adsorção do metal.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que ajustes utilizando as isoterma de equilíbrio é uma informação de grande relevância para se modelar processos isotérmicos de separação por adsorção.

Deste modo, diversos modelos de equilíbrio, quatro modelos foram testados, destacando-se Langmuir que se ajustou melhor devido a sua simplicidade e, em alguns casos, a sua aplicabilidade.

Os resultados mostram também que a adsorção é um processo eficiente, além de simples, econômico e aplicável a aos diversos tipos de adsorvente.

REFERÊNCIAS

ALLEN, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, P. A., Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**. 2003, p. 143-152

ARAUJO, A.O., [Remoção de nitratos e nitritos por eletrodialise](#), XVII Feira de iniciação científica, 2008.

BASHA, C. A., GHOSH, P. K., GAJALAKSHMI, G., Total dissolved solids removal by electrochemical ion exchange (EIX) process. **Electrochimica Acta**. 2008, p. 474-483.

BAYSAL, Z.; ÇINAR, E.; BULUT, Y.; ALKAN, H.; DOGRU, M.. Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb (II) onto *Candida albicans* biomass. **Journal of Hazardous Materials**, p. 32-67, 2009.

BILA, D.M.. **Aplicação de processos combinados no tratamento de chorume**. Dissertação (MESTRADO). Universidade Federal do Rio de Janeiro: Departamento de Ciências. Rio de Janeiro, 2000.

BONIOLO, M. R.. **Biossorção de Urânio nas cascas de banana**. Dissertação (MESTRADO). Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – Autarquia associada á Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008

CANEVESI, R. L. S.; ZANELLA JUNIOR, E. A.; MARTINS, T. D.; BARELLA, R. A.; MOREIRA, M. F. P.; SILVA, E. A.. Modelagem do processo de troca iônica pela Lei da Ação das Massas e redes neurais artificiais. **Estudos Tecnológicos**. Vol. 5, 2009, p. 389 - 403

CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C.. Lei dos processos de adsorção da radiação. **Chemkeys**. 2000

DIAS, N. M. P., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C., CAMARGO, O. A.. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, 2001, p. 229-234

FACCHIN, I.; PASQUINI, C., **Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo**, 1997.

FALONE, S. Z., VIEIRA, E. M.. Adsorção/Dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**. V.27, n. 6, 2004, p. 849-854

FOO, K. Y., HAMEED, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm. systems. **Chemical Engineering Journal**. 2010, p. 2-10

FREIRE, M. L.; MELO, E. D.; FRANÇA, K. B. Avaliação de um reator eletrodialítico para o aproveitamento do subproduto da dessalinização de soluções salinas via eletrodialise, **X Congresso Brasileiro de águas subterrâneas**, 2011.

GÓRKA, A., BOCHENEK, R., WARCHOL, J., KACZMARSKI, K., ANTOS, D. Ion exchange kinetics in removal of small ions. Effect of salt concentration on inter- and intraparticle diffusion. **Chemical Engineering Science**. 2008, p. 637-650

GALBEIRO, R.; GAUBEUR, I.. 2005. **Avaliação crítica da adsorção da di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em pH 4,7 e em diferentes fases sólidas**. http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_252.pdf. Acesso: 12/04/2012.

GUALBERTO, F.F., **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitário mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. Dissertação (MESTRADO). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

KALUDJEROVIC – RADOICIC, T.; RAICEVIC, S.. Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, 160, 2010, p. 503 – 510

KUMAR, K. V., CALAHORRO, C. V., JUAREZ, J. M., SABIO, M. M., ALBERO, J. S., REINOSO, F. R.. Hybrid isotherms for adsorption and capillary condensation of N₂ at 77K on porous and non – porous materials. **Chemical Engineering Journal**. 2010. p. 424-429

LIU, N., LI, L., MCPHERSON, B., LEE, R.,. Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**. 2008, p. 357-361.

LOWE, J., HOSSAIN, M D. M. Application of ultrafiltration membranes for removal of

humic acid from drinking water. **Desalination**. 2008, p. 343-354.

McCABE, W. L.; SMITH, J.; HARRIOT, P.. **Unit Operations of Chemical Engennering**. McGraw Hill International. 2001

MEHABLIA, M.; SCHALLCROSS, D.; STEVES, G.; 1994. Predition of multicomponent ion-exchange equilibria. *Chem. Eng. Sci.* 49 (14), 2277-2286.

MORENO, F. N.; ANDERSON, C. W. N.; STEWART, R. B.; ROBSON, B. H.. Phytoremediation of Hgcontaminated mining tailing by plant-Hg induced accumulation. **Environmental Practice**, 6, 2004, pp.165-175

MORENO, F.N., **Phytoremediation of Hg-contaminated mine wastes, PhD. Thesis, Palmerston North, Nova Zelândia**, 196 pp., 2005.

MOUNI, L.; MERABET, D.; BOUZAZA, A.; BELKHIRI, L.. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. **Desalination**, 276, 2011, p. 148 – 153

MOURA, J. P.; MONTEIRO, G. S.; SILVA, J. N.; PINTO, F. A.; FRANÇA, K. P.. **Aplicações do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino**, Campinas – SP, 2011.

QI, L.; XU, Z.. Lead sortion from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. **Colloids and surfaces A : Physicochem Eng. Aspects**, 251, 2004,p.183-190

SADYRBAEVA, T. ZN., Hybrid liquid membrane – Electrodialysis process for extraction of manganese (II). **Desalination**. 2011. p. 220-225.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M.. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite Clay. **Journal of Hazardous Materials**. 2007, p. 283-291

SEBOK, C. F.. **Avaliação da remoção mono e multicomponente de Cu, Zn e Ni em argila bentonita nacional**. Dissertação (MESTRADO). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Campinas, Campinas – SP, 2007

SEKAR. M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S.. Kinetics and equilibrium adsorption studay of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, 279, 2004, p. 307 – 313

SILVA, A. P. O.; MELO, J. V.; MELO, J. L. S.; PEDROZA, M. M.. Remoção de íons chumbo (Pb 2+) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita

revestida com quitosana. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, 2011, p. 01-106

SILVA, A. C.. **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado**. Dissertação (MESTRADO). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

SREEJALEKSHMI, K. G.; ANOOP KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T. S.. Adsorption of Pb (II) and Pb (II) – citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. **Journal of Hazardous Materials**, 161, 2009, p. 1506 – 1513

TEXEIRA, M. M. C. G. R.. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**. Dissertação (MESTRADO). Faculdade de Ciências e Tecnologia: Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2001.

WALAS, S. M. Phase Equilibria in Chemical Engineering. **Butterworth Publishers**, 1985.

ZEMAITIS, J.F.; CLAR, D.M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N.C. 1986. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics**. New York, American Institute of Chemical Engineers, 841 p.

ZOLA, R. S.. Estudo de adsorção-dessorção: Equação cinética e efeito memória. Dissertação (MESTRADO). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007

YILMAZ, I., KABAY, N., BRJYAK, M., YUKSEL, M., WOLSKA, J., KOLTUNIEWICZ, A., A submerged membrane - ion – exchange hybrid process for boron removal. **Desalination**. 2006. p. 310-315.

ABSTRACT: There is a relative amount of experimental data in the literature for the adsorption of lead in aqueous solutions as a function of pH, ionic strength, temperature, lead concentration and amount of the adsorbent. Thermodynamic analysis of the experimental data can indicate and clearly explain what kind of process is carrying on the solution. Various traditional models such as Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich (D-R) and Temkin are suitable to describe the adsorption process and were tested in this work. The results shown that lead adsorption on different surfaces is an exothermic (negative ΔH°) and favorable or spontaneous (negative ΔG°) process.

KEYWORDS: adsorption; isothermal models; lead; solutions; thermodynamics.

CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CASCA DE ARROZ IN NATURA E MODIFICADA VIA ULTRASSOM

Dison Stracke Pffingsten Franco
Guilherme Luiz Dotto

AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CASCA DE ARROZ IN NATURA E MODIFICADA VIA ULTRASSOM

Dison Stracke Pfingsten Franco

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
Santa Maria – Rio Grande do Sul

Guilherme Luiz Dotto

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
Santa Maria – Rio Grande do Sul

RESUMO: Na atualidade as pesquisas relacionadas à adsorção estão constantemente buscando adsorventes de baixo custo para tratar efluentes. Neste trabalho foi avaliado o comportamento das isotermas de adsorção de azul de metileno em casca de arroz in natura e modificada via ultrassom. Foram realizados experimentos para as temperaturas de 25 a 55 °C e os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir. A termodinâmica foi avaliada mediante os valores de ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0 . Verificou-se que ambos os adsorventes melhoram a sua capacidade de adsorção e remoção conforme o aumento da temperatura. Para a casca de arroz in natura foi obtido um qm de 52,9 mg/g e para a casca tratada houve um aumento para 58,7 mg/g, levando a uma remoção de 96,2% do azul de metileno a 55 °C. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção foi favorável e endotérmica. Em suma verificou-se que o tratamento via ultrassom foi adequado para melhorar as propriedades adsorventes da casca de arroz.

PALAVRAS-CHAVE: Azul de metileno, Casca de arroz, Ultrassom, Termodinâmica, Adsorção.

1. INTRODUÇÃO

O estudo dentro da operação unitária de adsorção tem se concentrado atualmente no desenvolvimento e melhoria de adsorventes. Autores como Ahmed (2015), Mat et al. (2015), Salameh et al. (2015) são exemplos dos diversos trabalhos publicados neste contexto. Estes diferentes trabalhos demonstram também que a pesquisa foca a utilização de rejeitos agroindustriais a fim de serem aplicados como adsorventes de baixo custo. No estado do Rio Grande do Sul um dos rejeitos agroindustriais de maior disponibilidade é a casca de arroz proveniente do processo de beneficiamento do arroz. Embora a grande disponibilidade de matéria prima, existe a necessidade de uma melhora da casca de arroz como adsorvente para fins de aplicação.

Dentre as pesquisas feitas com adsorventes providos de rejeitos agroindustriais à modificação de superfície tem se demonstrando uma saída para fins de melhorar a capacidade de adsorção do material, alguns exemplos de trabalhos como de Leyva-Ramos et al. (2016), Almeida et al. (2016), Dotto et al. (2015). Em base do desenvolvimento científico em relação aos adsorventes e

disponibilidade da matéria prima, foi proposto o estudo da modificação de superfície da casca de arroz utilizando do ultrassom como modificador de superfície.

Neste trabalho foi investigada a adsorção em azul de metileno utilizando a casca de arroz e sua respectiva modificação através do ultrassom. Sua superfície e características foram analisadas através espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Experimentos de isoterma de adsorção foram conduzidos para diferentes temperaturas (25 °C a 55 °C) e os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos foram estimados (ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0).

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção da casca de arroz in natura e modificada com ultrassom

A casca de arroz foi obtida em uma indústria de beneficiamento na cidade de Santa Maria, RS. Primeiramente a casca foi lavada com água destilada por diversas vezes, a fim de retirar quaisquer materiais particulados presentes. Logo após, a mesma foi seca durante 24h a uma temperatura de 40 °C. O procedimento de modificação ultrassônica foi feito em base da metodologia aplicada por Dotto et al. (2015); inicialmente 20g de casca de arroz foram misturadas com 700 mL de água destilada, em seguida a mistura foi encaminhada para um reator encamisado junto ao processador ultrassônico (UP400S, Hielscher, Germany) de potência de 400 W, este, equipado com um sonotrodo de titânio. Então a casca de arroz foi tratada utilizando um ciclo de 1 e amplitude de 90%, com controle de temperatura ajustado para 40 °C. Por fim a casca foi seca novamente 24h e armazenada para análise e experimentos. A Figura 1 representa o esquema do experimento.

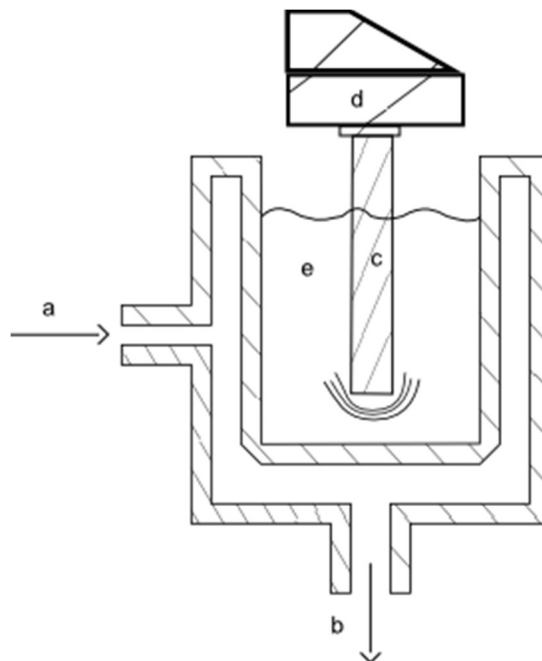


Figura 1 – Representação do aparato utilizado no experimento onde; (a) entrada de água, (b) saída da água, (c) sonotrodo, (d) processador ultrassônico e (e) recipiente da mistura.

2.2 Experimentos de equilíbrio de adsorção

O corante azul de metileno (índice de cor 52015, massa molar de 319,8 g mol⁻¹, λ de 664 nm) foi obtido da Aproquímica, Santa Maria, sendo o produto da marca VETEC. Todas as soluções utilizaram de água destilada para o experimento.

Um agitador aquecido (Nova systems, Dubnoff Ni-1232, Brasil) foi utilizado para os experimentos de adsorção. Foi utilizado uma dosagem de 5 g L⁻¹ de adsorvente com pH ajustado em 11. As concentrações de azul de metileno variaram de 10 a 100 mg L⁻¹, variando a temperatura de 25 a 55 °C à 150 rpm. As análises de concentração de azul de metileno para o experimento foram feitas utilizando o espectrofotômetro (Shimadzu UV mini -1240, Japão).

O percentual de remoção (%R) e a, capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram determinadas pelas equações 1 e 2 respectivamente:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

Onde C₀ é a concentração inicial do azul de metileno no líquido (mg L⁻¹), C_e é a concentração de equilíbrio no líquido (mg L⁻¹), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L).

2.3 Modelo Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada em uma superfície homogênea, onde os sítios ligantes possuem uma afinidade e energia igual conforme Langmuir (1918), representada pela equação 3:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L é constante de Langmuir (L mg^{-1}).

2.4 Termodinâmica

De acordo com Liu (2009), a estimativa dos valores padrão da variação da energia de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), entropia (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e entalpia (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) foi realizada a partir das equações 4,5 e 6:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

Onde K_e é a constante de equilíbrio (L g^{-1}), T é a temperatura (K), R é a constante universal do gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e ρ é massa específica da solução (g L^{-1}).

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da casca in natura e modificada

A Figura 2 representa as imagens de MEV onde; (a) é a casca de arroz *in natura* e (b) é a casca modificada por ultrassom (MUS).

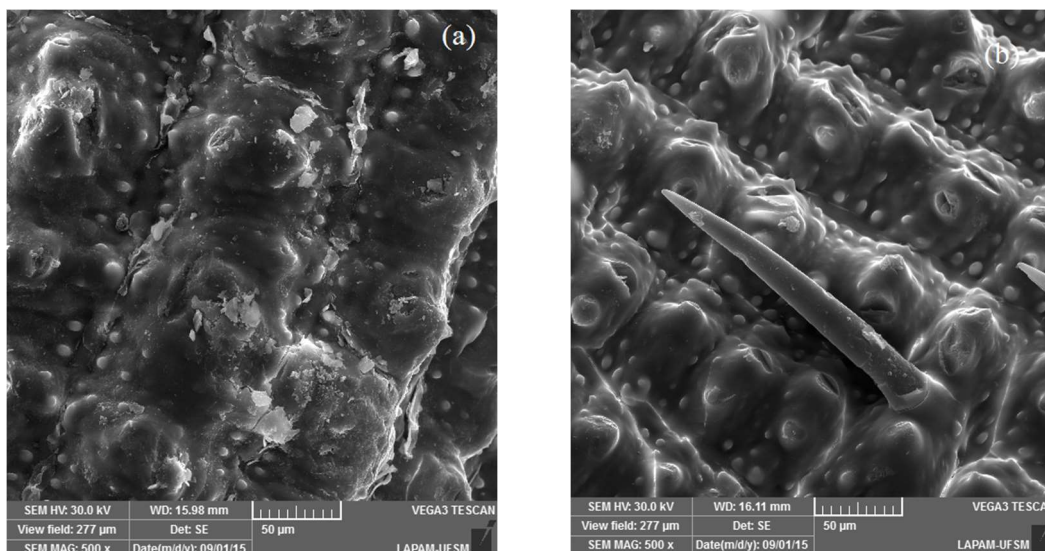


Figura 2 - Imagens de MEV para (a) a casca de arroz *in natura* e (b) a casca MUS.

Na Figura 2 (a) é possível visualizar a superfície rugosa e possíveis depósitos de sílica presentes na casca de arroz, enquanto que, na Figura 2 (b) é possível observar que pequenas rupturas foram criadas no lema e parte da sílica presente também pode ter sido removida.

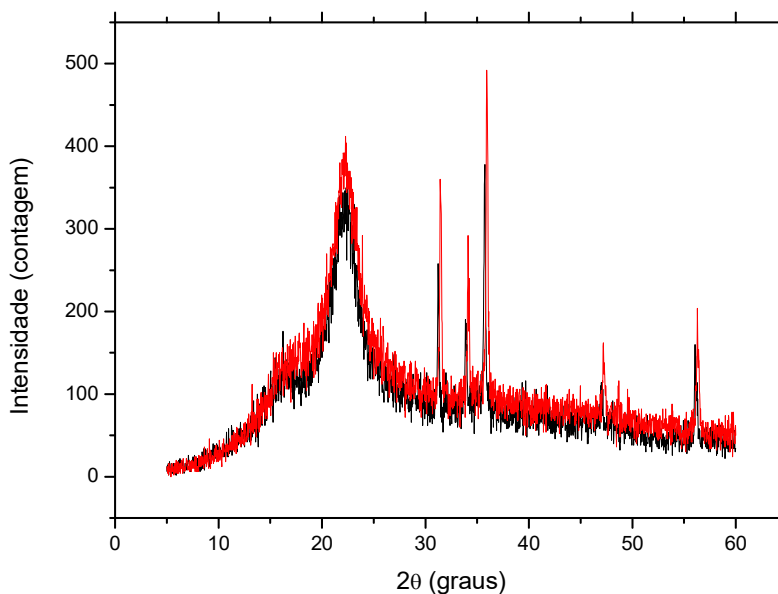


Figura 3 - DRX da casca de arroz *in natura* (vermelho) e casca MUS (preto)

A Figura 3 apresenta a análise de XRD. A casca MUS (preto) possui os mesmos picos que a casca *in natura*, porém de menor intensidade, Isto sugere que parte da superfície pode ter sido removida, neste caso parte da sílica. No entanto, em geral os dois materiais apresentaram caráter semicristalino.

Para a análise de FTIR (Figura 4) é possível visualizar que nenhum novo grupo funcional foi formado com o processo de ultrassom, e dentre as principais bandas é

possível identificar grupos funcionais como; O-Si-O ($460, 1100\text{ cm}^{-1}$), ligações C=O (1600 cm^{-1}) e grupos OH (3450 cm^{-1}), em geral constituintes básicos das moléculas presentes na casca de arroz, como exemplo a lignina.

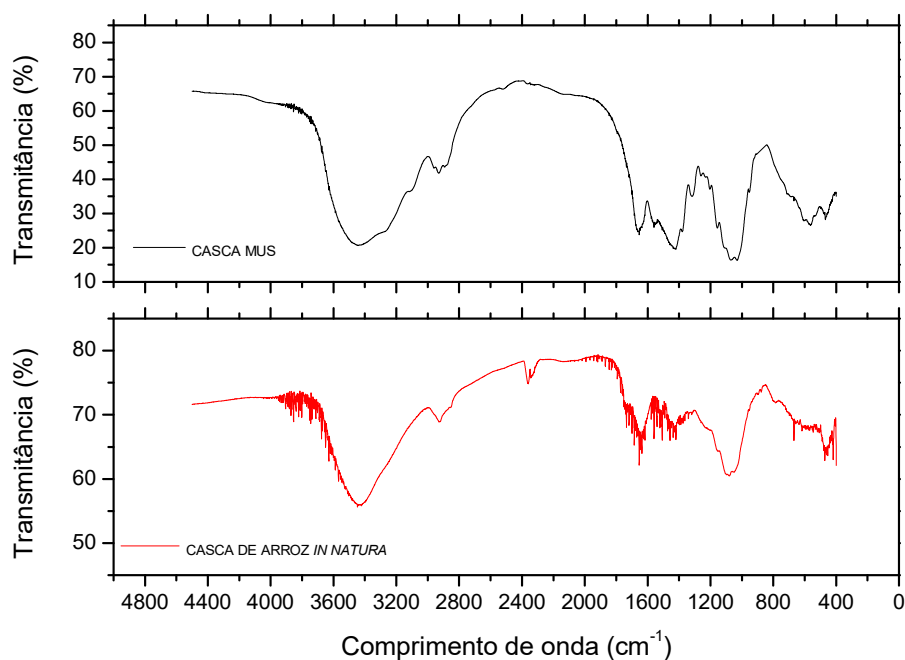


Figura 4 – FTIR da casca de arroz *in natura* (vermelho) e casca MUS (preto).

3.2 Modelo de Langmuir

O comportamento da adsorção de azul de metileno na casca de arroz *in natura* e casca MUS foi do tipo “L2” conforme Giles *et al.* (1960). O mesmo relaciona que os sítios tendem a ficar ocupados até seu equilíbrio.

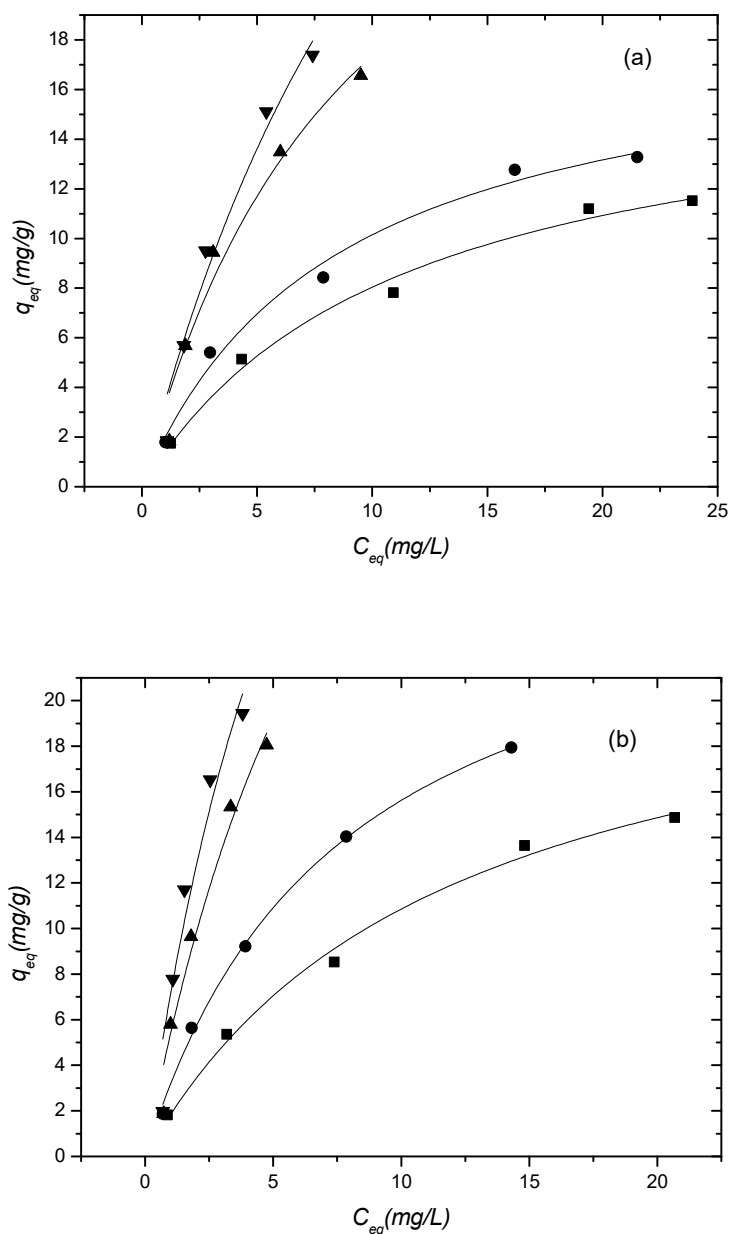


Figura 5– Isothermas de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir para (a) casca de arroz *in natura* e (b) casca MUS, para as temperaturas de 25°C (■), 35°C (●), 45°C (▲), 55°C (▼).

A Fig. 5 apresenta as curvas de equilíbrio para a casca de arroz *in natura* e casca MUS para diferentes temperaturas. É possível observar que a casca MUS varia sua capacidade de adsorção de 14,86 até 19,43 mg g⁻¹, valores maiores quando comparados com a casca de arroz *in natura*, com isso demonstrando que a modificação ajudou na melhora na capacidade de adsorção

Tabela 1 – Parâmetros do modelo de Langmuir ajustados aos dados experimentais.

Adsorvente	Temperaturas	Parâmetros			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Casca de arroz <i>In natura</i>	q_m ($mg\ g^{-1}$)	17,0±1,5	18,7±1,5	33,5±9,6	52,8±6,3
	K_L ($L\ mg^{-1}$)	0,089±0,019	0,118±0,024	0,107±0,051	0,069±0,047
	R^2	0,987	0,986	0,949	0,956
Casca-MUS	q_m ($mg\ g^{-1}$)	23,57±2,00	27,48±1,22	52,62±25,45	58,72±30,09
	K_L ($L\ mg^{-1}$)	0,085±0,015	0,131±0,01	0,114±0,078	0,138±0,130
	R^2	0,991	0,997	0,954	0,952

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do modelo de Langmuir. É possível identificar que para as temperaturas de 25 e 35°C os valores obtidos para os ajustes são melhores.

Embora que para as temperaturas de 45 e 55°C os dados experimentais possuem um comportamento mais complexo de ser previsto pelo modelo, isto se dá ao fato da natureza endotérmica da casca de arroz em geral, que melhora sua capacidade conforme aumenta a temperatura na adsorção. O provável mecanismo pode envolver a expansão do material, criando assim novos sítios para adsorção. Para ambos os materiais, o aumento da temperatura levou a um aumento nos valores de q_m , favorecendo a adsorção. Verificou-se também que os valores de q_m foram maiores para a casca tratada, confirmando que o tratamento ultrassônico foi favorável.

3.3 Análise termodinâmica

A Tabela 2 apresenta os parâmetros termodinâmicos estimados:

Tabela 2 – Parâmetros termodinâmicos estimados para adsorção.

Adsorvente	T (°C)	ΔG^0 ($kJ\ mol^{-1}$)	$\rho q_m K_L$ (-)	ΔS^0 ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)	ΔH^0 ($kJ\ mol^{-1}$)
Casca de arroz <i>In natura</i>	25	-18,140	1,523	0,246±0,049	70,18±15,61
	35	-19,700	2,215		
	45	-21,609	3,594		
	55	-22,331	3,667		
Casca-MUS	25	-18,830	7,604	0,191±0,009	38,11±3,06
	35	-20,957	8,188		
	45	-22,985	8,698		
	55	-24,511	8,993		

No gráfico Van't Hoff (Figura não apresentada) foi possível visualizar a tendência linear endotérmica de ambos adsorventes, sendo que a casca de arroz *in natura* foi mais afetada pela variação da temperatura. Na Tabela 2 é possível analisar os parâmetros termodinâmicos. Verificou-se que a adsorção foi um processo espontâneo, favorável e endotérmico.

4 CONCLUSÃO

Com este trabalho foi possível concluir que o processo de modificação da superfície da casca de arroz com ultrassom assistido foi favorável para a adsorção. Análises do material demonstram que parte da sílica superficial foi removida e pequenas rupturas na lema foram criadas, mantendo sua estrutura semi-cristalina. As curvas de equilíbrio para adsorção demonstraram que tanto a casca de arroz *in natura* quanto a casca MUS podem ser utilizadas como adsorvente, chegando a valores de 52,88 e 58,72 mg g⁻¹, respectivamente. O modelo de Langmuir consegue descrever a adsorção do azul de metileno na superfície de ambos adsorventes. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção possuiu uma natureza endotérmica com entalpia predominante. A modificação ultrassônica da casca de arroz foi favorável para o aumento da capacidade de adsorção de azul de metileno.

REFERÊNCIAS

Almeida V. C., Pezoti O., Cazetta A. L., Bedin K. C., Souza L. S, Martins A. C. Silva T. L, Santos Júnior O. O., Visentainer J. V., **NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies.** Chemical Engineering Journal, v.288, p. 778-788

Ahmed M. J. **Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 89–99

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Sexto **Levantamento da Safra 2015.** Acesso em: dezembro 2015. Disponível em: www.conab.gov.br

Dotto, G. L., Franco, D. S. P., Piccin, J. S., Lima, E. C., **Interpretations about methylene blue adsorption by surface modified chitin using the statistical physics treatment,** Adsorption, v.21, p. 557-564.

Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in Adsorption. Part XI.* **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 Chemical Society, v. , p.3973– 3993.

Langmuir I., **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** Journal of American Chemical Society v.40, p. 1361–1403.

Liu Y., **Is the free energy change of adsorption correctly calculated?** Journal Chemical Engineering Data, v.54, p.1981–1985.

Leyva-Ramos R., Salazar-Rabago J.J., **Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions.** Journal of Environmental Management, v. 169, p. 303-312

Mat H, Joharia K., Samanb, N., Songb S. T, Chinb C. S., Kong H. **Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents.** International Biodeterioration & Biodegradation, v. 109, p. 45-52.

Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M.I., González L., **Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials** Chemical Engineering Journal, v. 264, p. 899-935

Salameh Y., Al-Lagtah N. M.A., Al-Muhtase, A. H., Ahmad M. N.M., **Elaboration and characterisation of novel low-cost adsorbents from grass-derived sulphonated lignin.** Arabian Journal of Chemistry.

ABSTRACT: Nowadays the research related to the adsorption science are constantly developing new adsorbents for treating effluents. In this work, the adsorption isotherms behavior of methylene blue into rice husk *in nature* and modified through ultrasound were evaluated. The experiments were made ranging from 25 to 55 °C and the Langmuir model were fitted to the data. The thermodynamics were evaluated by the values of ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0 . It has been found that both adsorbents improve their adsorption capacity and removal capacity as temperature increases. For the rice husk *in nature* were obtained a q_m 52.9 mg/g and for the treated rice husk there was increase to 58.7 mg/g, leading to a removal of 96.2% of the methylene blue at 55°C. The thermodynamic parameters indicate that the adsorption was favorable and endothermic. In sum, it was verified that the treatment with ultrasound was adequate to improve the adsorption capacities of the rice husk.

KEYWORDS: Methylene blue, Rice husk, Ultrasound, Thermodynamics, Adsorption.

CAPÍTULO III

MODELAGEM CINÉTICA DA BIOADSORÇÃO DE ÍONS COBRE (Cu) UTILIZANDO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Tiago Lima Procópio
Nathália Carvalho da Silva
Douglas Martins Torres
Cristiane de Souza Siqueira Pereira
Orlando dos Santos Pereira
Miguel Rascado Fraguas Neto

MODELAGEM CINÉTICA DA BIOADSORÇÃO DE ÍONS COBRE (Cu) UTILIZANDO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Tiago Lima Procópio

Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ

Nathália Carvalho da Silva

Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ

Douglas Martins Torres

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Cristiane de Souza Siqueira Pereira

Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ

Orlando dos Santos Pereira

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Seropédica – RJ

Miguel Rascado Fraguas Neto

Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ

RESUMO: Os resíduos agroindustriais são materiais alternativos e de baixo custo, devido a isto, diferentes pesquisas são realizadas utilizando esses materiais como adsorventes na remoção de metais pesados presentes em soluções aquosas. A indústria de extração do azeite e da produção das azeitonas de mesa geram grandes quantidades de polpa de azeitona residual. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade adsorviva da polpa da azeitona residual para a remoção de íons cobre de uma solução sintética. A quantificação dos íons cobre foi determinada através de análises por espectrometria de absorção atômica. Os modelos cinéticos aplicados aos experimentos foram os pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Também foram aplicadas às isotermas de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich. A remoção de cobre utilizando a polpa de azeitona residual apresentou bons resultados nas condições de estudo, indicando que a mesma pode vir a ser uma alternativa para remoção de compostos tóxicos em águas contaminadas.

PALAVRAS-CHAVE: Olea europaea, adsorção, isotermas, oliva

1 INTRODUÇÃO

Devido ao alto crescimento demográfico e a elevada atividade industrial nas últimas décadas, o nível de poluição ambiental vem aumentando cada vez mais. A industrialização, que por um lado traz o progresso e desenvolvimento, também traz consigo um acentuado dano ambiental. Um exemplo disso é o lançamento de

efluentes líquidos industriais contendo metais pesados e tóxicos em ambientes aquáticos. O cobre é um elemento abundante na natureza e suas principais fontes de contaminação são através de águas residuais e efluentes industriais. Apesar de ser considerado um metal de origem tóxica, é essencial a vida, pois auxilia, por exemplo, no transporte de oxigênio no sangue, entre outros. Mas em altas concentrações, pode causar sérios danos à saúde humana (Larson e Weincek, 1994). Entre os vários tipos de tratamento de efluentes, a adsorção utilizando carvão ativado é uma das técnicas mais empregada (Kunz et al., 2002). Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais vem sendo testados (Sanghi e Bhattacharya, 2002).

A bioadsorção faz uso de adsorventes alternativos, ou seja, aqueles que estão geralmente disponíveis em baixo custo e com certa abundância na natureza, como bactérias, algas, fungos, leveduras e resíduos agroindustriais. Para a remoção de metais, diversos compostos de origem biológica vêm sendo empregados tais como, talos de uva (Nurchi e Villaecusa, 2008), casca de nozes (Brasil et al., 2007), polpa de beterraba (Reddad et al., 2002), bagaço de laranja (Montanher, 2009), pó da casca de maracujá (Silva, 2015), entre outros. O setor agroindustrial é responsável por grande parte da produção de resíduos, oriundos do processamento de alimentos, podendo citar como exemplo a indústria de extração de azeite e de produção das azeitonas de mesa, que geram grandes quantidades de subprodutos dentre eles a polpa residual oriunda da etapa de descaroçamento da azeitona (Novaes, 2014). Na literatura, apenas dois trabalhos relatam o uso de resíduos biológicos oriundos do processo de descaroçamento da azeitona, como a polpa e o bagaço, sendo estes utilizados como bioadsorventes na remoção de metais pesados em soluções aquosas sintéticas. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da polpa de azeitona, empregando-a como adsorvente de íons cobre a partir de uma solução sintética.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A polpa residual da azeitona utilizada foi gentilmente cedida pela Indústria Antares Brasil (geradora do resíduo) localizada na cidade de Três Rios/RJ. A polpa foi utilizada *in natura*, sem quaisquer modificações químicas. A polpa foi previamente seca em estufa a uma temperatura de 70 °C por um período de 2 horas. A Figura 1a e 1b, respectivamente, ilustra a polpa da azeitona antes e após a secagem.



Figura 1 – Polpa da azeitona. (a) antes da secagem e (b) após a secagem

A solução sintética de cobre foi preparada a partir do sulfato de cobre pentahidratado PA ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A concentração requerida de cobre foi preparada a partir da solução estoque de 1000 mg.L^{-1} .

Para o estudo da cinética do processo, os valores de pH e da massa de adsorvente utilizados nos testes de bioadsorção foram escolhidos baseados na metodologia utilizada no trabalho de (Silva, 2015), no qual o autor relata a maior eficiência de remoção e uma maior quantidade de metal adsorvida para valores de pH iguais a 4 e para uma massa de adsorvente igual a 50 mg. Ambos permaneceram constantes no decorrer dos testes.

Os experimentos de bioadsorção foram realizados em frascos erlenmeyer, contendo 50 mg do bioadsorvente, 50 mL de solução de íons cobre com concentrações iniciais de 50 e 70 mg.L^{-1} e pH 4. Ao final do processo de bioadsorção, em diferentes intervalos de tempo, a biomassa foi separada por filtração simples em papel de filtro e o filtrado foi analisado via espectrofotômetro de absorção atômica modelo AA240FS da VARIAN, obtendo assim o teor de íons cobre em equilíbrio na solução.

A eficiência do processo foi determinada de acordo com a Equação 1.

$$R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (1)$$

Onde: R é a remoção íons Cu^{2+} de (%); C_0 é a concentração inicial de íons Cu^{2+} na solução (mg.L^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio dos íons Cu^{2+} após a adsorção (mg.L^{-1}).

A quantidade adsorvida de metal (q_e) expressa em (mg.g^{-1}), foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (2)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do íon Cu^{2+} na solução (mg.L^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio dos íons Cu^{2+} após a adsorção (mg.L^{-1}); V o volume de efluente (L); M a massa do bioadsorvente (g); q_e quantidade bioadsorvida por massa

de adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Para representar os dados experimentais cinéticos da bioadsorção do cobre pela polpa de azeitona, empregou-se os modelos cinéticos de *pseudo-primeira* (Lagergren, 1898), e *pseudo-segunda ordem* (Ho et al., 1996), de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

Onde q_e e q são as quantidades de cobre adsorvidos ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min), k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Os valores de q_e , k_1 e k_2 foram estimados usando o método de regressão não-linear, utilizando uma ferramenta de teste de hipóteses (*Solver*), seguindo a metodologia dos mínimos quadrados.

O dado de equilíbrio foi avaliado empregando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich (Faust e Aly, 1987). Estudou-se o intervalo de concentração de 10 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4, à temperatura ambiente de 24 °C. As equações dos modelos de Langmuir e de Freundlich são apresentadas pelas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$q = \frac{b \cdot q_{\max} \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (5)$$

$$q = k \cdot C_{eq}^m \quad (6)$$

Onde q é a massa do metal adsorvida/massa de adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_{eq} a concentração de equilíbrio do metal na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); b é um parâmetro (conhecido como “constante de adsorção de Langmuir”); q_{\max} é a constante que representa a monocamada depositada por g de adsorvente (mg de adsorvato. g^{-1} de adsorvente), ou seja, a máxima adsorção possível; k e m são constantes que se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção.

Para o estudo das isotermas de adsorção nos modelos de Langmuir e de Freundlich dos dados experimentais foram ajustados aplicando o método de regressão não linear utilizando uma ferramenta de teste de hipóteses (*Solver*), seguindo a metodologia dos mínimos quadrados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os valores encontrados para as quantidades de metal adsorvidas e a eficiência do processo de bioadsorção de íons cobre pela polpa da

azeitona ao final de 5 h de contato entre o bioadsorvente e a solução de cobre.

Tabela 1 – Eficiência do processo de bioadsorção de íons cobre pela polpa da azeitona.

Concentração Inicial de Adsorvato (mg.L^{-1})	Quantidade Adsorvida (mg.g^{-1})	Eficiência do Processo (%)
30	6,47	21,58
50	15,24	30,48
70	21,68	30,97

Observa-se na Tabela 1, que a quantidade adsorvida e a eficiência do processo aumentam com o aumento da concentração inicial do metal.

Os dados experimentais cinéticos e modelagem cinética da bioadsorção do cobre são apresentados na Figura 2.a e Figura 2.b

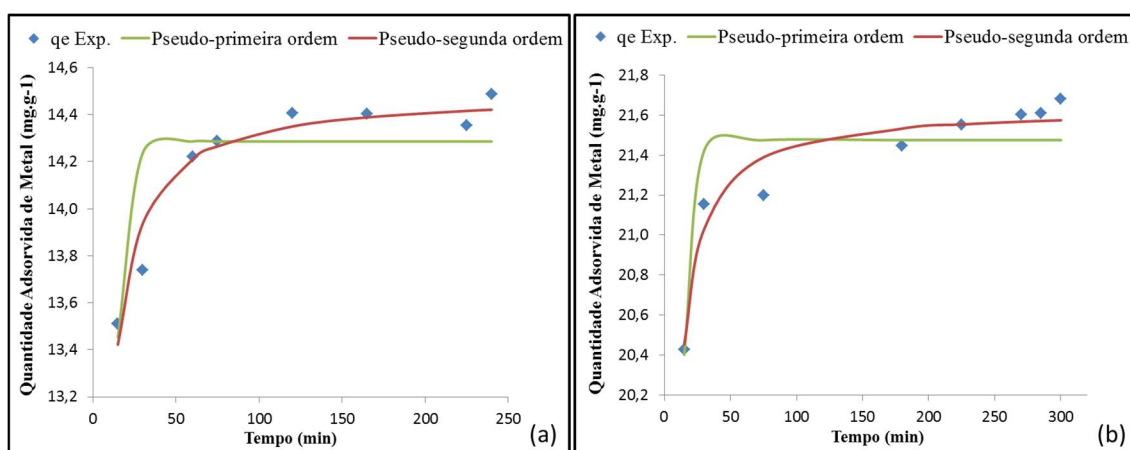


Figura 2 – Cinética de adsorção do cobre. (a) solução de 50 mg.L^{-1} e (b) solução de 70 mg.L^{-1}

A Tabela 2 apresenta as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda, q_e estimado e coeficiente de determinação para os modelos estudados.

Tabela 2 – Constantes cinéticas da bioadsorção de íons cobre pela polpa de azeitona

Modelos Cinéticos		Concentração da Solução (mg.L ⁻¹)	
		50	70
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,1894	0,1997
	q_e calc (mg.g ⁻¹)	14,2865	21,4748
	q_e exp (mg.g ⁻¹)	14,4870	21,6800
	R ²	0,6256	0,8057
Pseudo-segunda ordem	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0577	0,0533
	q_e calc (mg.g ⁻¹)	14,4931	21,6367
	q_e exp (mg.g ⁻¹)	14,4870	21,6800
	R ²	0,9325	0,9381

Analisando-se os valores da Tabela 2, observa-se que o modelo *pseudo-segunda* apresentou bom desempenho na representação dos dados experimentais. Este fato pode ser comprovado pelos valores dos coeficientes R² no modelo pseudo-segunda ordem, serem maiores em ambas as concentrações, em relação ao modelo pseudo-primeira ordem e pela proximidade dos valores de q experimental com os teóricos, indicando a aplicabilidade das equações cinéticas no processo de bioadsorção do cobre utilizando a polpa de azeitona como bioadsorvente.

A Figura 3 apresenta a isoterma de equilíbrio obtida para o processo de bioadsorção de íons cobre pela polpa de azeitona.

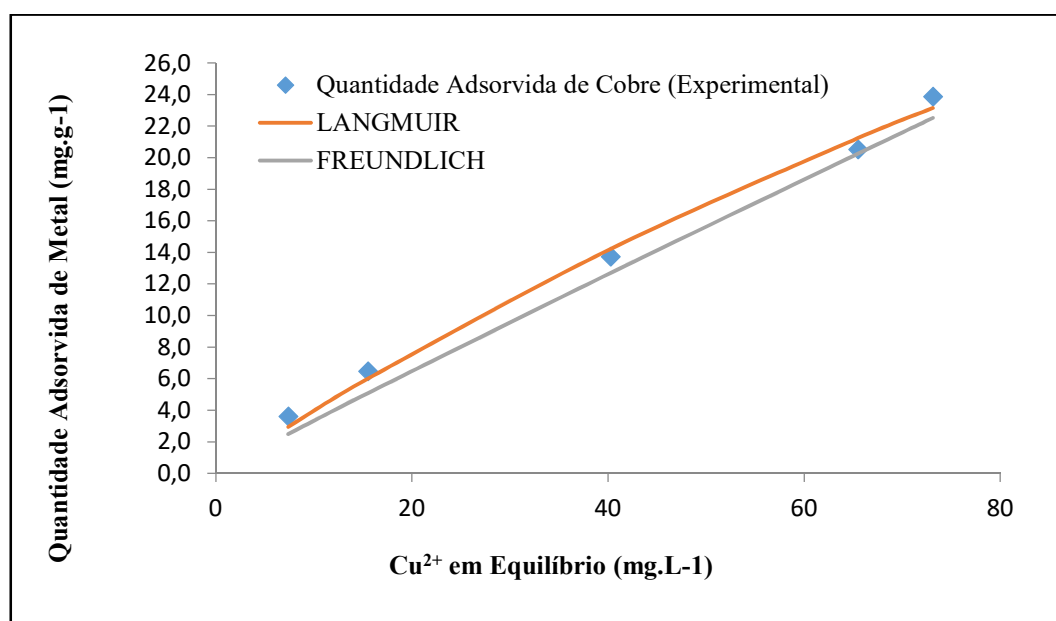


Figura 3 – Isotermas de bioadsorção de íons cobre pela polpa de azeitona.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, obtidos pela modelagem dos dados experimentais.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
B	q _{max}	R ²	k	m	R ²
0,0041	100,3421	0,9932	0,3656	1,0417	0,9795

Analisando os coeficientes de correlação (R²) obtidos nos modelos de Langmuir e Freundlich observou-se que os dados obtidos ajustaram-se bem aos modelos. O valor de q_{max} representa a capacidade máxima de sorção quando a superfície é totalmente coberta com os íons cobre. O valor da constante m de Freundlich (m > 1) demonstra uma boa distribuição dos íons cobre bioadsorvidos nos sítios ativos da polpa da azeitona, indicando uma bioadsorção favorável. Na literatura, apenas o trabalho descrito por Martín-Lara et al. (2008) relata o uso do bagaço da oliveira como biomassa para remoção de Cu (II) em soluções aquosas. Os autores avaliaram a bioadsorção da biomassa in natura e da biomassa tratada quimicamente com ácido fosfórico e peróxido de hidrogênio. As capacidades máximas de bioadsorção do cobre foram de 0,18; 0,19 e 0,5 mmol.g⁻¹, para a adsorção do bagaço in natura, tratado com H₂O₂ e tratado com H₃PO₄, respectivamente.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a polpa da azeitona apresentou bom potencial bioadsorvente, mostrando-se eficiente para a remoção de íons Cu (II) presente em soluções aquosas, podendo assim, ser considerada um promissor bioadsorvente, de baixo custo e de fácil processamento, o que a torna um bioadsorvente diferenciado.

REFERÊNCIAS

Brasil, J. L., Vagheti, J. C., Royer, B., SANTOS JÚNIOR, A. A., Simon, N. M., Pavan, F. A., & Lima, E. C.. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bioadsorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bioadsorvente. *Química Nova*, 30(3), 548-553, 2007.

Faust, Samuel D.; ALY, Osman M. Adsorption processes for water treatment. Elsevier, 2013.

HO, Y. S.; Wase, D. A. J.; Forster, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77, 1996.

Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Durán, N. Novas tendências no

tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova** 25, 78-82, 2002.

Lagergren, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band.** 24, 1-39, 1898.

Larson, K. A. e Weincek, J. M., Mercury removal from aqueous streams utilizing micro emulsion liquid membranes. **Environmental Progress**, 1994.

Martín-Lara, M.A.; Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Calero, M.; Toro, L. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p.448- 457, 2008.

Montanher, S.F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas.** Tese (Doutorado em química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2009.

Novaes, J.R.L. **Montagem de um protótipo experimental de uma coluna de leito fixo utilizando resíduo do processamento de azeitona como adsorvente.** Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Severino Sombra, 2014.

Nurchi, V. M.; Villaescusa, I. Agricultura biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, p. 1178-1188, 2008.

Reddad, Z.; Gérente, C.; Andres, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F.; Cloirec, P. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. **Carbohydrate polymers**, v. 49, p.23-31, 2002.

Sangui, R., Bhattacharya, Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Color Technol.** 118, 256–269, 2002.

Silva, L.I.M. **Avaliação do potencial do pó da casca de maracujá para remoção de íons Pb (II).** Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial. Universidade Severino Sombra, 2015.

Silva, N.C. **Avaliação do potencial da polpa da azeitona para remoção de íons Cu (II).** Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial. Universidade Severino Sombra, 2015.

ABSTRACT: Agroindustrial wastes are alternative and low cost materials, due to this, different researches are carried out using these materials as adsorbents in the removal of heavy metals present in aqueous solutions. The olive oil extraction and table olives industry generate large formulations of the residual olive pulp. The objective of this work was to evaluate the adsorptive capacity of the residual olive

pulp for the removal of copper ions from a synthetic solution. A quantification of copper ions by spectrometric analysis of atomic absorption. The kinetic models applied to the experiments were pseudo-first order and pseudo-second order. They were also applied to the adsorption isotherms of the Langmuir and Freundlich models. Copper removal using a residual olive pulp shows good results under study conditions, indicating that it can be used for the removal of toxic compounds in contaminated water.

KEYWORDS: Olea europaea, adsorption, isotherms, olive

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR ISOSTÉRICO PARA A ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA NaY E CARVÃO ATIVADO

Paola dos Santos Gaschi
Joziane Gimenes Meneguim
Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Edson Antônio da Silva
Jailton Nascimento
Pedro Augusto Arroyo

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR ISOSTÉRICO PARA A ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA NaY E CARVÃO ATIVADO

Paola dos Santos Gaschi

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

Joziane Gimenes Meneguim

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

Maria Angélica Simões Dornellas de Barros

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

Pedro Augusto Arroyo

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

Edson Antônio da Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química

Jailton Nascimento

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, (PETROBRAS/CENPES/PDEP), RJ-Brasil

RESUMO: O gás carbônico é um contaminante que deve ser removido do gás natural bruto, possibilitando o seu transporte e armazenamento. Porém, a remoção de CO₂ do gás natural por processo de adsorção requer o conhecimento do equilíbrio e da força de interação dos sistemas envolvidos. Portanto, este trabalho visa à determinação experimental do calor isostérico para a adsorção do CO₂ em zeólita NaY e carvão ativado. Os dados experimentais para a adsorção foram obtidos pelo método volumétrico, a baixas pressões, e o cálculo foi realizado utilizando-se as equações de van't Hoff e Clausius-Clapeyron, com a quantidade adsorvida proveniente das isotermas de equilíbrio. Os valores obtidos para o calor isostérico de adsorção estão de acordo com a literatura e sugerem que há uma forte interação e maior afinidade entre a superfície da zeólita NaY e o CO₂, quando comparada com o carvão ativado. Também, verificou-se que a NaY apresenta uma maior capacidade de adsorção de CO₂, em comparação com o carvão ativado.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com aumento populacional e o crescimento econômico, a questão energética tornou-se um foco mundial. Neste contexto, pode-se destacar a importância do consumo de gás natural, como fonte de energia alternativa ambientalmente desejável, pois, produz menos emissões de dióxido de carbono do que outros combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo (Furuoka, 2015).

O gás natural bruto, oriundo de poços de petróleo, pode conter impurezas que influenciam diretamente no rendimento no processamento do gás natural para o

consumo. Por isto, a remoção desses contaminantes é uma etapa necessária para o processo de purificação do gás natural. Dentre os métodos utilizados para o tratamento do gás natural, o processo de adsorção seletiva para separação de CO₂ de metano é uma perspectiva bastante promissora (Sculley *et al.*, 2013). Desta forma, para uma maior eficiência na etapa de separação dos gases faz-se necessário a compreensão do processo de adsorção no equilíbrio. Além disso, outro parâmetro como o calor isostérico de adsorção é fundamental para entender o comportamento da fase adsorvida com a variação de temperatura e a afinidade entre adsorvato e adsorvente (Sircar, 2005). A seleção do material adsorvente pode ser realizada utilizando-se características estruturais do material, a quantidade adsorvida (isotermas de adsorção), e também o calor de adsorção. Neste contexto, o presente trabalho visa à determinação experimental do calor isostérico da adsorção de CO₂ em zeólita NaY e carvão ativado com a finalidade de selecionar o material a ser empregado em processos de separação seletiva.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Isoterma de Adsorção a Baixa Pressão

Os experimentos de adsorção em equilíbrio a baixa pressão foram realizados utilizando um analisador de adsorção gasosa da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento (desgaseificação) sob vácuo de $3 \cdot 10^{-6}$ bar a 150 °C a fim de se garantir ausência de contaminantes na superfície do sólido estudado. Em seguida, foram determinadas as isotermas de adsorção monocomponente de CO₂ nas temperaturas de 10, 30, 50, 70, e 90 °C e pressões entre $3 \cdot 10^{-6}$ bar e 1 bar.

O procedimento inicia-se com a aferição da massa do material adsorvente no porta amostra em aproximadamente 0,2 g de material adsorvente para cada experimento de adsorção realizado. Após isto, o conjunto amostra + porta amostra segue para etapa de pré-tratamento, que é realizada a pressão de vácuo ($3 \cdot 10^{-6}$ bar) e alta temperatura, com a finalidade de eliminar os contaminantes (etapa de ativação). Em seguida, o conjunto foi submetido para a etapa de adsorção/dessorção, na qual foram realizadas as isotermas de adsorção de CO₂ em pressões entre $3 \cdot 10^{-6}$ bar e 1 bar. Uma adaptação da seção de ativação foi feita de maneira que esta seja realizada juntamente com a etapa de adsorção/dessorção. Isto elimina o risco de contaminação da amostra de adsorvente. O cálculo para determinar a perda de massa que a amostra apresenta após a etapa de ativação, deve ser estimado a partir de experimentos de ativação realizados para cada material diferente, nas mesmas condições de temperatura e pressão da etapa de ativação. A temperatura na célula foi controlada por um banho termostatizado. A aquisição dos dados de equilíbrio e automação da medição foram realizados por meio do pacote computacional ASAP2020 system 4.0. Deste modo, a isoterma de adsorção foi obtida a partir da determinação da quantidade adsorvida. Para isto, foi

utilizada a Equação 1:

$$n_{ads,i} = n_{dosed,i} - n_{FS,i} \quad (1)$$

Em que: $n_{ads,i}$ é a massa adsorvida (mol); $n_{dosed,i}$ é a massa total de gás (mol); $n_{FS,i}$ é a quantidade de gás no espaço livre (mol).

E a quantidade de gás no espaço livre $n_{FS,i}$ foi obtida por meio da Equação 2:

$$n_{FS,i} = \frac{P_{s,i}}{T_{STD}} (V_{FC} + \alpha P_{s,i} V_{ABT}) \quad (2)$$

Em que: $P_{s,i}$ é a pressão da amostra em (bar); T_{STD} é a temperatura padrão (273,15 K); V_{FC} é o volume do espaço livre na temperatura padrão (cm³); α é o fator de não-idealidade; V_{ABT} é o volume do espaço livre à análise da temperatura do banho, usado para correção da não-idealidade em (cm³).

A quantidade adsorvida específica foi obtida por meio da Equação 3:

$$Q_{ads,i} = \frac{n_{ads,i}}{m} \quad (3)$$

Em que: $Q_{ads,i}$ é a quantidade adsorvida específica em (mol/g); m é a massa da amostra em (g).

Com os dados obtidos a baixas pressões, pode-se estimar o calor de adsorção, que irá proporcionar dados referentes ao tipo de interação nas superfícies sólidas, em função de temperatura.

2.2 Cálculo do Calor Isostérico de Adsorção

Para realizar o cálculo do calor de adsorção, dois métodos distintos foram utilizados: van't Hoff e Clausius-Clapeyron com a quantidade adsorvida proveniente das isotermas obtidas a baixas pressões (Wu *et al.*, 2014).

Equação de van't Hoff: Para determinar o calor de adsorção em zero de cobertura utilizando a equação de van't Hoff, foi necessário obter os valores para a constante de Henry de cada isoterma obtida na região de baixas pressões. Esta relação se obtém da seguinte forma:

$$q = H \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Em que: q é a quantidade adsorvida (cm³/g), P é a pressão (bar), H é a constante de Henry (cm³/g).

Com estes valores da constante de Henry foi possível obter o calor de adsorção em zero de cobertura por meio da Equação 5.

$$\frac{d \ln(k_{eq})}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \quad (5)$$

Em que: K_{eq} é uma constante de equilíbrio, T é a temperatura (K), ΔH é a entalpia (kJ/mol), e R é a constante dos gases ideias (J/ mol·K).

Após integrar a Equação 5, tem-se:

$$\ln H = \ln H_{\infty} + \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Em que: ΔH_{VH} é o calor isostérico de adsorção (J/mol); H é a constante de Henry (cm³/g), T é a temperatura (K); R é a constante dos gases (J/ mol· K).

Assim, o valor do calor de adsorção foi obtido por meio do ajuste linear de Ln H versus (1/T).

Equação de Clausius-Clapeyron: Para a mesma região de baixas pressões foi possível obter o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a Equação de Clausius-Clapeyron, representada pela Equação 7.

$$Q_{ST} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right) n_a \quad (7)$$

Em que: Q_{st} é o calor isostérico de adsorção (J/mol); P é a pressão (bar); T é a temperatura (K); R é a constante dos gases (J/ mol·K); n_a é a quantidade adsorvida (mol/kg). Integrando a Equação 7 com n_a constante temos Equação 8, que foi utilizada para o cálculo do calor isostérico de adsorção:

$$\ln P = \frac{Q_{ST}}{RT} + C \quad (8)$$

Em que: Q_{st} é o calor isostérico de adsorção (J/mol); P é a pressão (bar); T é a temperatura (K); R é a constante dos gases (J/ mol· K). Desta forma, o valor do calor de adsorção foi obtido por meio do ajuste linear de Ln P versus (1/T).

3 RESULTADOS

3.1 Isotermas de Adsorção

Na Figura 1 são apresentadas as isotermas de adsorção de CO₂, obtidas em diferentes temperaturas e pressão entre 3·10⁻⁶ e 1 bar, utilizando zeólita NaY (Figura 1-A) e carvão ativado (Figura 1-B), respectivamente.

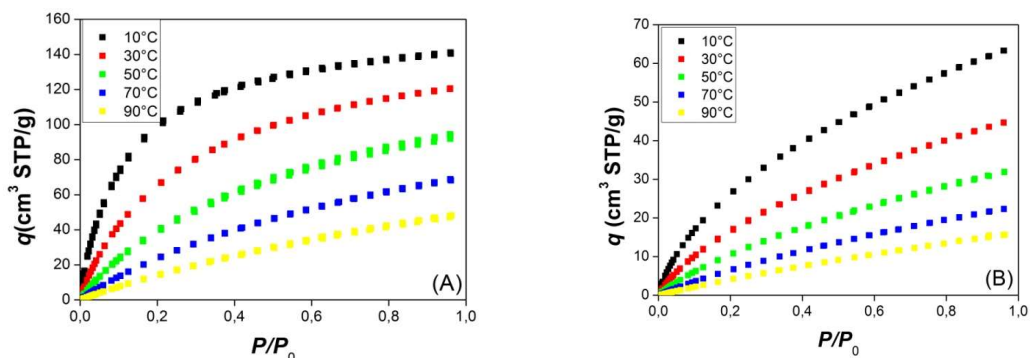


Figura 1- Isothermas de adsorção de CO₂ em (A) Zeólita NaY e (B) Carvão ativado em baixas pressões e várias temperaturas.

Pode-se observar para ambos os sistemas que quanto maior a temperatura, menor é a quantidade adsorvida, ou seja, o processo não é favorecido com o aumento da temperatura. Foi verificado também que, as curvas de adsorção/dessorção obtidas para cada temperatura se sobrepõem, o que sugere que o processo de adsorção é reversível e as moléculas adsorvidas podem ser totalmente recuperadas durante a dessorção, indicando que não há presença de histerese. Na região das mais baixas pressões, as isothermas se comportam de forma linear conforme é apresentado na Figura 2 para os mesmos sistemas apresentados anteriormente. Nesta região foi realizado o cálculo da constante de Henry e estimado o calor de adsorção em zero de cobertura utilizando as equações de van't Hoff e Clausius-Clapeyron. Os resultados obtidos para os valores da constante de Henry são apresentados na Tabela 1 juntamente com os respectivos desvios médios. Os desvios médios encontrados foram inferiores a 0,04 % para ambos os sistemas.

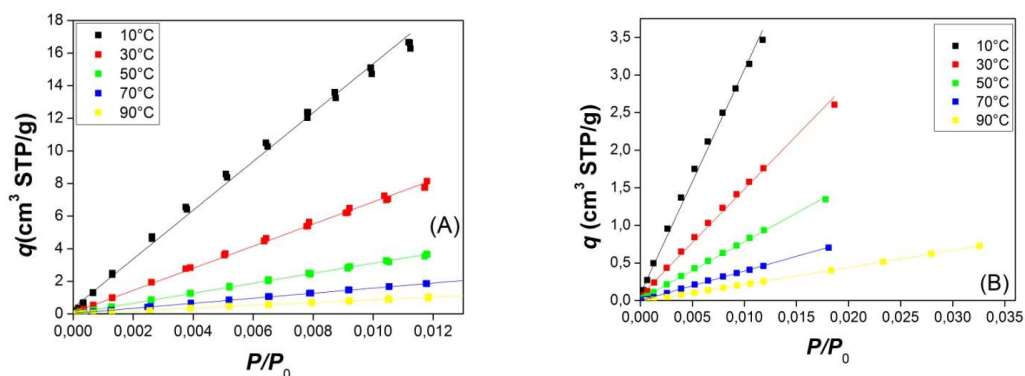


Figura 2 - Isothermas de adsorção de CO₂ em (A) Zeólita NaY e (B) Carvão ativado em várias temperaturas na região de Henry

Tabela 1-Valor e desvio médio das constantes de Henry para cada isoterma.

T (°C)	Zeólita NaY		Carvão Ativado	
	H (kJ/mol)	Desvio Médio H (%)	H (kJ/mol)	Desvio Médio H (%)
10	1496,47	0,0161	299,375	0,0046
30	677,67	0,0271	144,73	0,0245

50	306,90	0,0201	76,535	0,0012
70	154,75	0,0085	39,125	0,0037
90	83,87	0,0374	21,945	0,0383

Na Figura 3 são apresentadas as relações obtidas para determinar o calor isostérico de adsorção utilizando as duas metodologias citadas anteriormente. O valor encontrado para o calor de adsorção utilizando a metodologia de van't Hoff para o sistema NaY/CO₂ foi de 30,74 kJ/mol e para o sistema carvão ativado/CO₂ foi de 27,91 kJ/mol. Para a metodologia de Clausius-Clapeyron (Figura 3-B) foi fixado uma quantidade adsorvida de 1,0 cm³ STP/g.

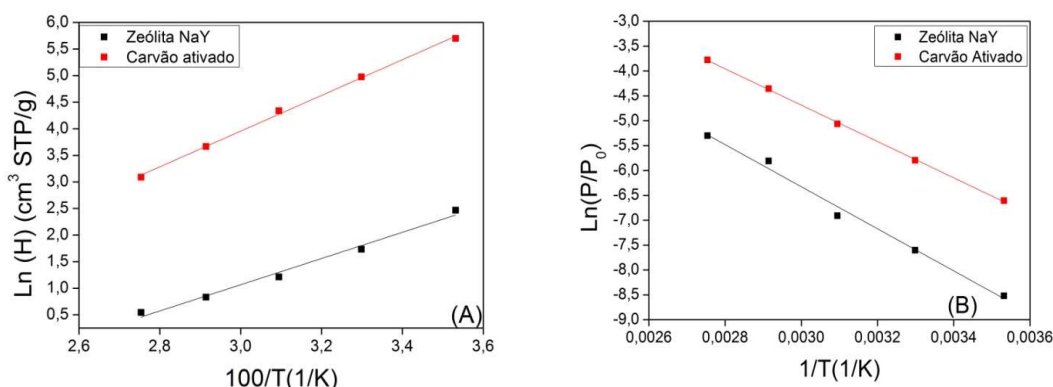


Figura 3 - Calor de adsorção de CO₂ em Zeólita NaY e Carvão ativado utilizando (A) van't Hoff e (B) Clausius-Clapeyron.

O valor obtido para o calor isostérico de adsorção utilizando a metodologia de Clausius-Clapeyron para o sistema NaY/CO₂ foi de 34,53 kJ/mol e para o sistema carvão ativado/CO₂ foi de 29,01 kJ/mol. Neste trabalho, os valores encontrados para o calor de adsorção utilizando a equação de van't Hoff e Clausius-Clapeyron foram bastante próximos entre si para o mesmo par adsorvente/adsorvato e estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (Álvarez-Gutiérrez *et al*, 2015; Singh e Kumar, 2015). Segundo Zhou *et al.*, (2012) o processo pode ser considerado fisissorção quando o calor isostérico é inferior 80 kJ/mol, e quimissorção quando a faixa compreende um calor isostérico entre 80-200 kJ/mol. De acordo com Yang *et al* (2010), um elevado calor de adsorção não é desejável devido a elevada energia requerida para a regeneração do adsorvente por dessorção. Os valores obtidos para os sistemas estudados foram menores que 80 kJ/mol, indicando que o processo de adsorção ocorre por fisissorção. Além disso, para o sistema NaY/CO₂ o calor isostérico e a capacidade de adsorção foram superiores em relação ao sistema carvão ativado/CO₂. Isto indica que existe uma maior afinidade entre as moléculas de CO₂ com a zeólita em relação ao carvão ativado. Este fato pode ser relacionado com a capacidade de adsorção de CO₂ que foi superior utilizando a zeólita NaY em comparação ao carvão ativado.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho para os sistemas zeólita NaY/CO₂ e carvão ativado/CO₂ indicam que o processo de adsorção é exotérmico e ocorre por fisissorção. Os desvios médios relacionados a constante de Henry apresentam pequeno erro associado, sendo inferior a 0,04 % para ambos os sistemas. Os valores do calor de adsorção obtidos estão de acordo com a literatura, e são bastante próximos entre si para o mesmo par adsorvente/adsorvato. Para o sistema zeólita NaY/CO₂, os valores obtidos para o calor de adsorção são superiores em comparação ao carvão ativado, o que sugere uma maior afinidade entre as moléculas de CO₂ com a zeólita. Portanto a zeólita NaY é superior na captura de CO₂, e também mais seletiva em comparação ao carvão ativado, sendo este material adequado para adsorção de CO₂, pois a interação relativamente fraca (fisissorção) pode facilitar a regeneração do sistema possibilitando o uso deste em colunas de leito fixo, visando a purificação do gás natural.

REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons. *Fuel Process Technol*, v. 142, p. 361-369, 2015.
- FURUOKA, F. Natural gas consumption and economic development in China and Japan: An empirical examination of the Asian context. *Renew Sust Energ Rev*, v. 56, p. 100-115, 2016.
- SCULLEY, J. P.; VERDEGAAL, W. M.; LU, W.; WRIEDT, M.; ZHOU, H.-C. High-Throughput Analytical Model to Evaluate Materials for Temperature Swing Adsorption Processes. *Adv Mater*, v. 25, p. 3957-3961, 2013.
- SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO₂ on activated carbon. *Appl Therm Eng*, 2015.
- SIRCAR, S. Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents. *Appl Surf Sci*, v. 252, p. 647-653, 2005.
- ZHOU, X.; YI, H.; TANG, X.; DENG, H.; LIU, H. Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. *Chem. Eng. J.* v. 200–202, p. 399–404, (2012)
- WU, X.; YUAN, B.; BAO, Z.; DENG, S. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen on an ultramicroporous copper metal–organic framework. *J Colloid Interf*

Sci, v. 430, p. 78-84, 2014.

YANG, S. -T.; KIM, J.; AHN, W. -S. CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions. *Micropor Mesopor Mat*, v 135, p. 90-94, 2010.

CAPÍTULO V

SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO LINALOL ATRAVÉS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Thatianne Caminha da Silva
Luciana Yumi Akisawa Silva
Patrícia Fazzio Martins Martinez

SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO LINALOL ATRAVÉS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Thatianne Caminha da Silva

Universidade Estadual de Campinas

Campinas – São Paulo

Luciana Yumi Akisawa Silva

Universidade Federal de São Paulo

Diadema – São Paulo

Patrícia Fazzio Martins Martinez

Universidade Estadual de Campinas

Campinas – São Paulo

RESUMO: Devido à expressiva produção nacional de laranja, é preocupante a quantidade de resíduos produzidos pelas indústrias que utilizam esta matéria prima em seus processos. Uma maneira de explorar o potencial econômico desses resíduos é fazendo o aproveitamento do óleo de laranja, um coproduto das indústrias de suco de laranja. Trata-se de uma mistura multicomponente em que limoneno e linalol são os componentes representantes dos dois principais grupos de compostos, terpênicos e oxigenados, respectivamente. Os últimos são de interesse das indústrias de cosméticos e de alimentos por serem responsáveis pelo odor do óleo. Entretanto, os componentes oxigenados estão presentes em baixas concentrações, o que torna a análise de processos de separação atrativa. Tal fato motivou a realização do estudo da extração líquido-líquido do linalol presente no óleo de laranja, utilizando o simulador de processos *Aspen Plus*, tendo como solvente uma mistura hidroalcoólica composta por 64,23% de etanol. Verificou-se que, com uma coluna de 5 pratos teóricos, operando com uma razão solvente/alimentação de 1,5, foi possível recuperar 91,20% do linalol presente na alimentação. Também foi possível observar que, em base livre de solvente, o aumento do teor de compostos oxigenados foi de oito vezes, na coluna de extração, atendendo as especificações para que o óleo seja considerado desterpenado.

PALAVRAS-CHAVE: Desterpenação; solvente hidroalcoólico; compostos oxigenados.

1 INTRODUÇÃO

A grande quantidade de resíduos gerados pelas indústrias produtoras de suco de laranja tem elevado as buscas de diferentes formas de agregar valor ao mesmo. Um desses resíduos é o óleo essencial de laranja. Trata-se de uma mistura multicomponente, tendo principalmente compostos terpênicos e oxigenados em sua composição (MOUCHREK FILHO, 2000). É largamente utilizado como matéria-prima em indústrias de cosméticos, alimentos e fármacos, entretanto, de acordo com Gironi e Maschietti (2008), a fração mais interessante para esse tipo de mercado é a dos compostos oxigenados, pois são os responsáveis pelo odor característico do

óleo.

O óleo de laranja é obtido como coproduto da produção de suco da laranja que, geralmente, é realizada por prensagem a frio, e que extrai concomitantemente o suco e o óleo presente na casca. O óleo extraído possui uma concentração elevada de compostos terpênicos, sendo o principal componente o limoneno, que para os fins citados, é a fração indesejada (BIASI e DESCHAMPS, 2009). É necessário, portanto, o aumento da concentração dos compostos oxigenados, o qual é obtido através do processo de desterpenação, ou seja, da remoção dos terpenos para obtenção do óleo de laranja desterpenado. De acordo com Melo et al. (1997), o óleo de laranja é considerado desterpenado quando a fração oxigenada é concentrada no mínimo de cinco a dez vezes do seu valor inicial.

A desterpenação pode ser realizada de diferentes formas: destilação fracionada, evaporação de caminho curto (MARTINS et al, 2013), extração líquido-líquido (OWUSU-YAW et al., 1986), entre outros (TZAMTZIS et al., 1990, FLEISHER, 1994). A extração líquido-líquido realizada em condições ambiente e solventes hidroalcoólicos é uma opção atraente pois, ao contrário da destilação e da evaporação, opera em condições amenas de temperatura, evitando a decomposição dos componentes sensíveis ao calor. Sabe-se que extratos alcoólicos de óleos essenciais cítricos são bastante interessantes para as indústrias de cosméticos, pois possuem características imprescindíveis para seus produtos, tais como: são solúveis em soluções aquosas, realçam a força aromatizante da mistura e reduzem as reações de oxidação pela presença do álcool (CHÁFER et al., 2005; LI e TAMURA 2006). Desta forma, o solvente composto pela mistura hidroalcoólica de etanol é adequado para esse tipo de propósito, pois além das características já citadas, o etanol possui baixo custo e é biorrenovável.

No presente trabalho, foi realizada a simulação computacional de uma coluna de extração líquido-líquido, objetivando o aumento da concentração dos compostos oxigenados presentes no óleo de laranja, através da separação dos terpenos, com o intuito de atingir os padrões necessários para ser considerado um óleo desterpenado. A simulação foi realizada utilizando o simulador de processos *Aspen Plus* ® versão 8.4 da Aspen Technology, Inc.

2 OBJETIVOS

Analisar o processo de desterpenação do óleo de laranja, utilizando o simulador comercial de processos *Aspen Plus* ®, através da simulação do processo de extração líquido-líquido a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura para a mistura de limoneno, linalol e solvente hidroalcoólico de etanol. Para tal, devendo-se garantir que a concentração necessária de compostos oxigenados (linalol) seja suficiente para considerar o óleo essencial de laranja desterpenado.

3 METODOLOGIA

O estudo da recuperação do linalol do óleo de laranja por extração líquido-líquido utilizando solvente hidroalcoólico foi realizado utilizando, como ferramenta, o simulador comercial de processos *Aspen Plus*® versão 8.4 da Aspen Technology, Inc.

Composição das correntes de alimentação: Sendo o óleo uma mistura multicomponente, inserir todos seus componentes seria inviável para a simulação. Portanto, a consideração da interação chave entre o limoneno e o linalol, que foi observada nos trabalhos de Matilha et al. (2001), Diaz et al. (2005), Arce et al. (2006) e Gonçalves (2013), também foi utilizada neste trabalho. Considerou-se o óleo de laranja como uma mistura apenas de limoneno, sendo este o terpeno existente em maior concentração, e de linalol, que é o composto oxigenado de maior dificuldade de separação do limoneno (MELO et al., 1997). Assim sendo, as frações mássicas utilizadas na corrente de alimentação foram de 0,95 para o limoneno e 0,05 para o linalol

Composição da corrente de solvente hidroalcoólico: O solvente estudado trata-se de uma mistura de 68,23% de etanol e 31,77% de água, em massa.

Determinação do modelo termodinâmico: Para definir a interação entre limoneno, linalol e o solvente hidroalcoólico, foram utilizados os dados de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura (Gonçalves, 2013) e o modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid). Os dados de equilíbrio foram obtidos nas condições ambientes, ou seja, temperatura de 25 °C e pressão 1 atm. Tais condições foram mantidas na simulação. Em seguida, o modelo foi utilizado para calcular as frações mássicas dos componentes em cada fase. A qualidade de ajuste do modelo termodinâmico e os dados da literatura foi verificada através do cálculo do desvio médio quadrático (RMSD), dado pela equação 1

$$RMSD(w_i^{Reg}, w_i^{Lit}) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \|w_i^{Reg} - w_i^{Lit}\|^2} \quad (1)$$

em que w_i^{Reg} é a fração mássica do componente i fornecida pelo modelo através da regressão, w_i^{Lit} é a fração mássica experimental do componente i da literatura e n é o número de pares $(w_i^{Reg} - w_i^{Lit})$.

Simulação termodinâmica: Após a determinação do modelo termodinâmico, uma coluna de extração foi adicionada a simulação, tendo como alimentação a corrente “alimentação”, composta por limoneno e linalol, e a corrente “solvente”, composta pela mistura hidroalcoólica de etanol (68,23%, em massa) e água (31,77%, em massa), como mostra a Figura 1. Foi utilizada uma base mássica de 100 kg.h⁻¹ para a corrente “alimentação”.

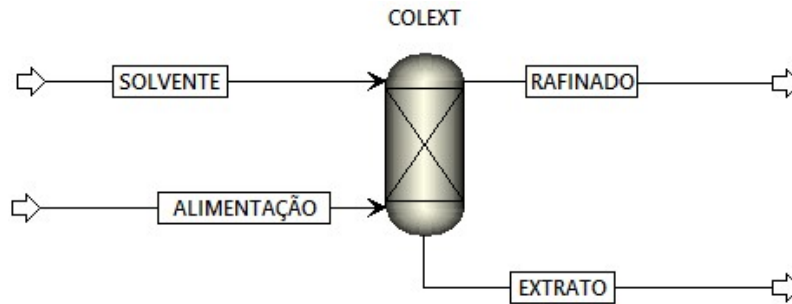


Figura 1 – Esquema do processo de extração do linalol do óleo de laranja.

Análise do processo de desterpenação: O processo de recuperação do linalol foi avaliado em função da razão solvente/alimentação e do número de estágios. A razão solvente/alimentação foi estudada na faixa de 0 a 5, e o número de estágios entre 3 e 9. Os resultados obtidos foram utilizados para calcular o percentual de limoneno recuperado nas correntes “refinado” e “extrato”, o percentual de linalol na corrente “extrato”, o percentual de solvente migratório para o refinado, o percentual de compostos oxigenados em base livre de solvente na corrente “extrato” e o aumento da concentração mássica de compostos oxigenados após a extração.

Nas simulações, foi possível observar que um aumento da concentração de solvente ocasionava uma maior extração de compostos oxigenados, entretanto, a quantidade de solvente presente na corrente “extrato” também aumentava bastante, o que tornava a fração de componentes oxigenados nesta corrente tão pequena quanto na “alimentação”, o que era indesejado, pois maiores custos seriam adicionados ao processo na etapa subsequente de destilação para evaporação do solvente. Desta forma, buscou-se a condição operacional que apresentasse uma alta recuperação dos compostos oxigenados presente na alimentação, garantindo que a fração desses na corrente “extrato”, em base livre de solvente, permitisse caracterizar o óleo como desterpenado.

4 RESULTADOS

Determinação do modelo termodinâmico: Os parâmetros de interação binária obtidos através da regressão dos dados de equilíbrio líquido-líquido da literatura para o sistema limoneno/linalol/etanol/água são apresentados na Tabela 1. A partir do modelo, foram estimadas as frações mássicas dos componentes presentes em cada fase em equilíbrio. Tanto as composições de fases da Literatura (Lit) quanto as calculadas pelo modelo (NRTL), bem como os desvios padrão (SD) encontram-se descritos nas Tabelas 2 e 3.

O modelo termodinâmico obtido foi avaliado em termos do desvio médio quadrático, cujo valor encontrado foi de 0,0036, evidenciando que o modelo consegue descrever o comportamento do sistema.

Tabela 1 – Parâmetros de interação binária e de aleatoriedade para o sistema hidroalcoólico com limoneno (1)/linalol (2)/etanol (3)/água (4)

i-j	b_{ij} (°C)	b_{ji} (°C)	c_{ji}
1-2	-1204,74	1234,71	0,50
1-3	653,34	348,19	0,49
1-4	687,65	3000,00	0,16
2-3	-349,14	181,94	0,50
2-4	-881,49	1000,00	0,20
3-4	322,15	-117,39	0,50

Simulação termodinâmica: Ao realizar a simulação da coluna de extração, foi possível obter os valores das composições das correntes de saída possibilitando a análise da capacidade de recuperação do processo. O comportamento do percentual de linalol extraído da alimentação (%ExtLOL) em função da variação do número de estágios e da razão solvente/alimentação é representado na Figura 2.

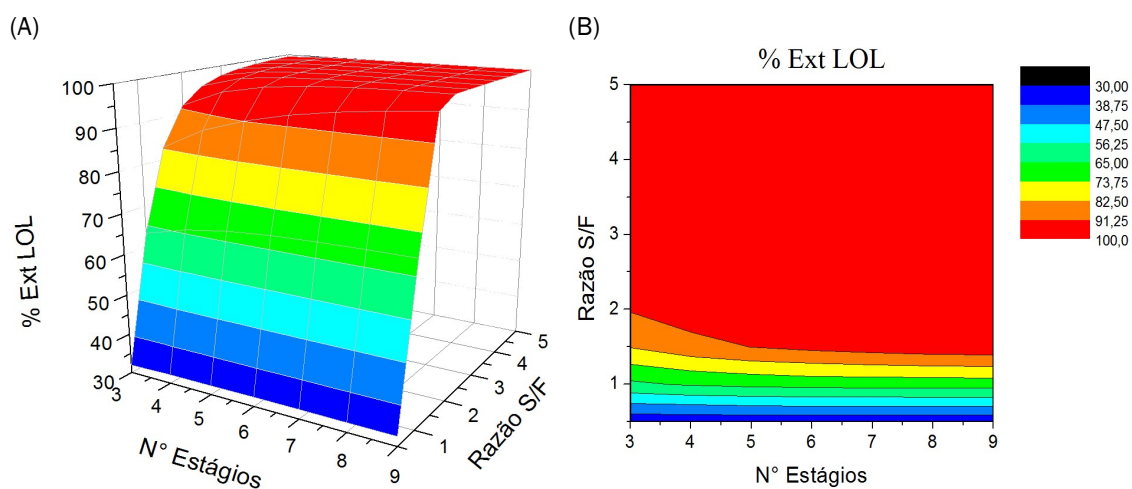


Figura 2 – Superfície de resposta (A) e superfície de contorno (B) relacionando a razão solvente/alimentação (S/F), o número de estágios e o percentual de linalol recuperado (%ExtLOL).

Tabela 2 – Composição das fases na fase terpênica.

Limoneno			Linalol			Etanol			Água		
Lit*	NRTL	SD	Lit*	NRTL	SD	Lit*	NRTL	SD	Lit*	NRTL	SD
0,973	0,972	0,0009	0,000	0,000	0,0000	0,025	0,026	0,0001	0,002	0,002	0,0000
0,945	0,946	0,0009	0,016	0,017	0,0000	0,036	0,035	0,0001	0,003	0,003	0,0000
0,946	0,944	0,0009	0,015	0,016	0,0000	0,035	0,037	0,0001	0,004	0,003	0,0000
0,940	0,943	0,0009	0,016	0,015	0,0000	0,041	0,039	0,0001	0,003	0,003	0,0000
0,928	0,925	0,0008	0,026	0,027	0,0000	0,042	0,045	0,0001	0,004	0,004	0,0000
0,928	0,928	0,0008	0,026	0,025	0,0000	0,043	0,043	0,0001	0,003	0,004	0,0000
0,921	0,924	0,0008	0,026	0,026	0,0000	0,049	0,047	0,0001	0,003	0,004	0,0000
0,870	0,876	0,0007	0,057	0,058	0,0000	0,067	0,060	0,0002	0,006	0,006	0,0000
0,872	0,867	0,0008	0,057	0,057	0,0000	0,065	0,070	0,0002	0,006	0,006	0,0000
0,863	0,864	0,0007	0,057	0,058	0,0000	0,074	0,072	0,0002	0,006	0,006	0,0000
0,744	0,747	0,0006	0,123	0,121	0,0001	0,117	0,117	0,0003	0,016	0,015	0,0000
0,742	0,747	0,0006	0,125	0,121	0,0001	0,118	0,118	0,0003	0,016	0,015	0,0000
0,582	0,581	0,0004	0,191	0,193	0,0001	0,191	0,189	0,0004	0,036	0,037	0,0000
0,577	0,575	0,0004	0,194	0,196	0,0001	0,191	0,191	0,0004	0,038	0,038	0,0000

*Gonçalves (2013).

Tabela 3 – Composição das fases na fase solvente.

Limoneno			Linalol			Etanol			Água		
Lit*	NRTL	SD	Lit*	NRTL	SD	Lit*	NRTL	SD	Lit*	NRTL	SD
0,030	0,028	0,0000	0,000	0,000	0,0000	0,655	0,649	0,0004	0,315	0,323	0,0000
0,028	0,031	0,0000	0,015	0,014	0,0000	0,639	0,642	0,0004	0,319	0,313	0,0000
0,033	0,031	0,0000	0,014	0,014	0,0000	0,643	0,644	0,0004	0,310	0,311	0,0000
0,033	0,032	0,0000	0,013	0,013	0,0000	0,655	0,642	0,0005	0,299	0,313	0,0000
0,035	0,033	0,0000	0,022	0,022	0,0000	0,636	0,639	0,0004	0,308	0,306	0,0000
0,033	0,033	0,0000	0,021	0,021	0,0000	0,625	0,638	0,0004	0,321	0,309	0,0000
0,036	0,033	0,0000	0,022	0,022	0,0000	0,642	0,637	0,0004	0,301	0,308	0,0000
0,029	0,037	0,0000	0,040	0,036	0,0000	0,610	0,616	0,0004	0,322	0,310	0,0000
0,041	0,038	0,0000	0,040	0,040	0,0000	0,607	0,620	0,0004	0,312	0,301	0,0000
0,039	0,039	0,0000	0,040	0,041	0,0000	0,631	0,620	0,0005	0,291	0,301	0,0000
0,050	0,048	0,0000	0,071	0,072	0,0000	0,567	0,573	0,0004	0,312	0,307	0,0000
0,051	0,048	0,0000	0,069	0,071	0,0000	0,565	0,572	0,0004	0,314	0,309	0,0000
0,053	0,053	0,0000	0,092	0,094	0,0000	0,538	0,524	0,0004	0,317	0,330	0,0000
0,051	0,052	0,0000	0,090	0,092	0,0000	0,537	0,522	0,0004	0,321	0,334	0,0000

*Gonçalves (2013).

Análise do processo de desterpenação: Através da superfície de resposta (Fig.2A), observou-se que para razões de solvente/alimentação entre 0 e 2, o percentual de linalol recuperado variou de 38,7 a 100%, indicando uma grande influência da razão solvente/alimentação no percentual de linalol recuperado. Após atingir 100% de recuperação, o aumento da razão solvente/alimentação não traz benefício ao processo, pois o consumo de solvente estaria aumentando, diluindo a substância de interesse, e aumentado-se os gastos com a recuperação do solvente. O efeito do número de estágios na recuperação de linalol não foi tão significativo quanto o efeito da razão solvente/alimentação. Desse modo, a superfície de resposta apresentou uma grande inclinação para valores de razão S/F até 2, atingindo um patamar após este valor.

Na superfície de contorno (Fig.2B), verificou-se que com uma coluna de 5 pratos teóricos, operando com uma razão solvente/alimentação de 1,5, é possível recuperar uma quantidade de compostos oxigenados (linalol) próxima a 100%. Sob essas condições operacionais, os valores das correntes da coluna de extração podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composições das vazões mássicas, em kg.h⁻¹, das correntes da coluna de extração líquido-líquido com 5 estágios e razão solvente/alimentação de 1,5

Componente	Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente
Limoneno	95,00	6,09	88,91	0,00
Linalol	5,00	4,56	0,44	0,00
Etanol	0,00	99,59	2,75	102,34
Água	0,00	47,44	0,22	47,66

A partir da Tabela 4, é possível observar que mais de 91,2%, em massa, do linalol, presente na corrente de alimentação, foi recuperado na corrente “extrato”, mostrando uma excelente recuperação de linalol. Considerando o solvente utilizado, 97,3%, em massa, do etanol e 99,5%, em massa, da água também foram recuperados nessa corrente. A separação do solvente e do linalol para a obtenção do óleo desterpenado seria realizada em operação de separação subsequente. Observa-se ainda que 93,6% de limoneno permaneceu na corrente “refinado”.

Foi calculado também o percentual de limoneno e de linalol removidos na corrente “extrato”, bem como o percentual de componentes oxigenados (linalol) em base livre de solvente, sendo esse comparado ao da alimentação para determinar o aumento da fração de compostos oxigenados. Os resultados encontram-se na Tabela 5:

Tabela 5 – Análise dos resultados obtidos nas correntes do processo

	Corrente	Valores
Percentual de limoneno recuperado	Extrato	6,41%
Percentual de linalol recuperado	Extrato	91,20%
Percentual de solvente migratório para o refinado	Rafinado	1,98%

Percentual de compostos oxigenados em base livre de solvente	Extrato	42,87%
Aumento da concentração mássica de compostos oxigenados após a extração em base livre de solvente		8,57

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5, nota-se que o processo de separação utilizando a coluna de extração foi capaz de obter uma corrente composta essencialmente por limoneno (corrente “refinado”) e uma outra corrente de saída (corrente “extrato”) contendo mais de 90% dos componentes oxigenados presentes no sistema. Ao verificar o aumento da concentração mássica de compostos oxigenados em base livre de solvente, é possível verificar que a corrente “extrato” possui uma fração mássica aproximadamente 8 vezes maior que a inicial, em base livre de solvente. Esse valor está dentro dos parâmetros que consideram o óleo como desterpenado.

5 CONCLUSÃO

Pode-se afirmar que foi possível realizar a simulação utilizando os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos da literatura e obter parâmetros de interação capazes de prever o comportamento termodinâmico do sistema em estudo. Desta forma, com a adequada representação do modelo para o equilíbrio de fases, foi possível simular o comportamento da coluna de extração para realização da desterpenação do óleo de laranja utilizando solvente hidroalcolico. Os resultados obtidos através da simulação da coluna de extração atenderam aos parâmetros de concentração impostos para a obtenção de óleo essencial desterpenado, já que aumentou a concentração de compostos oxigenados mais de 8 vezes em relação a concentração inicial e em base livre de solvente.

REFERÊNCIAS

ARCE, A.; MACHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. **Essential oil terpenless by extraction using organic solvents or ionic liquids**. *AIChE Journal*, v. 52, n. 6, p. 2089-2097, 2006.

BIASI, L.A.; DESCHAMPS, C. **Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial**. Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora Ltda, 2009.

CHÁFER, A.; TORRE de la, J.; MUÑOZ, R.; BURGUET, M. C. **Liquid-liquid Equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures**. *Fluid Phase Equilibria*, v.238, p. 72-76, 2005.

- DIAZ, S.; ESPINOSA, S.; BRIGNOLE, E. A. **Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids optimal process and solvent cycle design.** *Journal of Supercritical Fluids*, v.35, p. 49-61, 2005.
- FLEISHER A., **Citrus hydrocarbons from essential oils,** *Perfumer & Flavorist*, v.19, p. 40-44, 1994.
- GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. **Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modeling.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 651 - 661, 2008.
- GONÇALVES, D. **Estudo do processo de desterpenação de óleos essenciais cítricos: dados de equilíbrio líquido-líquido e extração em coluna de discos rotativos perfurados.** Pirassununga, 2013. 180f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga.
- LI, H.; TAMURA, K. **Ternary and quaternary (liquid + liquid) equilibria for (water + ethanol + α -pinene, + β -pinene, or + limonene) and (water + ethanol + α -pinene + limonene) at the temperature 298,15 K.** *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 38, p. 1036-1041, 2006.
- MARTINS, P. F.; MEDEIROS, H. H. R.; SBAITE, P.; WOLF MACIEL, M. R. **Enrichment of oxysterpenes from orange oil by short path evaporation.** *Separation and Purification Technology*, v. 116, p. 385-390, 2013.
- MATILHA, A.; FILHO, L. C.; WOLFF, F. **Simulação do processo de desterpenação supercrítica do óleo essencial de laranja.** *Acta Scientiarum*, v.23, n.6, p. 1433-1437, 2001.
- MELO, S. A. B. V; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. **Modelagem e simulação da desterpenação do óleo da casca de laranja com CO₂ supercrítico em modo semi-contínuo.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Food Science and Technology (Campinas)*, v.17, n.4, 1997.
- MOUCHREK FILHO, V. E. **Estudos analíticos e modificações químicas por metilação e acetilação do eugenol contido no óleo essencial extraído das folhas da espécie Pimenta dioica Lindl.** São Carlos - USP, 2000. 124 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- OWUSU-YAW J., MATTHEWS R.F. E WEST P.F. **Alcohol deterpenation of orange oil.** *Journal of Food Science*, v.51, p. 1180-1182, 1986.
- TZAMTZIS N.E., LIODAKIS, S.E. E PARISSAKIS, G. K. **The deterpenation of orange oil**

and lemon oils using preparative adsorption chromatography, *Flavour and Fragrance Journal*, v.5, p. 56-67, 1990.

ABSTRACT: Due to the expressive national orange production, it is worrying the amount of wastes produced by industries that use this raw material in their processes. One way to explore the economic potential of these wastes is by making use of orange oil. It is a multicomponent mixture in which limonene and linalool are the representative components of the two major groups of compounds, terpenic and oxygenated, respectively. The last are of interest to the cosmetics and food industries because they are responsible for the odor of the oil. However, the oxygenated compounds are present in low concentration in the oil, which makes the separation process analysis attractive. This fact led to the study of liquid-liquid extraction of linalool present in orange oil, using the Aspen Plus simulator, having as solvent a hydroalcoholic mixture of ethanol composed by 64.23% of ethanol. It was verified that using a column of 5 theoretical plates, operating at 1,5 of solvent/feed ratio, 91.20% of linalool present in the feed was recovered at extract stream. It was also possible to observe the increase of more than 8 times the concentration of oxygenated compounds, on solvent-free basis, using the extraction column, meeting the specifications so that the oil is considered deterpenated.

KEYWORDS: Deterpenation; hydroalcoholic solvent; oxygen compounds.

CAPÍTULO VI

EXTRAÇÃO DE COBALTO E SEPARAÇÃO NÍQUEL E COBALTO DE LICOR SULFÚRICO RICO EM NÍQUEL – ESTUDO EM BANCADA E MICROBATERIA DE MISTURADORES-DECANTADORES

Fabício Eduardo Bortot Coelho
Heitor Ribeiro da Silva
Estêvão Magno Rodrigues Araújo
Julio César Balarini
Tânia Lúcia Santos Miranda
Adriane Salum

EXTRAÇÃO DE COBALTO E SEPARAÇÃO NÍQUEL E COBALTO DE LICOR SULFÚRICO RICO EM NÍQUEL – ESTUDO EM BANCADA E MICROBATERIA DE MISTURADORES-DECANTADORES

Fabrcio Eduardo Bortot Coelho

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

Heitor Ribeiro da Silva

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

Estêvão Magno Rodrigues Araújo

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

Julio César Balarini

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

Tânia Lúcia Santos Miranda

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

Adriane Salum

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

RESUMO: Foi investigada a extração de cobalto e a separação cobalto/níquel, com Cyanex® 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) diluído em Escaid™ 110, utilizando a técnica de extração líquido-líquido, a partir de um licor sulfúrico sintético rico em níquel (50 g.L⁻¹), contendo cobalto (5 g.L⁻¹), concentrações típicas de licores sulfúricos tratados em planta industrial de níquel. Após ensaios em bancada, para estabelecimento das melhores condições operacionais dentre as investigadas (concentração do extratante (15% m/v), percentual de neutralização do extratante (60%) e pH inicial da fase aquosa (4,5)), foi construída a curva de equilíbrio para o sistema e encontrados 2 estágios teóricos pelo método de McCabe-Thiele. Determinaram-se o tempo de residência (5 min) e a razão de fases aquosa e orgânica (A/O=1,7/1,0) e, finalmente, foram realizados ensaios em uma microbateria (marca MEAB Metallextraktion AB), com 3 misturadores-decantadores MSU 0,5, obtendo-se uma extração de cobalto de 99,5% e um refinado com 23 mg.L⁻¹ desse metal e 48,4 g.L⁻¹ de níquel.

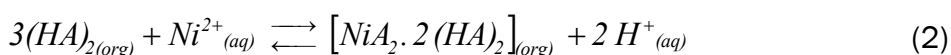
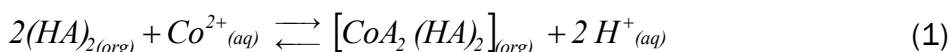
1 INTRODUÇÃO

O níquel (Ni) se destaca por sua grande resistência à corrosão e à oxidação, participando, por isto, de aproximadamente 300 mil produtos para consumo, indústria, agricultura, material militar, moedas, aeronaves, construção civil e

catalisadores de elevada atividade (USGS, 2015). O cobalto (Co) tem diversas aplicações comerciais, industriais e militares. O seu principal uso se dá em eletrodos de baterias recarregáveis e superligas para motores de turbina a gás. É também utilizado em catalisadores para as indústrias de petróleo e químicas; em ligas resistentes à corrosão e ao desgaste; em agentes de secagem de tintas, corantes e pigmentos. A produção de cobalto está associada ao processamento de outros metais, como cobre, níquel e prata, devido à incidência em conjunto desses metais (USGS, 2015). Em escala industrial, o níquel é geralmente extraído dos minérios lateríticos e sulfetados, que também possuem cobalto. Esse fato, ao mesmo tempo em que dificulta a obtenção dos metais puros, viabiliza a exploração do cobalto, metal cerca de duas vezes mais valorizado do que o níquel. Porém, uma vez que os teores em que níquel e cobalto são encontrados são baixos, técnicas de separação e concentração dos mesmos são de grande interesse (Olivier et al., 2012).

A extração desses metais é realizada por lixiviação do minério com amônia, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico (mais usual). A posição adjacente desses metais na série dos metais de transição na tabela periódica resulta em comportamentos similares em soluções aquosas, o que confere maior complexidade às rotas de separação. Tradicionalmente, Ni e Co são separados por oxidação seletiva e/ou precipitação de cobalto de soluções de sulfeto e de cloretos e, também, por extração líquido-líquido, a qual atualmente resulta em um maior fator de separação, sendo de interesse industrial crescente (Flett, 2004) e objeto deste trabalho.

A extração líquido-líquido permite a separação dos metais com alto rendimento e elevada pureza. Muitas plantas operam por essa rota, sendo que, normalmente, a extração é seguida por eletrorrecuperação ou por algum outro processo de tratamento de soluções (Flett, 2004). Atualmente, a maioria das plantas que processam minérios contendo cobalto e níquel utilizam, na extração líquido-líquido, o extratante ácido organofosforado CYANEX® 272, ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, da Cytec Industries Inc., que tem uma tendência a se dimerizar pela possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre suas moléculas (formação do dímero $(HA)_2$). As extrações de cobalto e níquel ocorrem com o extratante na forma dimérica, conforme mostrado nas Equações 1 e 2 (Salum, 1998).



Em vista do exposto, o presente trabalho visa à extração de cobalto com o extratante Cyanex® 272 e à separação cobalto/níquel, primeiramente em ensaios descontínuos para determinação das condições operacionais para, posterior operação em modo contínuo, em microbateria de misturadores-decantadores MEAB

2 TRABALHO EXPERIMENTAL

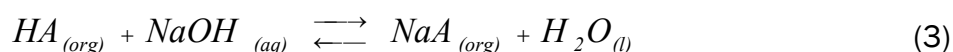
2.1 Materiais

Materiais utilizados: Agitador mecânico (Fisatom, 713D); balança digital (Digimed, DG-8000); bombas peristálticas (Masterflex Coli-Parmer modelo 7014-20); eletrodo de pH (Digimed DME-CV1); impelidor de vidro de hélice com 3 pás com inclinação de 60°, 20 cm de comprimento e ângulo de 120° entre as pás; pHmetro Corning (modelo 430); mangueiras de PVC e de viton, microbateria com três misturadores-decantadores (MEAB, modelo MSU 0,5 e espectrofotômetro de absorção atômica de chama (GBC, Avanta PM).

Reagentes utilizados: Ácido sulfúrico (95% - 98% m/m) - Vetec; CYANEX® 272, ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, da Cytec Industries Inc., com 85% de pureza; Escaid™ 110, da Exxon Chemicals Ltd., uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos; hidróxido de sódio micropérolas P.A. (> 98% m/m) - Vetec; sulfato de cobalto heptahidratado (99% m/m) - Nuclear; sulfato de níquel hexahidratado P.A. (98-102% m/m) - Vetec; TBP (fosfato de tributílica).

Preparo da fase aquosa: Dissolveram-se massas adequadas dos sais, sulfatos de níquel e cobalto, em água destilada, de modo a se obter uma solução contendo 50 g.L⁻¹ de Ni e 5,0 g.L⁻¹ de Co. O pH da solução foi ajustado, utilizando-se soluções de H₂SO₄ ou de NaOH.

Preparo da fase orgânica: Adicionou-se o extratante CYANEX® 272 ao diluente Escaid™110, em uma proporção massa/volume pré-definida. Nos ensaios com modificador, adicionou-se, também, TBP (fosfato de tributílica), em uma concentração de 5% m/v. Após o preparo da fase orgânica, dependendo do ensaio, fez-se o pré-equilíbrio do extratante. Nesse caso, adicionou-se, à fase orgânica, uma solução de hidróxido de sódio 10 mol/L, a fim de neutralizar parcialmente o extratante. O volume de base utilizado foi calculado pela estequiometria da reação (Equação 3), em função da porcentagem de neutralização requerida.



2.2 Ensaios em Bancada

Em bancada, foram estudados os efeitos de algumas variáveis operacionais (Tabela 1) na extração de cobalto e na separação cobalto/níquel. Para a realização dos ensaios, foram medidos e pesados, inicialmente, 20 mL da fase aquosa e 20 mL da fase orgânica. Em seguida, as duas fases foram colocadas em contato em um béquer de 250 mL, adicionando-se a fase orgânica à fase aquosa que já se

encontrava sob agitação. O sistema de agitação era constituído por um agitador mecânico, munido de um impelidor de vidro, tipo hélice. A velocidade de agitação foi mantida em 500 rpm, à temperatura de 25 ± 3 °C, por um tempo pré-estabelecido de acordo com o ensaio. Decorrido esse tempo, a mistura era transferida para um funil de separação, onde permanecia em repouso até a completa separação das fases. As duas fases eram, então, coletadas e devidamente pesadas e, uma alíquota da fase aquosa (refinado) era estocada para ser analisada por absorção atômica.

Tabela 1 – Níveis investigados no estudo de cada variável de operação e níveis utilizados na determinação da isoterma de equilíbrio

Variáveis investigadas	Níveis investigados	Níveis para isoterma de equilíbrio
Concentração de modificador TBP (% m/v)	0; 5	0
pH inicial da fase aquosa	3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0	4,5
Neutralização do extratante (%)	0; 50; 60; 70	60
Concentração do extratante (% m/v)	10; 15; 20; 25	15
Tempo de extração (min)	5; 10; 15; 20	5

A partir do estabelecimento das melhores condições operacionais, dentre as investigadas em ensaios de bancada (Tabela 1), foi determinada a isoterma de equilíbrio. Para tanto, utilizaram-se dois métodos: o de esgotamento da fase aquosa/enriquecimento da fase orgânica e o da variação da relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica.

2.3 Ensaios Contínuos em Microbateria de Misturadores-Decantadores

De posse da isoterma de equilíbrio do Co, foi calculado o número de estágios teóricos pelo método de McCabe-Thiele. Determinou-se, ainda, a razão entre as vazões volumétricas de fase aquosa e orgânica a serem alimentadas (A/O) e as vazões de alimentação do equipamento em modo contínuo. Os ensaios contínuos foram realizados em microbaterias com três unidades de misturadores-decantadores MSU 0,5 (Mixer-Settler Units da empresa sueca MEAB Metallextraktion AB), ilustrada na Figura 1.

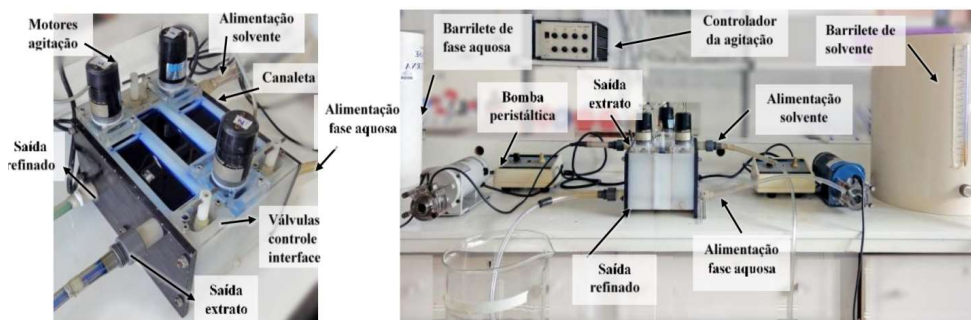


Figura 1 - Microbateria MEAB com três misturadores-decantadores MSU 0,5 e montagem do sistema contínuo de extração.

Variáveis-resposta utilizadas: Para avaliação do percentual de extração ($\%E_{Me}$) dos cátions metálicos da fase aquosa (alimentação), utilizou-se a Equação 4, sendo $Me = Ni$ ou Co . O fator de separação (β) entre os dois metais foi calculado pela Equação 5, que correlaciona a razão entre os coeficientes de distribuição (D) do Co e do Ni .

$$\%E_{Me} = \frac{m_{extraída}^{Me}}{m_{alimentação}^{Me}} = \frac{m_{alimentação}^{Me} - m_{refinado}^{Me}}{m_{alimentação}^{Me}} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{D_{Co}}{D_{Ni}} = \frac{[Co]_{org}^* / [Co]_{aq}}{[Ni]_{org}^* / [Ni]_{aq}} \quad (5)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios em Bancada

Efeito do uso de modificador: Os ensaios foram realizados com e sem o modificador TBP (5% m/v) para diferentes valores de pH inicial da fase alimentação (3,0 - 6,0), concentração de extratante de 20%, com 50% de neutralização do extratante e tempo de contato entre as fases de 15 min. Verificou-se que, nos ensaios em que o TBP foi utilizado, a extração de cobalto foi menor (~2%) que nos ensaios sem esse reagente (~8%), em concordância com trabalhos da literatura (Devi *et al.*, 1998; Sarangi *et al.*, 1999; Cytec, 2008), que recomendam o uso de TBP quando há formação de terceira fase no sistema e/ou, quando elevados percentuais de neutralização CYANEX® 272 levam a problemas de solubilidade do extratante pré-equilibrado. No entanto, como nenhum desses fenômenos foi observado nos ensaios realizados, optou-se por não utilizar o modificador TBP.

Influência do percentual de neutralização do extratante e do pH inicial da fase aquosa: O CYANEX® 272 é um extratante ácido, de troca catiônica e, portanto, libera prótons H^+ ao extrair os íons metálicos, abaixando o pH da fase aquosa (Equações 1 e 2). Ao se utilizar um extratante parcialmente neutralizado (Equação 3), há um consumo de prótons pela base conjugada do CYANEX® 272, uma vez que o

hidrogênio ácido do extratante foi substituído por íon sódio, o que pode elevar o pH da fase aquosa. Dessa forma, o controle do pH de equilíbrio é função principalmente do percentual de neutralização do extratante, como observado em estudos similares (Devi *et al.*, 1998; Sarangi *et al.*, 1999).

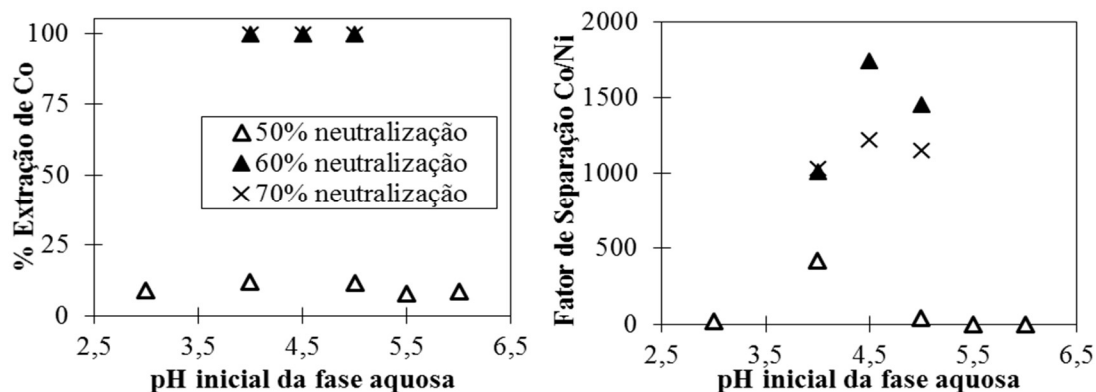


Figura 2 – Influência do pH inicial da fase aquosa e do percentual de neutralização do extratante no percentual de extração de Co e no fator de separação Co/Ni.

Analisando-se a Figura 2, pode-se perceber que os percentuais de extração, tanto de níquel quanto de cobalto, obtidos nos ensaios com percentual de neutralização de 50% foram muito baixos e inviáveis ao processo. Os maiores percentuais de extração de cobalto foram obtidos com maiores percentuais de neutralização do extratante, pois esta leva a uma redução do abaixamento do pH da fase aquosa durante a extração.

Comparando-se 60 e 70% de pré-neutralização, não se observou diferença quanto à extração de Co, mas observou-se um aumento na extração de Ni de 8,7 para 12,4%, o que leva a uma redução do fator de separação Co/Ni. Assim, nos ensaios subsequentes, adotou-se 60% de pré-neutralização do extratante e um pH inicial da fase aquosa de 4,5.

Influência da concentração de extratante para diferentes tempos de extração: Observando-se a Figura 3, percebe-se que as concentrações de extratante de 15, 20 e 25% m/v apresentaram percentuais de extração de cobalto similares e maiores que 99%. Os baixos valores de extração de cobalto para 10% m/v de extratante são devido à quantidade insuficiente desse reagente para a extração do soluto. Com relação ao tempo de ensaio, para as concentrações mais elevadas de extratante, tem-se que percentuais de extração de cobalto superiores a 99% já foram alcançados para 5 minutos. Dessa forma, optou-se pela utilização, nos ensaios subsequentes, da concentração de extratante de 15% m/v e tempo de 5 minutos.

Determinação da isoterma de equilíbrio: Determinadas as melhores condições, dentre as investigadas, para a extração de cobalto e separação Co/Ni (concentração de extratante de 15% m/v, neutralização do extratante de 60%, tempo de extração de 5 min, pH inicial da fase aquosa de 4,5), foi construída a isoterma de equilíbrio para o sistema, apresentada na Figura 4.

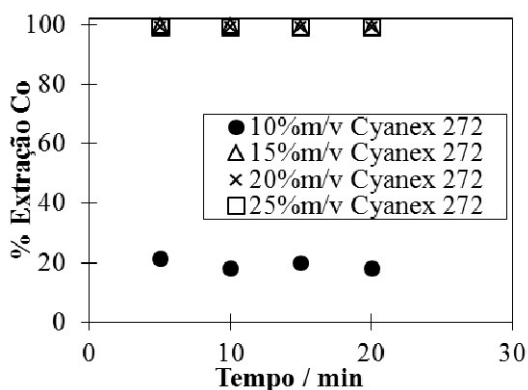


Figura 3 – Influência concentração de extratante para diferentes tempos de extração

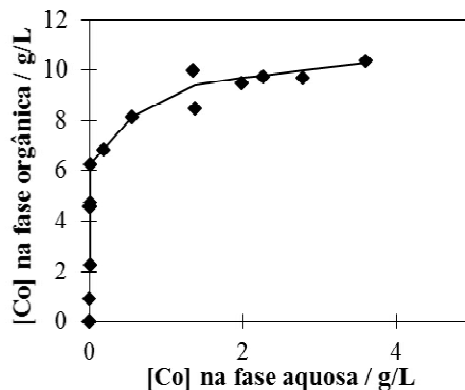


Figura 4 – Isoterma de equilíbrio para o cobalto a $25 \pm 3^\circ\text{C}$

4.3 Ensaio em Sistema Contínuo

Cálculo do número de estágios ideais pelo método McCabe-Thiele: A partir da isoterma obtida para o sistema (Figura 4), pode-se dizer que a saturação da fase orgânica ocorre em uma concentração de aproximadamente de $10,3 \text{ g.L}^{-1}$ de Co. Para manter uma força-motriz adequada à operação, recomenda-se que a concentração no extrato não ultrapasse a 80% do valor de saturação da fase orgânica, ou seja $8,2 \text{ g.L}^{-1}$. Para essa condição, a relação de fases A/O, equivalente à reta de operação saindo da origem, foi de 1,7/1,0, sendo, portanto, necessários 2 estágios teóricos para se obter uma extração de 99,9% do cobalto alimentado.

Cálculo das vazões de fases aquosa e orgânica para operação da microbateria de misturadores-decantadores: A partir dos volumes das câmaras de mistura e de decantação da microbateria, 120 e 480 mL, respectivamente, e do tempo de residência de 5 min, determinado em bancada, foram calculadas as vazões das fases aquosa e orgânica, de 15,1 e 8,9 mL/min, respectivamente, a serem utilizadas nos ensaios contínuos.

Ensaio utilizando a microbateria de misturadores-decantadores MSU 0,5: Recomenda-se, devido às ineficiências do processo, medidas pela Eficiência de Murphree, operar com, pelo menos, um estágio a mais do que o número determinado teoricamente. Assim, os ensaios contínuos foram realizados utilizando a unidade de três misturadores-decantadores MSU 0,5, configurada para operar em contracorrente. Com a operação em três estágios, foi possível extrair 99,5% do cobalto, coextraindo 3,2% de níquel. A concentração de cobalto no refinado final (estágio 3) foi de 23 mg.L^{-1} , e a concentração de níquel igual a $48,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5, é apresentado o diagrama de McCabe-Thiele, indicando-se os 2 estágios teóricos. São mostrados, ainda, os pontos experimentais do ensaio com 3 misturadores-decantadores, que permite visualizar a curva do pseudo-equilíbrio do sistema ou equilíbrio experimental do mesmo. Na Figura 6, é possível observar a variação do pH no refinado 3 (fase aquosa que deixa o terceiro estágio) e a variação das concentrações de cobalto e níquel nessa mesma fase, verificando-se que o regime permanente foi alcançado em torno de 80 min.

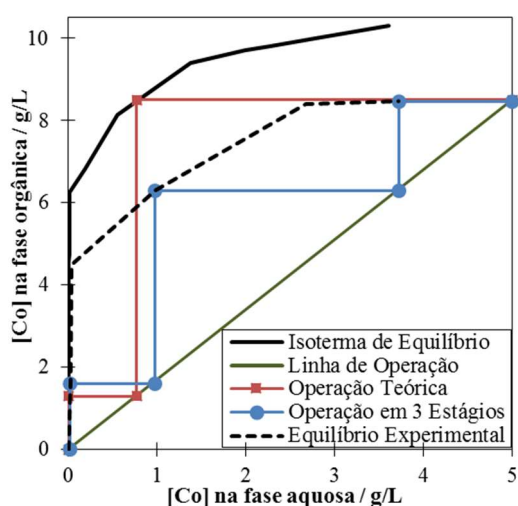


Figura 5 - Diagrama de McCabe-Thiele para operação contínua com 2 estágios teóricos e 3 estágios experimentais.

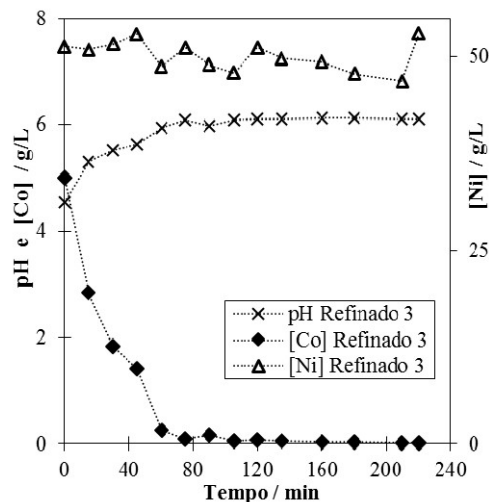


Figura 6 - pH e concentrações de Co e Ni no refinado em função do tempo da operação contínua com 3 estágios.

5 CONCLUSÕES

Nos ensaios em bancada, as melhores condições (99,8% de extração de Co e fator de separação Co/Ni de 5.861), dentre as investigadas, para a separação cobalto/níquel pela técnica da extração líquido-líquido, a partir de um licor sintético contendo 5,0 g.L⁻¹ de Co e 50 g.L⁻¹ de Ni foram: concentração de extratante de 15% m/v, neutralização do extratante de 60%, tempo de extração de 5 min, pH inicial da fase aquosa de 4,5 e temperatura de 25±3°C. De posse da isoterma de equilíbrio do Co nessas condições, foi possível calcular os parâmetros para a operação contínua no equipamento em escala piloto. Para se extrair 99,9% do Co, seriam necessários 2 estágios teóricos, calculados pelo método de McCabe-Thiele, ao se utilizar uma relação de fases aquosa orgânica de 1,7/1,0. As vazões de alimentação foram calculadas pelo tempo de residência mínimo na câmara de mistura, de 5 min, resultando em vazões de 15,1 e 8,9 mL/min para as fases aquosa e orgânica, respectivamente. Na operação com 3 misturadores-decantadores, foram extraídos 99,5% do cobalto alimentado e o refinado final continha 23 mg.L⁻¹ de Co e 48,4 g.L⁻¹ de Ni. Conclui-se, assim, que o processo contínuo proposto neste trabalho é capaz de realizar a extração de cobalto e a separação Co/Ni.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPQ, CAPES, PRPq pelo aporte financeiro.

REFERÊNCIAS

CYTEC. CYANEX® 272 Extractant, Cytec Industries Inc., 2008.

DEVI, N. B.; NATHSARMA, K. C.; CHAKRAVORTTY, V. Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and CYANEX® 272. *Hydrometallurgy*, v. 49, n. 1, p. 47-61, 1998.

FLETT, D.S. Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review. *Chem. Sustainable Dev.*, v. 12, p. 81-91, 2004.

OLIVIER, M.C.; DORFLING, C.; EKSTEEN, J. J. Evaluating a solvent extraction process route incorporating nickel preloading of CYANEX® 272 for the removal of cobalt and iron from nickel sulphate solutions. *Miner. Eng.*, v. 27, p. 37-51, 2012.

SALUM, A. Estudo da Permeação de Cobalto e da Separação Cobalto/Níquel em Meio Sulfúrico, com CYANEX® 272, pela técnica de Membranas Líquidas Surfatantes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.

SARANGI, K.; REDDY, B. R.; DAS, R. P. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-CYANEX® 272.: Separation of Co (II)/Ni (II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and CYANEX® 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy*, v. 52, n. 3, p. 253-265, 1999.

USGS, Minerals Information

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/index.html>. Acesso em: 21 mar. 2015.

CAPÍTULO VII

PARTIÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COM PEG/SULFATO DE SÓDIO

José Guilherme Lembi Ferreira Alves

Luana Benatti de Aquino Gargano

André Tetsuo Shashiki

André Kazuo Kobayashi

Olga Lucía Mondragón Bernal

Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo

PARTIÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COM PEG/SULFATO DE SÓDIO

José Guilherme Lembi Ferreira Alves

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência de Alimentos
Lavras – Minas Gerais

Luana Benatti de Aquino Gargano

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência de Alimentos
Lavras – Minas Gerais

André Tetsuo Shashiki

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência de Alimentos
Lavras – Minas Gerais

André Kazuo Kobayashi

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência de Alimentos
Lavras – Minas Gerais

Olga Lucía Mondragón Bernal

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência de Alimentos
Lavras – Minas Gerais

Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência de Alimentos
Lavras – Minas Gerais

RESUMO: A maior parte do ácido lático é produzida industrialmente por via fermentativa. Após a fermentação, várias etapas de purificação podem seguir, dependendo do grau de pureza exigido para sua aplicação. Uma das alternativas de purificação de biomoléculas é o processo de extração líquido-líquido por Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) que formam-se espontaneamente, misturando soluções aquosas de dois polímeros hidrofílicos ou então um polímero hidrofílico e um sal, em determinadas concentrações. O objetivo do trabalho foi estudar a partição de ácido lático em SAB formado por polietilenoglicol (PEG) de massa molar média 1500 g/mol, sulfato de sódio e água, usando delineamento composto central rotacional. Foram investigadas as variáveis independentes pH, concentração de PEG e de sulfato de sódio, totalizando 18 tratamentos. Os sistemas foram preparados em tubos de centrífuga, em triplicata, e mantidos a 25 °C por 24 h. Posteriormente, foi adicionado volume de 50 µL de ácido lático puro. Após agitação, os tubos foram centrifugados (1260 x g por 15 min) e armazenados por 24 h a 25 °C. As amostras foram retiradas com seringa e as concentrações de ácido lático em cada fase foram determinadas por titulação. Os coeficientes de partição do ácido lático foram calculados, analisados estatisticamente e variaram de 1,3 a 2,2, mostrando que o mesmo tem preferência pela fase superior rica em PEG. Os resultados indicam que é possível concentrar ácido lático nesses sistemas.

PALAVRAS-CHAVE: Extração, partição, SAB, ácidos orgânicos, delineamento composto central rotacional.

1 INTRODUÇÃO

O ácido láctico apresenta importância industrial, com aplicações nos setores químicos, farmacêuticos e de alimentos. A indústria de alimentos é maior consumidora do ácido láctico produzido no mundo, onde é aplicado principalmente como conservante, acidulante, aromatizante e tamponante.

A maior parte do ácido láctico é produzida industrialmente por via fermentativa. Após a fermentação, várias etapas de purificação podem seguir, dependendo do grau de pureza exigido para sua aplicação. Segundo JOGLEKAR et al. (2006), usualmente a purificação do ácido láctico envolve as etapas de filtração, precipitação do lactato com sulfato de cálcio, esterificação e hidrólise através da destilação reativa. Entretanto, nesse processo são produzidas grandes quantidades de gesso, que é considerado poluente ambiental. Uma das alternativas de purificação é o processo de extração líquido-líquido chamado Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB). Esse método tem se mostrado uma alternativa promissora para a separação de várias substâncias biológicas, segundo Albertsson et al. (1986), Silva et al. (2009), Wang et al. (2010). Sistemas aquosos bifásicos formam-se espontaneamente, misturando soluções aquosas de dois polímeros hidrofílicos ou então um polímero hidrofílico e um sal, em determinadas concentrações (Albertsson et al., 1986; Alves et al., 2008).

Segundo Albertsson (1986), as principais vantagens de se utilizar tais sistemas são: facilidade de scale-up; rápida transferência de massa, com o equilíbrio sendo atingido com relativamente pouco uso de energia (só para agitação); os equipamentos podem ser operados de forma contínua; os polímeros estabilizam as enzimas; a separação dos componentes biológicos, por ser rápida, pode ser conduzida à temperatura ambiente e podem ser mais econômicos que outros processos de separação.

O objetivo deste trabalho foi estudar a partição de ácido láctico em SAB formado por polietilenoglicol (PEG) de massa molar média 1500 g/mol, sulfato de sódio e água, usando delineamento composto central rotacional (DCCR), avaliando se é possível concentrar esse ácido orgânico em um sistema aquoso bifásico do tipo PEG/sal.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O estudo da partição do ácido láctico em SAB PEG1500/ Sulfato de sódio foi realizado usando-se um DCCR, com três variáveis independentes, a saber: pH do meio, concentração de PEG e concentração de sal. O delineamento envolveu 8 tratamentos nos pontos fatoriais, 6 nos pontos axiais e 4 tratamentos nos pontos centrais (RODRIGUES e IEMMA, 2012). Cada variável independente foi estudada em cinco níveis, cujos valores encontram-se na Tabela 1. Os experimentos foram

realizados em triplicata. As análises estatísticas foram realizadas no programa Statistica 8.0 (STATSOFT, 2008), considerando-se um nível de significância de 5%.

Tabela 1 - Relação entre valores codificados e reais das variáveis independentes do DCCR para o coeficiente de partição do ácido láctico em SAB PEG1500/Sulfato de sódio

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH (X_1)	3,66	4,00	4,50	5,00	5,34
C _{PEG} (% m/m) (X_2)	8,98	10,00	11,50	13,00	14,02
C _{SULFATO} (% m/m) (X_3)	8,98	10,00	11,50	13,00	14,02

2.2 PREPARO DOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS E ENSAIOS DE PARTIÇÃO

Foram preparadas soluções aquosas estoques de PEG 1500 (60% m/m) e de sulfato de sódio (17,5% m/m). Após solubilização, o pH das soluções estoque foram ajustados com H₂SO₄, HCl ou NaOH (0,1 mol/L e 2 mol/L), de acordo com a condição experimental desejada (Tabela 1). Os valores de pH das soluções estoque foram ajustados e conferidos em potenciômetro digital de bancada (Tecnopon, modelo mPA-210), previamente calibrado com solução-tampão de pH 4,0 e 7,0.

Para a montagem dos sistemas, foram utilizados tubos de centrífuga de 50 mL e 15 mL. No tubo de 50mL, a massa final do sistema foi fixada em 50 g, enquanto nos tubos de 15 mL a massa final utilizada foi de 12 g.

Usando balança analítica, foi pesada inicialmente a solução-estoque de PEG 1500 (formador da fase superior), logo após foi pesada solução de sulfato de sódio (formador da fase inferior) e água destilada. Após esse procedimento, os tubos de 50 mL foram agitados em agitador de tubos e levados para centrífuga, onde foram centrifugados a 1260 x g por 15 min. Terminada a centrifugação, os tubos foram levados à incubadora B.O.D, mantidos a 25 °C durante 24 h.

Em seguida, após atingir equilíbrio termodinâmico, os tubos foram retirados da incubadora B.O.D e as amostras das fases superior e inferior foram retiradas com pipeta automática e seringa e armazenadas em tubos *ependorf*, evitando que o equilíbrio do sistema fosse alterado.

A partir das fases pré-equilibradas, foram formados mais três sistemas de massa final de 10 g (5 g da fase superior e 5 g da fase inferior) em tubos de centrífuga de 15 mL. Após pesados, os tubos foram agitados e adicionou-se em cada um deles, 50 µL de ácido láctico P.A. e, em seguida, foram centrifugados a 1260 x g por 15 min. Após, os tubos foram armazenados por 24 h em incubadora B.O.D a 25 °C.

Por fim, os tubos foram retirados da incubadora B.O.D e as fases superior e inferior foram coletadas com a pipeta automática e seringa (respectivamente) e as amostras foram acondicionadas em tubos *ependorf*, para determinação de acidez total titulável (AOAC, 2012).

As concentrações de ácido láctico nas fases foram determinadas pela acidez total titulável (AOAC, 2012). Pesou-se em erlenmeyer aproximadamente 1 g das

fases superior e inferior (sem a adição de ácido láctico) e as fases em que o ácido láctico foi particionado. Posteriormente, foi adicionado um volume de 50 mL de água destilada e três gotas do indicador fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução de NaOH 0,1 mol/L. A acidez titulável (AT) foi expressa em percentual (% m/m) de ácido láctico, conforme a Equação (1):

$$AT = \frac{V \times f \times 0,9 \times M \times 10}{A} \quad (1)$$

Em que V é volume (mL) da solução de NaOH gasto na titulação; A é a massa (g) da amostra; f é o fator de correção da solução de NaOH; 0,9 é o fator de conversão do ácido láctico e M é a molaridade da solução de NaOH utilizada.

O coeficiente de partição do ácido láctico (K_P) foi calculado segundo a Equação 2:

$$K_P = \frac{C_T}{C_F} \quad (2)$$

Em que C_S e C_I são as concentrações de ácido láctico nas fases de superior e inferior, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram determinados os coeficientes de partição (K_P) médios com seus desvios padrão correspondentes. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 e foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e análise de regressão através do programa estatístico Statistica.

Tabela 2 – Resultados obtidos para o coeficiente de partição do ácido láctico (K_P), empregando o DCCR

Tratamento	X_1	X_2	X_3	K_P
1	-1,00	-1,00	-1,00	1,54 ± 0,40
2	-1,00	-1,00	1,00	1,42 ± 0,61
3	-1,00	1,00	-1,00	1,66 ± 0,87
4	-1,00	1,00	1,00	1,66 ± 0,19
5	1,00	-1,00	-1,00	1,56 ± 0,55
6	1,00	-1,00	1,00	1,66 ± 0,53
7	1,00	1,00	-1,00	1,26 ± 0,10
8	1,00	1,00	1,00	1,40 ± 0,47
9	-1,68	0,00	0,00	1,30 ± 0,40
10	1,68	0,00	0,00	1,50 ± 0,50
11	0,00	-1,68	0,00	2,00 ± 0,90
12	0,00	1,68	0,00	2,17 ± 0,76
13	0,00	0,00	-1,68	1,38 ± 0,32
14	0,00	0,00	1,68	1,78 ± 0,38

15	0,00	0,00	0,00	1,50
16	0,00	0,00	0,00	1,75
17	0,00	0,00	0,00	1,50
18	0,00	0,00	0,00	1,50

Os valores do coeficiente de partição do ácido láctico variaram de 1,26 a 2,17 (Tabela 2), mostrando que o mesmo tem preferência pela fase superior rica em PEG. O maior valor do coeficiente de partição (2,17) correspondeu ao sistema com 14% de PEG, 11,5% de sulfato de sódio e pH 4,5. Planas et al. (1999) investigaram a partição de ácido láctico em sistemas aquosos bifásicos, com polímeros conjugados (polietileno glicol- polietilenoimina (PEI) e óxido de etileno e óxido de propileno com (PEI) - (EOPOPEI)) e dextrana, contendo 2% de fosfato de sódio e encontraram valores de coeficiente de partição de 2,1 no sistema contendo 10% EOPO-PEI e 8% dextrana, semelhantes aos encontrados nesse trabalho.

Em relação aos coeficientes da regressão do modelo ajustado para o coeficiente de partição do ácido láctico, apenas o termo quadrático do PEG exerceu efeito estatisticamente significativo ao nível de 5% de significância (Tabela 3). O coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,7379.

Os resultados da ANOVA estão apresentados na Tabela 4. Como o valor F calculado para o modelo da regressão foi igual a 2,50, e menor do que o valor F tabelado, a 5% de significância (2,56), verificou-se que o modelo ajustado para os resultados de K_p não foi bom e a superfície de resposta não pode ser gerada.

Tabela 3 - Análise da regressão para os coeficientes do modelo ajustado para K_p .

	Coeficiente	Erro padrão	t calculado	p	-95%	+95%
Intercepto	1,57	0,09	18,14	0,00	1,37	1,77
pH	0,00	0,05	-0,10	0,92	-0,11	0,10
pH * pH	-0,10	0,05	-1,96	0,09	-0,21	0,02
PEG	0,01	0,05	0,14	0,90	-0,10	0,11
PEG * PEG	0,15	0,05	3,01	0,02	0,03	0,26
Sulfato	0,06	0,05	1,24	0,25	-0,05	0,17
Sulfato * Sulfato	-0,03	0,05	-0,65	0,53	-0,14	0,08
pH * PEG	-0,12	0,06	-1,88	0,10	-0,26	0,03
pH * Sulfato	0,04	0,06	0,73	0,49	-0,10	0,19
PEG * Sulfato	0,02	0,06	0,32	0,75	-0,12	0,16

Tabela 4 - Análise de variância para os resultados do coeficiente de partição do ácido láctico

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	Valor F	p
Modelo	0,6778	9	0,0753	2,50	0,1055
Resíduo	0,2408	8	0,0301		
Total	0,9185	17			

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esses resultados preliminares indicam que é possível concentrar ácido láctico usando sistemas aquosos bifásicos, tendo esse uma afinidade maior pela fase superior, no caso, fase rica em polietileno glicol. O maior valor do coeficiente de partição (2,17) correspondeu ao sistema com 14% PEG, 11,5% sulfato de sódio e pH 4,5.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e pelo auxílio financeiro para a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALBERTSSON, P.A. **Aqueous polymer-phase systems**. New York: Wiley, 1986.
- ALVES, J.G.L.F.; BRENNEISEN, J.; NINNI, L.; MEIRELLES, A.J.A.; MAURER, G. **Aqueous two-phase systems of poly(ethylene glycol) and sodium citrate: experimental results and modeling**. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, p. 1587-1594, 2008.
- AOAC INTERNATIONAL. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 19 th. ed. Chicago: Pharmabooks, 2012.
- JOGLEKAR, H.G.;RAHMAN, I.;BABU, S.;KULKARNI B.D.;JOSHI,A. **Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid**. *Separation and Purification Technology*. v.52, p.1– 17, 2006.
- PLANAS,J.; KOZLOWSKI, A.; HARRIS, J.M.; TJERNELD, F.; HAHN-HAGERDAL, B. **Novel Polymer–Polymer Conjugates for Recovery of Lactic Acid by Aqueous Two-Phase Extraction**. *Biotechnology and bioengineering*, v. 66, n. 4, 1999.
- RODRIGUES. M.I.; IEMMA. A.F. **Experimental Design and Process Optimization**. 1st ed. Campinas: Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor. 2012. 352 p.
- STATSOFT. **Statistica: data analysis software systems**. Version 8.0. Tulsa, 2008.
- SILVA, C.A.S.; COIMBRA, J.S.R.; ROJAS, E.E.G.; TEIXEIRA, J.A.C. **Partitioning of glycomacropeptide in aqueous two-phase systems**. *Process Biochemistry*, v.44, p. 1213-1216, 2009.
- WANG, Y., WANG, J., HAN, J., HU, S. YAN, Y. **Liquid-liquid equilibrium of novel**

aqueous two-phase systems and evaluation of salting-out abilities of salts. Central European Journal of Chemistry, 8, 886-891, 2010.

ABSTRACT: Fermentation processes are commonly used for production of lactic acid at industrial scale. After the fermentation process, several purification steps may follow, depending on the degree of purity required for the products and its application. One of the alternatives for purification of biomolecules is the liquid-liquid extraction process using Aqueous Two Phase Systems (ATPS) that are spontaneously formed by mixing aqueous solutions of two hydrophilic polymers or a hydrophilic polymer and a salt at certain critical concentrations. The aim of this work was to study the partition of lactic acid in ATPS formed by polyethylene glycol (PEG) with average molar mass of 1500 g/mol, sodium sulfate and water, using central composite rotatable design (CCRD). The effect of parameters pH, PEG concentration and sodium sulfate concentration were investigated. The systems were prepared in centrifuge tubes in triplicate and experiments were conducted at 25 ° C for 24 h. Subsequently, a volume of 50 µL of pure lactic acid was added to the systems. After shaking, the tubes were centrifuged (1260 x g for 15 min) and kept in BOD incubator for 24 h at 25 °C. Samples were withdrawn with syringe and the lactic acid concentrations at each phase were determined by titration. Results of lactic acid partition coefficients ranged from 1.3 to 2.2, showing that this organic acid prefers migrate to the PEG-rich upper phase. The results indicate that it is possible to purify lactic acid by ATPS.

KEYWORDS: Extraction, partition, ATPS, organic acids, central composite rotational design.

CAPÍTULO VIII

TERRA DE DIATOMÁCEA COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Rafael Luiz Temóteo
Svetlana Fialho Soria Galvarro
Deusanilde de Jesus Silva

TERRA DE DIATOMÁCEA COMO MÉTODO ALTERNATIVO PARA A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Rafael Luiz Temóteo

Mestrando em Engenharia Química na Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química

Viçosa – Minas Gerais

Svetlana Fialho Soria Galvarro

Doutoranda em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Departamento
de Engenharia Agrícola

Viçosa – Minas Gerais

Deusanilde de Jesus Silva

Doutora em Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa, Departamento de
Química

Viçosa – Minas Gerais

RESUMO: O biodiesel surgiu como uma alternativa para a substituição do óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência do petróleo, sendo o processo mais utilizado para produzi-lo a reação de transesterificação com álcoois de cadeias curtas e catálise homogênea alcalina. A lavagem aquosa é a etapa convencional de purificação do biodiesel, mas possui desvantagens como grande geração de efluentes líquidos, além do elevado custo e tempo de produção. Objetivou-se, através deste trabalho, avaliar a etapa de purificação do biodiesel, utilizando terra de diatomácea como alternativa à lavagem aquosa. A fim de avaliar a eficiência do método proposto, realizaram-se algumas análises físico-químicas: massa específica, ponto de fulgor, poder calorífico, viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de água e pH. Foi observado que o método convencional alcançou resultado médio cerca de 20% maior quando comparado ao método alternativo para o teor de umidade. Adicionalmente, para o resultado médio do ponto de fulgor, o método alternativo houve diferença significativa (em torno de 54%) quando comparado ao resultado obtido na etapa convencional. Para os demais parâmetros, os valores médios não tiveram diferença relevante (inferior a 9%). Exceto para o poder calorífico, os parâmetros avaliados tiveram os resultados médios dentro das especificações da ANP. A terra de diatomácea mostrou ser uma alternativa promissora para purificação do biodiesel, sendo que esse material foi tão ou mais eficiente que o padrão comercial. Dessa forma, a adsorção pode ser recomendada como um método potencial para ser usado na purificação de biodiesel, considerando sua facilidade de separação do produto final e a baixa geração de efluente líquido.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Transesterificação; Purificação; Terra de diatomácea; Adsorção.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel surgiu como uma alternativa para substituir o óleo diesel,

contribuindo tanto para minimizar a dependência do petróleo, como também para reduzir a poluição ambiental, através da redução das emissões de gases de efeito estufa. Biodiesel é um combustível composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais (Dantas, 2006) que se destaca como alternativa ao diesel devido à similaridade de propriedades, à possibilidade de produção a partir de matérias-primas de fontes renováveis e por apresentar menor impacto ambiental (Kucek, 2004). O processo mais utilizado para produzi-lo é a partir da reação de transesterificação, no qual um álcool de cadeia curta, o metanol ou o etanol, reage com um triglicerídeo na presença de um catalisador ácido ou básico, formando ésteres (biodiesel) e glicerol.

Ao final do processo de transesterificação, o biodiesel ainda pode estar contaminado com glicerol livre (GL), glicerídeos, ácidos graxos livres, água, álcool, sabão e catalisador (Knothe *et al.* 2005). Estes contaminantes podem provocar muitos problemas operacionais em motores, como formação de depósitos, entupimento de filtros e deterioração do próprio combustível. Mesmo quando este biocombustível é produzido com metanol e óleo virgem, são necessários métodos de purificação eficazes para que o biodiesel final atenda às especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP (ANP, 2014).

Na purificação ocorre remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores e outras, mas ao final do processo, os ésteres precisam ficar isentos de traços de água emulsificada, caso contrário pode acarretar sérias complicações. A água, além de promover a hidrólise dos ésteres resultando em ácidos graxos livres, também está relacionada à proliferação de micro-organismos e de corrosão em tanques de estocagem (Lôbo *et al.*, 2009)

A purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com água apresenta muitas desvantagens, entretanto, é o método mais utilizado pelas indústrias devido à carência de alternativas economicamente e tecnicamente viáveis. No processo são utilizadas grandes quantidades de água, havendo possibilidade de formação de emulsões estáveis (Costa Neto *et al.*, 2000).

Um dos métodos alternativos de purificação ao método por via úmida é a utilização de resinas de troca iônica. Apesar de serem vendidas como resinas, agem como adsorventes e também são usadas no método de lavagem a seco. Elas são compostas por uma matriz insolúvel, na forma de pérolas de 1 a 2 mm de diâmetro, fabricadas de polímeros orgânicos. No processo, a mistura de biodiesel passa por uma coluna contendo resinas enquanto uma bomba controla a vazão. As resinas removem glicerol e água com eficiência, juntamente com sais, sabões e catalisadores, mas não têm muito sucesso na remoção de metanol (Atadashi *et al.*, 2011).

O outro processo alternativo de purificação de biodiesel é a microfiltração com membranas cerâmicas que é bastante empregado em purificação de água, separação de proteínas e separação de gases. As membranas são barreiras semipermeáveis que separam diferentes espécies, em solução, pela passagem restrita de alguns componentes da mistura de maneira seletiva. A separação com membranas é essencialmente um processo baseado em exclusão por tamanho

conduzido sob pressão (Atadashi *et al.*, 2011). Por fim, outro método de purificação seria a lavagem a seco que consiste no uso de adsorventes para remover impurezas do biodiesel. Tais adsorventes possuem sítios de adsorção básico e ácido, tendo forte afinidade a compostos polares. Após a adição destes à mistura, efetua-se uma filtração que os retém, obtendo-se um biodiesel com baixas concentrações de impurezas. Atualmente, há adsorventes comercializados que podem ser aplicados na purificação de biodiesel, como a terra de diatomácea, objeto de estudo deste trabalho.

A terra de diatomácea é uma matéria-prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura (Breese, 1994). Essa matéria-prima é mais utilizada em sua forma calcinada, abrangendo as indústrias alimentícias, de bebidas, farmacêuticas, têxteis e cosméticas.

Neste contexto, propõe-se por meio do presente trabalho avaliar um material alternativo ao método de purificação do biodiesel, com a finalidade de reduzir o volume de efluentes líquidos gerados. Somam-se a esse contexto, os ganhos com a redução do tempo para realização do processo, bem como a redução de custos.

O objetivo principal do trabalho foi avaliar o método de purificação final de mistura de ésteres metílicos provenientes do óleo de soja, através do processo de adsorção, utilizando a terra de diatomácea e comparar com os resultados da etapa convencional de lavagem aquosa desses ésteres.

2 METODOLOGIA

Para a produção do biodiesel, foi adaptado um método utilizado por Kucek (2004). Na purificação do biodiesel convencional, foram necessárias três lavagens distintas, uma lavagem ácida, utilizando ácido clorídrico 0,5 % v/v, uma lavagem utilizando básica, utilizando cloreto de sódio saturado e uma última lavagem, com água destilada, seguida da remoção da umidade do biodiesel. Posteriormente, foi feita uma filtração, utilizando uma bomba a vácuo. Na segunda amostra, foi utilizada a terra de diatomácea para purificação, a fim de adsorver os resíduos indesejados.

Após ser produzido e purificado, o biodiesel foi analisado qualitativamente através de análises físico-químicas de massa específica, ponto de fulgor, poder calorífico, viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de água e pH. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A produção do biodiesel foi realizada no Laboratório de Química da Univiçosa – FACISA, e a matéria-prima utilizada foi óleo de soja refinado da marca ABC, obtido pelo comércio varejista da região. Os ensaios das análises físico-químicas foram realizados nos Laboratórios dos Departamentos de Química e Engenharia Agrícola e Ambiental da Universidade Federal de Viçosa - UFV.

2.1 Obtenção do biodiesel convencional

A produção do biodiesel convencional foi realizada adaptando o método proposto por Rabelo (2011), prosseguindo-se da seguinte forma: adicionou 100 mL de óleo de soja refinado em um balão de fundo redondo de 500 mL contendo uma barra magnética, sendo aquecido até 45 °C em uma chapa aquecedora sob agitação constante por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se aos balões uma solução contendo 1,5 g de hidróxido de potássio (KOH) e 35 mL de metanol anidro da Vetec, com 99,8% de pureza, sob agitação e a temperatura constantes por mais 10 minutos. Transferiu-se lentamente o conteúdo do balão para um funil de separação de 250 mL e deixou-se em repouso por 30 minutos cada. Posteriormente, recolheu-se a fase inferior (constituído basicamente por glicerol e impurezas).

Para a purificação, no funil de decantação, lavou os ésteres produzidos com 50 mL de ácido clorídrico 0,5% v/v, 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio e 50 mL de água destilada.

Recolheu-se o biodiesel em um Erlenmeyer e adicionou-se 5 g de sulfato de sódio anidro, para poder absorver a umidade, posteriormente filtrar a mistura em uma bomba a vácuo.

2.2 Obtenção do biodiesel utilizando a terra diatomácea

Para a produção do biodiesel purificado com a terra de diatomácea, foram utilizadas as mesmas metodologias para a produção dos ésteres metílicos. Após a produção e decantação, o biodiesel foi recolhido em um Erlenmeyer e adicionaram-se 5 g da terra de diatomácea, mantendo o sistema sobre agitação constante por 1 hora. Posteriormente, filtrou-se a mistura em seguida em uma bomba de vácuo.

2.3 Caracterização do biodiesel

2.3.1 Massa específica

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a massa específica. No entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na massa específica do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes. Comparado com o diesel mineral, o biodiesel possui densidade maior.

O método utilizado na análise da massa específica do biodiesel foi o de picnometria, seguindo a Equação 1, onde ρ representa a massa específica, m_1 é a massa do picnômetro com o biodiesel, m_2 é a massa do picnômetro com água e m_3 é a massa do picnômetro vazio. A massa específica da água, a 20 °C, foi retirada na

literatura, sendo 998,2 kg.m⁻³ (Handbook de Engenharia Química). A RANP 07/08, estabelece uma faixa de valores de densidade entre 850 e 900 kg.m⁻³.

$$\rho = \frac{(m_1 - m_3)}{(m_2 - m_3)} \times 998,2 \quad (\text{Eq. 1})$$

2.3.2 Ponto de fulgor

Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível gera quantidade de vapores que se inflamam ao se aplicar uma chama, em condições controladas. Essa característica em combustíveis está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto (Shreve, 1997).

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 93 - CF que utiliza um equipamento do tipo PENSKY-MARTENS. A ANP estipula como sendo 100 °C o ponto de fulgor mínimo para o biodiesel B100 (Shreve, 1997).

2.3.3 Poder calorífico

Através do poder calorífico, é possível mensurar a quantidade de energia disponível no combustível que é liberada na câmara de combustão, mediante reação química. Quanto maior o poder calorífico maior é a energia do combustível. O poder calorífico divide-se em poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS).

O PCI é a quantidade de energia necessária para produzir um quilo de combustível, através da combustão deste com o excesso de ar e gases de descarga, resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando sua condensação (Medeiros; Cardoso, 2010). Para tanto, a energia gasta para evaporar o hidrogênio de constituição do combustível durante a condensação da água é contabilizada (Dantas, 2006).

O PCS refere-se à quantidade de energia liberada por um material em sua combustão completa, expresso em calorias.grama⁻¹ (cal.g⁻¹) ou quilocaloria.quilograma⁻¹ (kcal.kg⁻¹). Quanto maior for este parâmetro, maior será a energia contida no combustível (Quirino *et al.*, 2011).

Para a determinação do poder calorífico superior (PCS), a amostra de determinada substância é pesada e acomodada em um cadinho e ambos foram colocados no reator do calorímetro que é a bomba calorimétrica.

O poder calorífico superior (PCS) pode ser determinado pela Equação 2, onde PCS é o poder calorífico superior (dado por kcal.kg⁻¹), K é constante de calorímetro utilizado, M é a massa da amostra, MS é massa seca do combustível e ΔT refere-se à variação da temperatura antes e após a combustão.

$$PCS = \left(K + \frac{M}{MS} \right) * \Delta T \quad (\text{Eq. 2})$$

2.3.4 Índice de acidez

O índice de acidez (IA) corresponde à quantidade (em mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra, representando uma medida do número de grupos funcionais ácidos presentes (Canakci, 2007).

Em processos tradicionais com catálise básica, altos valores de IA e a presença de umidade favorecem a formação de sabões, diminuem o rendimento em ésteres e dificultam a separação do glicerol do biodiesel (Canakci, 2007).

O índice de acidez foi avaliado a partir do procedimento utilizando o método ASTM D 664 - 01, adaptado a metodologia proposta por Lôbo *et al.*, 2009, seguindo a Equação 3, onde IA representa o índice de acidez, V é o volume gasto da solução de KOH na titulação, FC é um fator de correção da solução KOH, N é a correção normal da solução de KOH e M é a massa da amostra utilizada.

$$Ia = \frac{V*FC*56,1*N}{M} \quad (\text{Eq. 3})$$

2.3.5 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é uma propriedade fluidodinâmica do biodiesel, fortemente relacionada à característica de circulação e injeção do combustível, pelo fato de definir a qualidade da pulverização na injeção do combustível. Sendo assim, é necessário controlar essa propriedade a níveis próximos à do diesel mineral, uma vez que valores elevados causam impactos negativos na performance de motores de ciclo diesel (Parente, 2006).

Neste experimento, foi usado o método de Saybolt. O método de Saybolt é um dos dispositivos mais utilizados para obter a viscosidade cinemática de um líquido. A viscosidade medida em centistokes pode ser determinada a partir da Equação 4 onde v é a viscosidade cinemática, Δt refere-se à variação do tempo e A e B são parâmetros dado do viscosímetro, sendo que A e B dependem do tempo gasto para o escoamento do combustível.

$$v = A\Delta T - B \quad (\text{Eq. 4})$$

2.3.6 Teor de água

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos e à

corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel é higroscópico, o teor de água deve ser monitorado durante o armazenamento (Wisniewski, 2010).

A norma brasileira indica o método ASTM D6304 que utiliza o método calorimétrico (Karl Fischer), com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 350 mg.Kg^{-1} (Lôbo *et al.* 2009). O aparelho que foi utilizado é do modelo 756 KF fabricado pela empresa Metrohm.

2.3.7 Potencial hidrogeniônico

Através do potencial hidrogeniônico (pH) pode-se constatar valores que indicam a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio qualquer. Os valores de pH variam de 0 a 14 e podem ser medidos através de um aparelho chamado phmetro (Soares, 1988). A determinação do pH foi realizada através de um potenciômetro digital da marca SensION de modelo PH31.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos para cada análise, para o método convencional de lavagem aquosa e para o método alternativo utilizando a terra de diatomácea e as especificações exigidas pela Resolução ANP para cada parâmetro (ANP, 2014).

Tabela 1 – Resultados obtidos para os biodieséis purificados pelos métodos convencional e alternativo, seguido da norma ANP

Parâmetros	Purificação Convencional	Purificação Alternativa	Resolução ANP, 2014
Índice de acidez, mg KOH.g^{-1}	0,1	0,1	<0,5
Viscosidade cinemática à 40 °C, $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	5,05	4,6	3,0 a 6,0
Massa específica à 20 °C, kg.m^{-3}	886	879	850 a 900
Ponto de Fulgor, °C	>280°C	>130°C	>100,0°C
pH	6,9	6,8	7,0 ±1
Teor de água, mg.kg^{-1}	446	354,3	<350
Poder calorífico*, kcal.kg^{-1}	8.948	9.047	9.400 a 9.600**

*O poder calorífico encontrado foi o poder calorífico superior (PCS).

**A Resolução ANP, 2014 não tem valores específicos para esta propriedade, entretanto, com base na literatura, foi estabelecido um limite entre os valores encontrados pelos autores Costa Neto *et al.* (2000) e Dantas (2006), para que este parâmetro possa também servir de comparação.

3.1 Massa específica

Os resultados médios obtidos nos métodos do biodiesel convencional e do biodiesel purificado com a terra de diatomácea foram valores próximos, 886 e 879 kg.m⁻³, respectivamente, correspondendo a 0,8% de diferença entre os tratamentos. Por outro lado, ambos apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP (Tabela 1).

3.2 Ponto de Fulgor

Normalmente, o biodiesel possui ponto de fulgor em torno de 130 °C, maior que o do diesel de fonte fóssil, 52 °C. Isto é devido à elevada massa molecular do biodiesel, em relação ao diesel, o que diminui sua volatilidade. Tornando-o assim, um combustível mais seguro que o diesel (Costa Neto *et al.* 2000).

De acordo com os resultados da Tabela 1, o ponto de fulgor médio do biodiesel purificado com terra de diatomácea foi menor que o ponto de fulgor do biodiesel produzido a partir do método convencional de lavagem (130 e 280 °C, respectivamente). Dessa forma, o método convencional precisou de temperatura muito superior a mínima exigida pela ANP para atingir a inflamabilidade. Embora os resultados entre os dois métodos tenham sido diferentes (em torno de 54%), ambos ficaram acima do limite mínimo estabelecido pela ANP (>100 °C para o biodiesel proveniente de óleo de soja).

3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico determina a quantidade de energia disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, mediante a reação química. Quanto maior o poder calorífico maior é a energia do combustível (Costa Neto *et al.* 2000).

A massa de água utilizada no calorímetro foi de 2,495 g e o valor da constante do calorímetro foi previamente determinado durante a calibração, sendo de 480 g.

De acordo com os resultados obtidos, o poder calorífico do biodiesel purificado com terra de diatomácea foi próximo ao do produzido convencionalmente (Tabela 1), o que representa uma similaridade de aproximadamente de 1%. Ambos apresentaram resultados abaixo ao exigido pela ANP (9.400 a 9600 kcal.kg⁻¹).

3.4 Índice de Acidez

Os resultados médios obtidos para o parâmetro de índice de acidez demonstraram valores iguais para o biodiesel purificado com terra de diatomácea e método convencional, 0,1 mg KOH.g⁻¹, estando, assim, ambos de acordo com os

limites exigidos pela ANP (Tabela 1).

3.5 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis (Ruschel, 2010). É um parâmetro necessário para os padrões de biodiesel. Ela é utilizada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante a armazenagem, visto que este aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível (Berrios *et al.* 2008).

Os resultados médios de viscosidade cinemática obtidos para o biodiesel produzido pelo método convencional e para o biodiesel purificado com a terra de diatomácea foram de $5,1 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e $4,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, respectivamente, o que corresponde a uma diferença entre os métodos relativamente baixa de, aproximadamente, 9% entre os tratamentos. Ambos os valores estavam de acordo com os limites exigidos pela ANP (Tabela 1).

3.6 Teor de Água

Os resultados médios obtidos para o parâmetro de teor de água para o biodiesel purificado com a terra de diatomácea e para o biodiesel convencional foram de $354,3$ e $446,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente, o que indica o estado de degradação e umidade nos biodieseis produzidos. Entretanto, o biodiesel purificado com a terra de diatomácea, continha quantidade de água inferior ao biodiesel convencional (aproximadamente 20%), situando-se mais próximo ao limite exigido pela ANP (Tabela 1).

O excesso de água existente nos biodieseis pode ser proveniente da reação do KOH com o metanol devido ao fato de ter ficado 4 dias armazenado antes da análise ser realizada, ou pode ser devido à afinidade do biodiesel pela água que o torna um produto tão higroscópico que o simples contato com a umidade do ar pode elevar consideravelmente seu teor de água.

No biodiesel convencional em específico, ressalta-se a necessidade de adicionar água destilada ao final do processo de purificação a fim de retirar possíveis resquícios de catalisador e glicerol.

3.7 Potencial Hidrogeniônico (pH)

A normatização regulamenta que o pH para o biodiesel deve ser neutro ($\text{pH } 7,0 \pm 1$), isso proporciona aos motores a vida útil prolongada, não causando desgastes a bomba injetora ou ocasionando corrosão no motor do automóvel ou dos tanques de estocagem que entrarão em contato com o combustível.

No parâmetro pH, as medidas não sofreram modificações consideráveis entre

os métodos, sendo os valores encontrados de pH 6,9 utilizando o biodiesel convencional e de pH 6,8 utilizando a terra de diatomácea, correspondendo a uma diferença de aproximadamente 2%. Ambos os métodos apresentaram resultados entre os limites estabelecidos pela norma ANP (Tabela 1).

4 CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, verificaram-se que as propriedades físico-químicas do biodiesel convencional e do purificado com a terra de diatomácea e concluiu-se que através do sistema alternativo de purificação proposto, foi possível produzir biodiesel com parâmetros de acordo com os limites exigidos pela ANP para a maior parte dos parâmetros avaliados, evidenciando assim, o potencial de utilização do material adsorvente como método alternativo para purificação do biodiesel.

O armazenamento das amostras não purificadas por 4 dias e o excesso de água no biodiesel podem ter alterado as propriedades físico-químicas de teor de água, poder calorífico e ponto de fulgor do biodiesel purificado com a lavagem aquosa. Como o biodiesel possui características higroscópicas, sugere-se um processo de remoção de água antes da estocagem do produto final, para assegurar que o teor de água não degrade o biodiesel produzido e esteja dentro do limite exigido pela norma ANP.

A possibilidade de substituir a lavagem aquosa por um material alternativo, como a terra de diatomácea para purificação por adsorção possibilita a diminuição dos custos do processo, tornando-o comercialmente ainda mais interessante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde de Viçosa e aos departamentos de Química, Engenharia Agrícola e Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa que cederam espaço e o material necessário para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Resolução ANP N° 4, de 2 de fevereiro de 2014**. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/novembro/ranp%2042%20-%202014.xml. Acessado em: 14 de março de 2015.

ATADASHI, I. M. et al. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied energy**, v. 88, n. 12, p. 4239-4251, 2011.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 459-465, 2008.

BREESE, R. O. Y (1994). **Diatomite**. In: Industrial Minerals and Rocks, Ed. SMME, 6a edition, Senior Editor: CARR, D. D., p.397-412.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 183-190, 2007.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de soja**. 2006. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química analítica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DIAS, Joana M.; ALVIM-FERRAZ, Maria CM; ALMEIDA, Manuel F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, n. 17, p. 3572-3578, 2008.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005, 303 p.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

LÔBO, I. P. e FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 06, p. 1596-1608, 2009.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel no plural. **O futuro da indústria: Biodiesel**, p. 91104, 2006.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. **Perry's chemical engineers' handbook**. McGraw-Hill Professional, 1999.

QUIRINO, W. F. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, Brasília, v. 1, n.2, p. 173-182, 2011.

RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Federal de Educação Tecnológica

do Paraná, Curitiba – PR.

RUSCHEL, Carla Felippi Chiella. **Avaliação das propriedades físico-químicas de blendas de óleo diesel e biodiesel**. Trabalho de Graduação do curso Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2010.

SHREVE, R.; N.; BRINK, J. **Indústria dos processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

SOARES, Bluma Guenther; DE SOUZA, Nelson Angelo; PIRES, Dario Xavier. **Química Orgânica: teoria e técnicas de preparação, purificação e identificação de compostos orgânicos**. Ed. Guanabara, 1988.

Wisniewski, Alberto. Encontro Sergipano de Engenharia de Petróleo – *Análise de biodiesel e enquadramento nas especificações brasileiras*, 2010. Disponível em www.albertowj.files.wordpress.com. Acessado em 21 de abril de 2015.

ABSTRACT: Biodiesel has emerged as an alternative for the substitution of diesel oil, contributing to minimize the dependence of petroleum, being the process most used to produce the one that involves the reaction of transesterification with alcohols of short chains and homogeneous alkaline catalysis. Aqueous washing is the conventional stage of final purification of biodiesel, but it has disadvantages such as large generation of effluents, besides the high cost and time of production. The objective of this study was to evaluate the biodiesel purification step using diatomaceous earth as an alternative to aqueous washing commonly used in commercial plants. In order to evaluate the efficiency of the proposed method, some physico-chemical analyzes were performed: specific mass, flash point, calorific value, kinematic viscosity, acidity index, water content and pH. It was found that the mean water contents of both purification methods were higher than expected, and the average result of the flash point showed a significant difference (around 54%) when compared to the conventional stage result. For the other parameters, the mean values had no significant difference (difference less than 9%) and were within the specifications of the ANP. The use of diatomaceous earth showed to be promising for the removal of free glycerol from biodiesel, and this material was as efficient as the commercial standard. Thus, adsorption can be recommended as an efficient method of biodiesel purification, considering its ease of separation of the final product and the low generation of liquid effluent.

KEYWORDS: Biodiesel; Transesterification; Purification; Diatomaceous earth; Adsorption.

CAPÍTULO IX

ESTUDO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO ETANOL NÃO REAGIDO APÓS A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*, Jacq)

Mario Augusto Duarte da Luz
Douglas Alberto Rocha de Castro
Haroldo Jorge da Silva Ribeiro
Helena Gabriela dos Santos Souza
Romero Moreira Oliveira
Nélio Teixeira Machado

ESTUDO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO ETANOL NÃO REAGIDO APÓS A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*, Jacq)

Mario Augusto Duarte da Luz

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
Belém – PA

Douglas Alberto Rocha de Castro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
Belém – PA

Haroldo Jorge da Silva Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
Belém – PA

Helena Gabriela dos Santos Souza

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
Belém – PA

Romero Moreira Oliveira

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
Belém – PA

Nélio Teixeira Machado

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
Belém – PA

RESUMO: A Reação de Transesterificação via catálise básica homogênea do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) gera produtos indesejáveis como álcool não reagido, glicerol e resíduos de catalisador. Assim etapas de separação são aplicadas na purificação do biodiesel. Neste trabalho foi avaliado o comportamento do processo de Evaporação do etanol de acordo com as temperaturas de 70°C, 75°C e 80°C e uma variação de pressão entre 613,3 mbar a 80 mbar, em tempos determinados. Os experimentos foram realizados em um evaporador rotativo acoplado a um sistema de vácuo. Verificou-se que o rendimento do processo a 80°C é ligeiramente superior ao rendimento obtido a 70°C. Entretanto a pureza do etanol evaporado a 70°C apresentou um melhor percentual em relação ao etanol evaporado a 80°C, pois o resultado aproxima-se da pureza do Etanol P.A (99,8%). Este estudo confirma a importância da evaporação, pois com reutilização do etanol existe a possibilidade de reduzir custos na produção de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol, Evaporação, Pressão, Temperatura

1 INTRODUÇÃO

A elevada demanda energética de combustíveis fósseis no planeta estimulou

o interesse em fontes renováveis de energia que reduzam os impactos ambientais. O desenvolvimento de processos de transformação de recursos naturais em combustíveis alternativos tem recebido bastante atenção. Nessa perspectiva surge à necessidade de estudos para produção de biocombustíveis que sejam competitivos, ambientalmente aceitáveis e prontamente disponíveis. (CUNHA et al., 2009)

No processo de transesterificação, o álcool reage com o óleo para liberar como produtos os três ésteres correspondentes ao álcool e a glicerina de cada triglicerídeo. Nessa reação os diglicerídeos e monoglicerídeos são os intermediários nesse processo e as reações intermediárias são reversíveis, por isso, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio na direção de formação dos ésteres. A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso deste álcool, ainda que anidro, implica em problemas na separação da glicerina do meio reacional (GARCIA, 2006).

Neste contexto propõe-se, em escala de laboratório, o estudo das variáveis operacionais envolvidas no processo de Evaporação do etanol não reagido após a reação de transesterificação para se estabelecer uma configuração operacional de separação satisfatória no que diz respeito a obtenção de um biodiesel de qualidade, além de possibilitar melhores rendimentos e eficiência do processo de produção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Óleo de Palma Bruto

O óleo de palma bruto utilizado neste estudo foi fornecido pela Cia Refinadora da Amazônia (AGROPALMA), localizada na Rodovia Arthur Bernades – N° 5555 Belém-PA.

2.2 Processo de Transesterificação

Os experimentos de transesterificação procederam-se, em um reator batelada de aço inox cilíndrico com capacidade de 1500 ml. Nesse reator acoplaram-se um sistema de aquecimento térmico (Banho Ultra-termostático Microprocessado com Circulador – QUIMIS/Q214M2) com controle digital de temperatura utilizando a água destilada como fluido de aquecimento, e um sistema de agitação mecânica com controle digital de velocidade angular. A reação de transesterificação do óleo de palma foi executada a uma razão molar álcool:óleo neutralizado de 6:1, isto é, com 100% em excesso de Álcool Etilico P.A. (EtOH) (VETEC; Pureza: 99,8%; Lote: 1206356; Validade: 08/2020) como reagente do procedimento reacional. A quantidade de Hidróxido de Sódio P.A. (NaOH, em Lentilhas) (SYNTH; Pureza: 97%; Lote: 141677; Validade: 03/2014) foi determinada à 10% em massa da relação entre: a razão massa do óleo de palma pesada/molaridade (880 g/mol), e o peso

molecular do NaOH.

2.3. Processo de Evaporação do Etanol

Após a reação de transesterificação, os experimentos foram realizados, sob ação de vácuo, em um evaporador rotativo (Marca: Heidolph; Modelo: LABORATA 4000-OB) que possui um banho maria como fonte de aquecimento e um sistema de agitação rotacional, ambos com controle analógico, onde variou-se a temperatura (70,75 e 80 °C) e a pressão (480,0; 346,6; 213,3; e 146,6 mbar). O tempo de cada processo foi de 90 minutos a uma rotação de 90 RPM, onde em tempos pré determinados (Experimentos 1, 2 e 3, tempo : 20 minutos / Experimentos 4, 6 e 7, tempo: 10 minutos) pesava-se a massa de etanol condensado.

Ao final destes procedimentos pesou-se a quantidade total de álcool recuperado, para serem realizadas as análises de pureza e densidade. Esses dois parâmetros foram determinados através de um densímetro automático digital (RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL-DQM 2911), segundo a norma ASTM D4052. Os valores dessas duas propriedades foram obtidos diretamente da leitura do equipamento.

2.4. Cálculo do Rendimento das Etapas de Separação

O cálculo de rendimento para cada processo de Evaporação (η_{PSTE}) do etanol em excesso é dado pela Equação 1:

$$\eta_{PSTE} = \frac{m_{EE}}{m_{EEX}} \times 100 \quad (1)$$

Onde, m_{EE} é a massa de etanol evaporado no processo e m_{EEX} é a massa de etanol em excesso de entrada no sistema reacional de transesterificação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

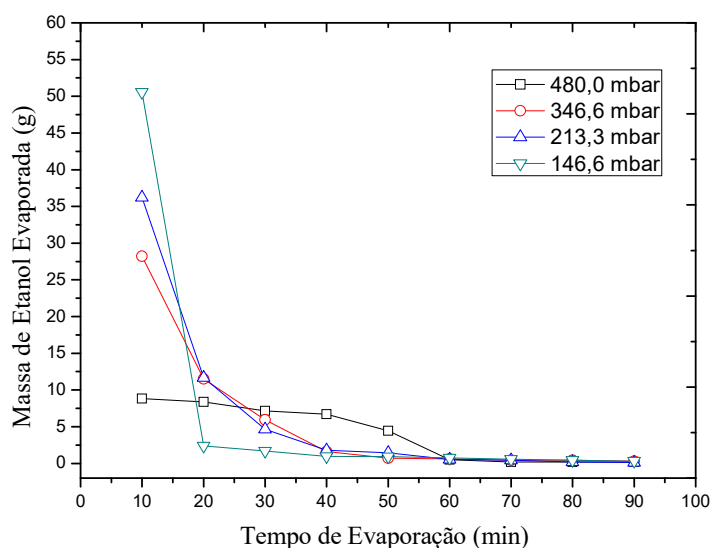
3.1. Processos de Evaporação do Etanol

Nos Experimento 1, 2 e 3 foram avaliados os comportamentos de cada processo durante a Evaporação do etanol com relação a diferença de temperatura (70, 75 e 80°C) entre os experimentos de acordo com a variação de pressão estimada, em um determinado período de tempo. Com isso temos os dados de processo apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados dos processos de Evaporação do Etanol

Valores Operacionais	EXP 1 (70 °C)		EXP 2 (75 °C)		EXP 3 (80 °C)	
Pressão (mbar)	Massa de Etanol (g)	EtOH (%)	Massa de Etanol (g)	EtOH (%)	Massa de Etanol (g)	EtOH (%)
613,3	0	0	3,1	4,24	5,76	7,88
546,6	0	0	4,45	6,09	5,88	8,04
480	2,1	2,87	6,23	8,52	7,94	10,86
413,3	2,71	3,7	7,28	9,96	8	10,94
346,6	5,62	7,68	9,32	12,74	9,54	13,05
280	12,6	17,23	11,02	15,07	10,54	14,44
213,3	11,7	16	8,5	11,63	8,25	11,28
146,6	9,6	13,13	5,47	7,48	5,69	7,78

De acordo com os dados da tabela acima, percebe-se claramente que o aumento da temperatura de operação exerceu influência direta na quantidade de massa de álcool extraída no processo de evaporação da mistura reacional. Podemos perceber ainda nos experimentos que as massas de etanol aumentam à medida em que reduz-se a pressão, isso até a pressão de 280 mbar, onde se observa um decréscimo na quantidade evaporada de etanol mesmo em temperaturas diferentes e mantendo-se o tempo de processo, isso se deve ao fato de que como a transferência de massa do etanol vai se estabelecendo, a quantidade desse componente diminui na mistura fazendo com que a massa separada seja menor em relação a massa evaporada anteriormente. O comportamento desse processo está representado na Figura 1.

**Figura 1** - Influência da Temperatura sobre Massa Evaporada de Etanol.

Nos Experimentos 4, 5, 6 e 7 foram avaliados os comportamentos de cada processo durante a evaporação do etanol com relação a diferença de pressão (480,0 e 146,6 mbar) entre os experimentos a uma temperatura constante de 80°C.

Tabela 2 - Dados dos processos de Evaporação do Etanol a 480 mbar e 346,6 mbar.

Variáveis Operacionais	Experimento 4		Experimento 5	
Tempo (min)	Massa de Etanol (g)	(EtOH)(%)	Massa de Etanol (g)	(EtOH)(%)
10	8,82	12,14	28,23	38,58
10	8,37	11,51	11,52	15,74
10	7,15	9,84	5,94	8,12
10	6,71	9,23	1,61	2,2
10	4,44	6,11	0,7	0,96
10	0,5	0,69	0,62	0,85
10	0,21	0,29	0,44	0,6
10	0,19	0,26	0,44	0,6
10	0,18	0,24	0,31	0,42

Tabela 3 - Dados dos processos de evaporação do etanol a 213,3 mbar e 146,6 mbar.

Variáveis Operacionais	Experimento 6		Experimento 7	
Tempo (min)	Massa de Etanol (g)	(EtOH) (%)	Massa de Etanol (g)	(EtOH) (%)
10	36,23	49,52	50,57	69,76
10	11,68	16	2,39	3,3
10	4,65	10,82	1,7	2,35
10	1,8	2,47	0,95	1,31
10	1,45	1,99	0,93	1,28
10	0,55	0,75	0,75	1
10	0,43	0,59	0,58	0,8
10	0,18	0,25	0,45	0,62
10	0,14	0,19	0,34	0,47

Observando os dados das tabelas, nota-se uma clara melhora na eficiência da evaporação do etanol da mistura, salientando os experimentos 6 e 7, que tiveram uma eficiência de 49,52% e 69,76% de álcool evaporado, respectivamente, em apenas dez minutos de processo. Porém, a partir de 50 minutos, a eficiência de evaporação cai e se aproxima da eficiência dos experimentos 4 e 5, logo 50 minutos

seriam suficientes para uma remoção eficaz do álcool para ambos os experimentos 6 e 7. Com o gráfico apresentado na Figura 2, podemos comprovar os resultados discutidos acima.

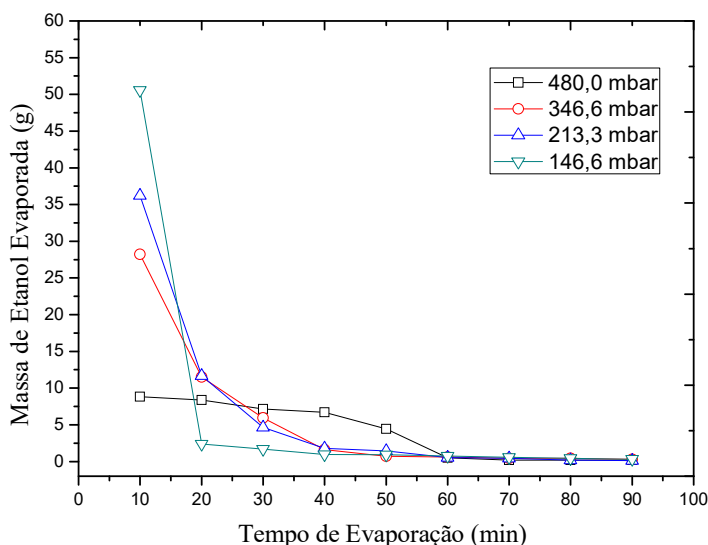


Figura 2: Influência da pressão sobre a Massa Evaporada de Etanol.

Assim, foram avaliados os parâmetros de rendimento e qualidade do etanol obtido em cada etapa de Evaporação realizada. Para os resultados de rendimento (Equação 1) dos processos levou-se em consideração somente o excesso de álcool utilizado na reação de transesterificação, uma vez que, parte desse componente que foi pesado para proceder a reação seria consumido durante essa etapa, então considerou-se a metade da carga de entrada do etanol como massa excedente da reação de transesterificação. Para os resultados em termos de qualidade do etanol investigou-se as propriedades físico-químicas de pureza e densidade do etanol recuperado do produto reacional obtido. Sendo estes parâmetros listados na Tabela 5.

Tabela 4 - Parâmetros de rendimento e qualidade para o etanol recuperado.

Parâmetros	EXP.1	EXP.2	EXP.3	EXP.4	EXP.5	EXP.7	EXP.6
Rendimento (η_{PSTE}) [%]	70,79	78,92	88,56	49,98	68,54	78,23	80,92
Pureza [%]	96,75	96,12	95,19	95,67	94,93	95,89	96,78
Densidade [g/cm ³]	0,8023	0,8029	0,8042	0,8037	0,8096	0,8082	0,8087

A comparação dos parâmetros apresentados na tabela acima demonstra que, quanto aos experimentos 1, 2 e 3, houve o aumento do rendimento em função da temperatura, assim como quanto ao aumento da variável pressão, que também melhorou o rendimento dos experimentos 4, 5, 6 e 7. Em contrapartida, o aumento da temperatura diminuiu o grau de pureza do álcool recuperado, onde o resultado

da pureza do experimento 1 (70 °C) aproxima-se do Etanol P.A. (99,8%). O mesmo não foi visto com o aumento da pressão, onde o experimento 7 obteve um resultado bastante satisfatório, aproximando-se também da pureza do Etanol P.A.

4 CONCLUSÕES

Na purificação do biodiesel referente à separação do etanol em excesso, envolveu a análise da influência da pressão, da temperatura e do tempo de evaporação mostrando que a pressão e temperatura são fundamentais no processo de Evaporação do etanol. Quanto ao aumento de temperatura de operação, o processo a 80 °C apresentou melhor eficiência em relação aos processos a 70 e 75 °C para a separação do etanol a pressões e tempos constantes. Quanto ao aumento de pressão a 80 °C, os processos a 480,00 mbar e a 346,60 mbar resultaram em eficiências semelhantes em relação à separação do etanol em excesso.

REFERÊNCIAS

CUNHA, M. E. D.; L. C. KRAUSE et al., Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. Fuel Processing Technology , v 90: 570–575, 2009.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, SP: [s.n], 2006.

CAPÍTULO X

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DO USO DA ELETROCOAGULAÇÃO E POLÍMEROS NATURAIS

Paula Cristina de Souza
Nehemias Curvelo Pereira
Paulo Henrique Rodrigues
Vanessa Marconi Jamarim
Giovanna Beatriz Eler de Almeida
Laís Regina dos Santos

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DO USO DA ELETROCOAGULAÇÃO E POLÍMEROS NATURAIS

Paula Cristina de Souza

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão – Paraná.

Nehemias Curvelo Pereira

Universidade Estadual de Maringá - UEM
Cidade – Estado

Paulo Henrique Rodrigues

Universidade Estadual de Maringá - UEM
Cidade – Estado

Vanessa Marconi Jamarim

Universidade Estadual de Maringá - UEM
Cidade – Estado

Giovanna Beatriz Eler de Almeida.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão – Paraná.

Laís Regina dos Santos

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão – Paraná.

RESUMO: O trabalho avaliou os processos de tratamentos por coagulação/floculação, utilizando um coagulante/floculante natural (tanino) comparando com o processo de eletrocoagulação, para o tratamento de efluentes líquidos de uma lavanderia têxtil. Para o processo de coagulação/floculação, foi realizado inicialmente um estudo para determinar a melhor dosagem do coagulante em relação ao efluente, em seguida o melhor pH inicial para cada dosagem estabelecida, nestas condições foram verificadas as percentagens de remoções de DQO, cor aparente e turbidez para o coagulante. Para o tratamento de eletrocoagulação, foi utilizando um reator de escala laboratorial, do tipo batelada, empregando eletrodos de alumínio, capacidade de 4 litros e densidade de corrente de 1,51 mA.m⁻². O efluente têxtil apresentou, após os processos de tratamentos avaliados, características físico-químicas dentro dos limites de despejo em corpos hídricos receptores impostos pelo CONAMA.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente têxtil; tanino; eletrocoagulação.

1 INTRODUÇÃO

A água é um bem natural cada dia mais escasso, e o setor industrial vem se conscientizando em relação a este aspecto, demonstrado grande interesse em reduzir a poluição causada pelo seus processos industriais. Os efluentes da indústria têxtil são caracterizados por apresentarem seus despejos fortemente colorido,

devido à presença dos corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, e pelo grande consumo de água. Além deste fato, estudos tem mostrado que algumas classes de corantes, podem ser cancerígenos e/ou mutagênicos. (Kunz, *et al.*, 2002).

O estudo de novas alternativas capazes de minimizar o volume empregado de água nos processos industriais e também a redução da sua toxicidade é dos principais obstáculos no combate à contaminação ambiental.

O estudo de polímeros naturais vem se desenvolvendo gradativamente e a cada momento, mostra suas utilizações e complexidades, devido aos inúmeros polímeros constituídos de diversas estruturas vegetais existentes em nossa flora. Alguns estudos tem proposto, para o tratamento de água e efluentes, a substituindo polímeros inorgânicos ou orgânicos sintéticos, ou sais de alumínio ou ferro, o uso de polímeros catiônicos orgânicos preparados a partir de produtos naturais, como o tanino (Mangrich *et al.*, 2014).

As técnicas de eletrocoagulação (EC) têm sido investigada no tratamento de efluentes, sendo utilizadas por ser muito eficaz na remoção de DQO e descoloração com baixo consumo de energia, e tem a vantagem de eliminar as pequenas partículas coloidais, além de produzir uma quantidade relativamente baixa de lamas, tornando os métodos eletroquímicos uma alternativa simples e eficientes para a purificação de muitos tipos de águas e efluentes.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar, por meio de parâmetros físico-químicas e econômicos, os processos de tratamento com coagulantes/floculantes naturais (Tanino) ao processo de eletrocoagulação e eletrofloculação (EC) para o tratamento de efluentes líquidos de uma lavanderia têxtil.

2 MATERIAIS E MÉTODO

2.1. Efluente Têxtil

As amostras utilizadas neste trabalho provêm de uma lavanderia industrial localizada no município de Campo Mourão, noroeste do estado do Paraná, Brasil. A lavanderia consome no seu processo cerca de 100 m³/dia. O efluente final contém poluentes orgânicos e inorgânicos além de uma coloração escura, necessitando de tratamento para despejo final em corpo receptor segundo a norma ambiental CONAMA n.o 357/2005.

A determinação dos parâmetros: DQO, cor, turbidez, condutividade, sólidos totais (ST) e sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), foram feitos em duplicatas aplicando os métodos estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Análises de DQO foram realizadas em um reator de COD da MARCONI MA4004, um espectrofotômetro HACH modelo DR/2010 foi utilizado para medição calorimétrica. Para a medição da

turbidez foi utilizado um turbidímetro da marca HANNA modelo HI93414 e para medição de cor foi empregado medidor de cor da marca HANNA modelo HI93727, sendo a leitura da turbidez de forma direta e os resultados expressos em FTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez) e a cor realizada a partir da leitura direta sendo os resultados expressos em mg PtCo/L, a evolução do pH foi determinada por meio de pHmetro. A condutividade elétrica foi determinada em um condutivímetro da marca METTLER TOLEDO.

2.2.Coagulação/floculação Utilizando Coagulante Natural Tanino

Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados em equipamento jar-test simples, Milan – Modelo JT 101/6, com regulador de rotação das hastes misturadoras, em temperatura ambiente, variando de 19 a 33oC. Consistiram na adição de diferentes dosagens de coagulantes em béqueres de prova contendo 500 ml do efluente têxtil. A quantidade do coagulante/floculante tanino, foram adicionados a água residuária. A mistura foi agitada a uma taxa de rotação e a um tempo fixada para cada experimento. As alíquotas de coagulantes/floculantes foram adicionadas diretamente a amostra, durante o tempo de mistura rápida (TMR) de 5 minutos a 95 rpm, para desestabilizar a suspensão. Seguiu-se uma agitação lenta (TML) durante 30 min a 35rpm, para facilitar a floculação. Para ocorrer a sedimentação (SED) foi definido um tempo de 30 min, após esse tempo foram retiradas amostras do sobrenadante abaixo da superfície, os ensaios foram feitos em duplicatas

Foram analisadas a DQO, cor aparente, turbidez, condutividade e absorvância a 450nm, as amostras foram filtradas utilizando um filtros de membrana de 0,45µm e determinada a cor real. Com base nos resultados obtidos, para cada coagulante foram otimizados as dosagem, determinando assim a melhor dosagem para o efluente tratado, e repetidos os experimentos nas mesmas condições de TMR, TML e SED, variando valor de pH inicial do efluente entre 3 e 8, utilizando adições de H₂SO₄ ou NaCl. As porcentagens de remoções (Y) foram definidos conforme Equação 1.

$$Y(\%) = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Em que C_i é a concentração do efluente real, e C do tratado. Para comparação múltipla das médias de cor, turbidez e DQO das amostras de cada ensaio, foram aplicados o teste de Tukey HSD ao nível de 5 % de significância. A análise estatística dos resultados foi realizada com apoio do software livre ACTION (Licença Pública Geral GNU)

2.3. Experimento de Eletrocoagulação

O tratamento de eletrocoagulação foi realizado com reator do tipo batelada, consiste em um tanque cilíndrico de acrílico com dimensões de 0,20 metros de diâmetro e 0,20 metros de altura, tendo um volume útil de 4 litros. O conjunto de eletrodos é constituído por seis placas de alumínio. Foi utilizado uma fonte com intensidade de corrente na faixa de 0 a 10A (Fonte de Alimentação DC - Instrutherm - FA-1030). Para promover um aumento do movimento Browniano do sistema aquoso, foi utilizado um sistema de agitação mecânica, empregando um agitador mecânico da marca FISATON, modelo 711, cod.450-1, 230V.

A densidade de corrente (j) foi fixada em 7,58 mA/cm², o que corresponde a valor de corrente (I) de 5A. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com tempo de eletrolise fixado em 15 minutos, baseado nos estudos de alguns autores que comprovaram que este intervalo de tempo foi suficiente para a redução de parâmetros como cor e turbidez do efluente têxtil (Manenti *et al*, 2014, Merzouk, 2011, Merzouk, 2009).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efluente Têxtil

Os efluente foram coletados durante os períodos de outubro e novembro de 2014, e após a caracterização foram armazenados a 5°C Os cabeçalhos de segunda ordem deverão ser alinhados junto à margem esquerda, digitados em negrito, sendo maiúscula apenas a primeira letra de cada palavra com separação de um espaço do texto anterior.

A tabela 1 resume os valores médios das características principais obtido após duas análises de cada parâmetros.

Tabela 1 – Característica do Efluente Têxtil.

Parâmetros	Unidade	Valor	Desvio
pH		6,03	26%
Temperatura	°C	25,02	21%
Condutividade	mScm ⁻¹	6,42	9%
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	224,03	8%
Turbidez	NTU	90,55	30%
Cor Real	gPt-Co L ⁻¹	154,67	11%
Cor Aparente	gPt-Co L ⁻¹	482,80	4%

3.2. Tratamento com Coagulação/floculação Utilizando o Coagulante Tanino.

As dosagens ótimas dos coagulantes foram determinadas por variação da dosagem de coagulante em condições reais, sem alteração das condições iniciais. O

intervalo de estudo das dosagem de coagulantes foram de dosagem de 80-150 mg/L. A Figura 1, demonstra as percentagens de remoção de cor, turbidez e DQO do coagulante tanino, estudado na. a dosagem melhor dosagem para este coagulante foi determinada em 80 mg/L, com as seguintes remoções: DQO 55%, cor aparente 27%, cor real 40% e turbidez de 26%. Stroher (2013) tratou efluente têxtil com o coagulante tanino e obteve resultados mais satisfatórios, atingindo remoções de 95,2% de cor aparente, 98,4% de turbidez e 60,5% de matéria orgânica.

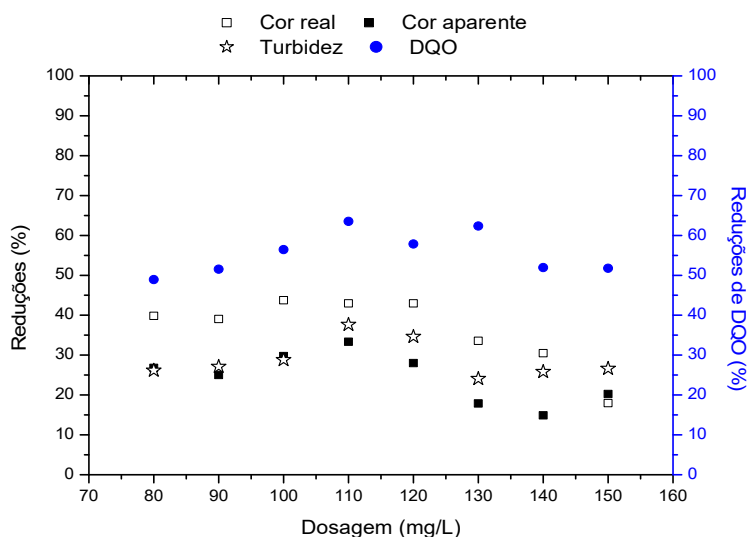


Figura 1 – Efeito da dosagem de coagulante na remoção de cor, turbidez e DQO dos coagulante tanino.

3.3. Tratamento com Eletrocoagulação

Foram verificadas as reduções de DQO, cor e turbidez do processo EC, a densidade de corrente utilizada no processo foi de 1,51mA/m². Para correção do pH foram adicionadas alíquotas de NaCl, afim de aumentar a força iônica do efluente a ser tratado, mantendo a condutividade na faixa de 6-9mS.cm⁻¹. O espaçamento entre as placas foi mantido constante em 10mm. O tempo de reação fixado em 15 minutos e utilizado um agitador mecânico com rotação de 175rpm.

Os resultados experimentais são resumidos na Figura 2 e mostram que o melhor pH inicial para o processo de eletrocoagulação nas condições estabelecidas para o efluente têxtil tratado foi de 6,0, com reduções de DQO de 98%, Cor Aparente de 100% e turbidez de 98%.

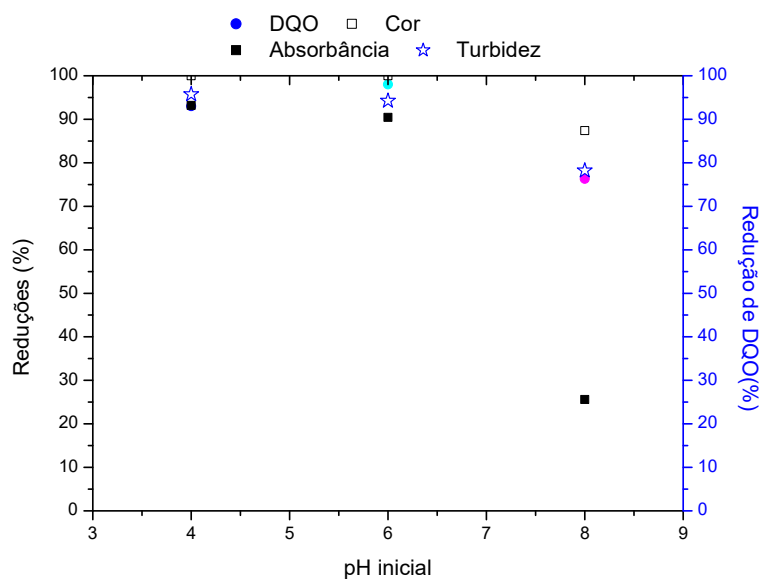


Figura 2 – Eficiência da eletrocoagulação em termos de remoção de cor aparente, turbidez, DQO para três diferentes pH inicial.

3.4.Comparação dos Parâmetros Físico-químicos.

Na Figura 3 estão apresentadas a eficiência de remoção da coagulação/floculação utilizando o coagulante tanino e da eletrocoagulação para os parâmetros de redução de DQO, cor e turbidez estudados. Verificou que o processo de CF (coagulação/floculação) e EC apresenta grande eficiência na remoção dos poluentes do efluente têxtil estudado, destacando a redução da DQO observada no processo de EC.

A Resolução CONAMA n.º 357 (Brasil,2005) estabelece padrões de lançamento de efluentes industriais nos corpos hídricos, fixando valores de até 100 unidades nefelométricas de turbidez, pH entre 6,0 e 9,0 e cor inferior a 75mg Pt-Co L⁻¹, apesar de não especificar os valores para os parâmetro de DQO, sugere que este parâmetro seja inferior a 300 mg O² L⁻¹.

Na Tabela 2 são apresentados os valores absolutos obtidos nas condições ótimas para os três coagulantes e para o processo de EC. Pode ser observado que os quatro tratamentos propostos atendem a Resolução citada, ou seja permitem o lançamento após o tratamento nos corpos hídricos brasileiros.

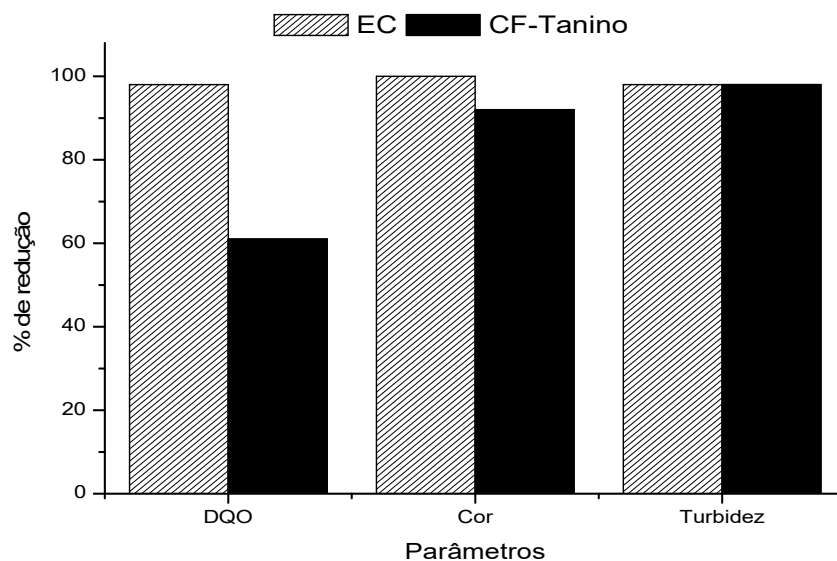


Figura 3 – Eficiência dos tratamentos utilizando coagulação/floculação (CF) e da EC em termos de remoção de cor real, turbidez e DQO.

Tabela 2 – Valores absolutos obtidos nas condições ótimas para os tratamentos propostos.

Parâmetros	CF -Tanino	EC
Cor (gPt-Co L-1)	25,0	0,0
Turbidez (NTU)	6,2	4,2
DQO(mg O2 L-1)	6,9	2,8
pH final	3,5	7,8

4 CONCLUSÃO

O efluente têxtil apresentou para os dois processos de tratamento, as características físico-químicas dentro dos limites de despejo em corpos hídricos receptores impostos pelo CONAMA, sendo o tratamento com através do processo de eletrocoagulação o que apresentou a melhor eficiência de remoção dos parâmetros analisados. Os estudos com o coagulante tanino obtiveram redução de 76% da cor real, 92% da turbidez e 52% de redução de DQO. Como os coagulantes naturais não possuem metais pesados em sua composição, e também são biodegradáveis, podemos concluir com o estudo realizado que o tanino é alternativa viável para o tratamento de efluentes da indústria têxtil, uma vez que este tratamento garante para o efluente em estudo resultados satisfatórios, conferindo valores de DQO, cor e turbidez dentro dos limites exigidos pela legislação vigente.

REFERÊNCIAS

APHA/WEF/AWWA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. In: CLESCERI, L.S, GREENBREG, E.; EATON, A.D. (Ed). American public

health association. 20 th ed. Washington, 2012

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2005.

KUNZ, AIRTON; PERALTA-ZAMORA, PATRICIO; MORAES, SANDRA GOMES; DURÁN, NELSON. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; VILAR, .V. J. P.; BERGAMASCO, R. **Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil**. ENGEVISTA, V. 16, n. 3, p.420-431, 2014.

MERZOUK B., GOURICH B., SEKKI A., MADANI K., CH. VIAL, BARKAOUI M.. **Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process**. Chem Eng. J. 149 .2009.

MERZOUK, B. , GOURICH, B. , MADANI, K. , VIAL, CH. , SEKKI, A. **Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study**. Desalination. Volume 272, Issues 1–3, 3 May 2011.

STROHER, A. P.; MENEZES, M. L; PEREIRA, N.C.; BERGAMASCO, R. . **Utilização de coagulantes naturais no tratamento de efluente proveniente de lavagem de jeans**. ENGEVISTA, V. 15, n. 3. p. 255-260, 2013.

ABSTRACT: The work evaluated the processes of coagulation / flocculation treatments using a natural coagulant / flocculant (tannin) compared to the electrocoagulation process, for the treatment of liquid effluents from a textile laundry. For the coagulation / flocculation process, a study was initially performed to determine the best dosage of coagulant in relation to the effluent, then the best initial pH for each established dosage, under these conditions the percentages of COD removal, apparent color and Turbidity for the coagulant. For the electrocoagulation treatment, a batch-type laboratory scale reactor with a capacity of 4 liters was used, using aluminum electrodes, and a current density of 1.51 mA.m⁻². The textile effluent presented, after the evaluated treatment processes, physical and chemical characteristics within the limits of dumping in receiving water bodies imposed by CONAMA.

KEYWORDS: Textile effluent; tannin; Electrocoagulation.

CAPÍTULO XI

RECUPERAÇÃO DE METAIS PRESENTES EM LIXO ELETRÔNICO

Ricardo França Furtado da Costa
Filipe Souza Almeida
Lúrima Uane Soares Faria
Leonardo Ramos Paes de Lima

RECUPERAÇÃO DE METAIS PRESENTES EM LIXO ELETRÔNICO

Ricardo França Furtado da Costa

UNILESTE – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Escola Politécnica
Coronel Fabriciano – MG.

Filipe Souza Almeida

UNILESTE – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Escola Politécnica
Coronel Fabriciano – MG.

Lúrima Uane Soares Faria

UNILESTE – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Escola Politécnica
Coronel Fabriciano – MG.

Leonardo Ramos Paes de Lima

UNILESTE – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Escola Politécnica
Coronel Fabriciano – MG.

RESUMO: Este trabalho visa o tratamento do lixo eletrônico e a recuperação de metais, por separação mecânica e processos hidrometalúrgicos, a fim de promover a identificação e otimização de técnicas de tratamento e extração de metais de placas eletrônicas. O lixo eletrônico é tratado mecanicamente, reduzindo-o em grãos, para que possam ser separados os materiais ferromagnéticos, condutores e polímeros. Os metais presentes são dissolvidos em misturas ácidas e separados por processo automatizado de precipitação seletiva, em forma de hidróxidos. Depois de separados, os metais são recuperados por processos de redução. Testes laboratoriais foram efetuados e os percentuais de metal recuperado foram de 0,05 e 26,5 para ouro e cobre respectivamente. O método ainda está em desenvolvimento para recuperação dos demais componentes presentes na sucata eletrônica.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação de metais. Lixo eletrônico. Ouro. Cobre

1 INTRODUÇÃO

O caráter efêmero dos aparelhos eletrônicos está criando um número crescente de lixo. Logo, reciclar essa sucata torna-se importante, não só por questões ambientais (GROSSMAN, 2006), mas também econômicas, já que esta contém metais de elevado valor comercial. No Brasil, existem poucas empresas com tecnologia adequada para tratamento deste lixo, que acaba sendo descartado indevidamente. Além da grande produção de lixo, o crescente consumo de eletrônicos tem contribuído para o esgotamento do ouro e cobre, que são os principais componentes na fabricação destes aparelhos. De acordo com um relatório do The Wall Street Journal por Macdonald e Miller (2014), as fontes de ouro estarão esgotadas em duas décadas, caso a mineração continue em ritmo acelerado. Neste contexto, este trabalho apresenta propostas experimentais de recuperação do ouro de placas eletrônicas, substituindo o uso atual do cianeto de potássio, considerando

sua toxicidade e riscos de contaminação segundo Caheté (1998) e como parte do procedimento, recuperando também o cobre e outros metais, por processos mecânicos e hidrometalúrgicos.

2 METODOLOGIA

O lixo eletrônico foi recebido através do Projeto Infosol, desenvolvido no campus do Unileste. Após o recebimento das placas eletrônicas, diversos processos foram efetuados a fim de identificar o método mais rápido e com maior rendimento. Os processos seguiram por separação e classificação mecânica, lixiviação, precipitação seletiva e tratamento final para redução e purificação do metal.

2.1 Processos Mecânicos de Separação e Pré-Tratamento das Placas

O material bruto recebido foi separado e classificado conforme suas características. Os circuitos contendo ouro eram isolados e tratados separadamente.

Com o auxílio de ferramentas, o lixo foi reduzido em blocos pequenos e os componentes indesejados para o processo eram removidos.

As placas de circuito impresso contêm uma camada de resina que protege o cobre de oxidação com a atmosfera. Essa camada foi removida por um pré-tratamento, que envolve submergir as placas em solução de NaOH 6M com aquecimento, por aproximadamente 2 horas.

2.2 Processo de Oxidação e Recuperação do Ouro

Após o pré-tratamento, o material foi lavado e submerso em solução de HCl P.A., na qual efetuou-se a adição de H₂O₂ P.A para dissolver os metais presentes, estabilizando os compostos como cloretos de acordo com Cotton e Wikinson (1988). O ouro dissolvido por esse método foi recuperado em forma metálica, pela adição de metabissulfito de sódio em solução aquecida como proposto por Paclawski e Fitzner (2004). O ouro recuperado foi isolado da solução, lavado e levado ao forno, para fundição.

2.3 Tratamento das Placas sem Ouro e Separação dos Metais em Solução

Os metais ainda em solução foram separados por precipitação seletiva por variação do pH e, posteriormente, tratados conforme a necessidade.

As placas sem ouro foram solubilizadas pela adição de HNO₃ 6M, sob aquecimento, para oxidação do cobre, obtendo-se como produto o Cu(NO₃)₂. O processo segue a Reação 1.



Assim, foi possível o isolamento do cobre e outros metais presentes na forma de nitratos, restando nas placas apenas a parte cerâmica e polímeros.

Logo após a oxidação com nitrato, diluiu-se a solução e adicionou-se NaOH 6M, sob agitação, até que a solução ficasse incolor, e formasse um precipitado azul claro, correspondente ao $\text{Cu}(\text{OH})_2$, conforme mostra a Reação 2. O $\text{Cu}(\text{OH})_2$, obtido nessa etapa e pelo processo de precipitação seletiva de metais em forma de hidróxidos, foi colocado sob aquecimento, obtendo-se o CuO , demonstrado na Reação 3. Adicionou-se ao óxido aproximadamente 50 mL de água, efetuou-se a decantação, e retirou-se o líquido. Realizou-se essa etapa de lavagem repetidas vezes. Em seguida, adicionou-se H_2SO_4 1M ao óxido, obtendo-se CuSO_4 de acordo com a Reação 4.

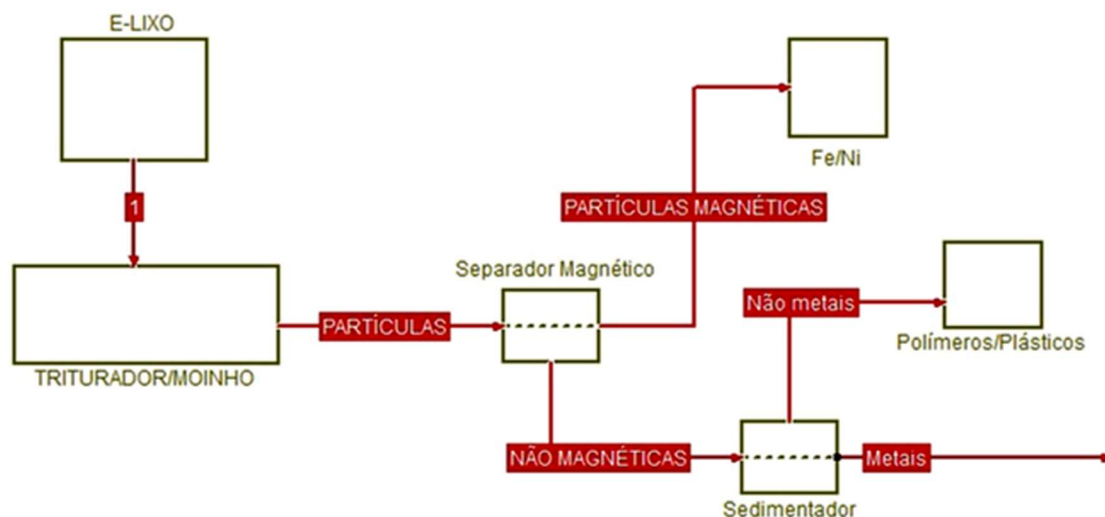


3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pré-tratamento mecânico

Observou-se que, quanto menor eram os flocos, mais rápido a reação de oxidação acontecia. Isso demonstrou a necessidade de um pré-tratamento mecânico mais eficiente antes da lixiviação. Assim, foi desenvolvido um esquema, conforme mostra a Figura 1, onde o lixo é triturado e moído, reduzindo-o em sólidos granulares conforme Veit (2005). Nesse tamanho de partícula, o material poderá ser transportado até um separador magnético, onde o ferro e o níquel serão separados do processo. Após separação magnética, o material pode ser levado a um sedimentador, que realizará a separação dos materiais poliméricos por velocidade de sedimentação, reduzindo assim as impurezas nos processos seguintes.

Figura 1 – Processo de Separação Mecânica



3.2 Parâmetros da reação de lixiviação dos metais

Segundo as reações envolvidas na solubilização dos metais pela mistura de HCl e H₂O₂ P.A a proporção deveria ser aproximadamente 40 mL de HCl P.A. e 15 mL de H₂O₂ P.A., para cada grama de lixo eletrônico. Porém, conforme os dados experimentais demonstrados na Tabela 1, observou-se que, pelo Teste 4, a quantidade de HCl deveria ser o dobro e a quantidade de H₂O₂ deveria ser 50% maior do que a necessária para a reação.

Tabela 1 – Parâmetros da Oxidação dos Metais

	Massa (g)	HCl (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	Tempo de Reação
Teste 1	1,012	3	2	Reação Incompleta
Teste 2	1,003	3	3	Reação Incompleta
Teste 3	1,013	3	4	Reação Incompleta
Teste 4	1,012	6	3	2 minutos

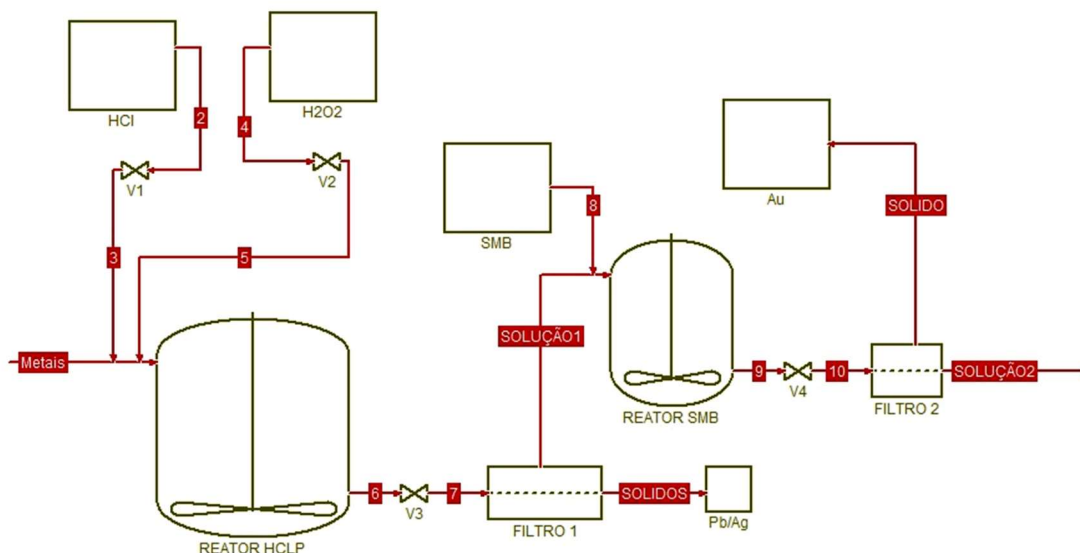
Para redução do ouro em solução, adicionou-se metabissulfito de sódio diretamente após o processo de oxidação, com aquecimento. Após algumas horas, pôde-se observar a formação de partículas douradas na solução, que se precipitaram lentamente. Após dois dias, a solução foi filtrada e levada para o tratamento de outros metais. O ouro retido no filtro foi lavado e fundido em forno à 1200 °C. Para uma massa de 140 g de lixo eletrônico, foram recuperadas 0,0664 g de ouro (cerca de 0,05%). A redução do ouro por metabissulfito de sódio se dá pela Reação 5.



Para realizar todo esse processo, seria necessária uma planta química, conforme a Figura 2, que receberia o material pré-tratado mecanicamente e efetuaria o processo de lixiviação dos metais no REATOR HCLP. Nessa etapa, a prata

e o chumbo seriam recuperados da solução em forma de cloretos por um processo de filtragem, a solução sem esses metais seria encaminhada para o REATOR SMB que efetuará a adição de metabissulfito de sódio para precipitar o ouro metálico. A solução ainda com outros metais dissolvidos seria transportada até o processo seguinte.

Figura 2 – Processo de lixiviação dos metais e separação do Ouro.



3.3 Separação e Caracterização dos Metais Pós-Redução do Ouro

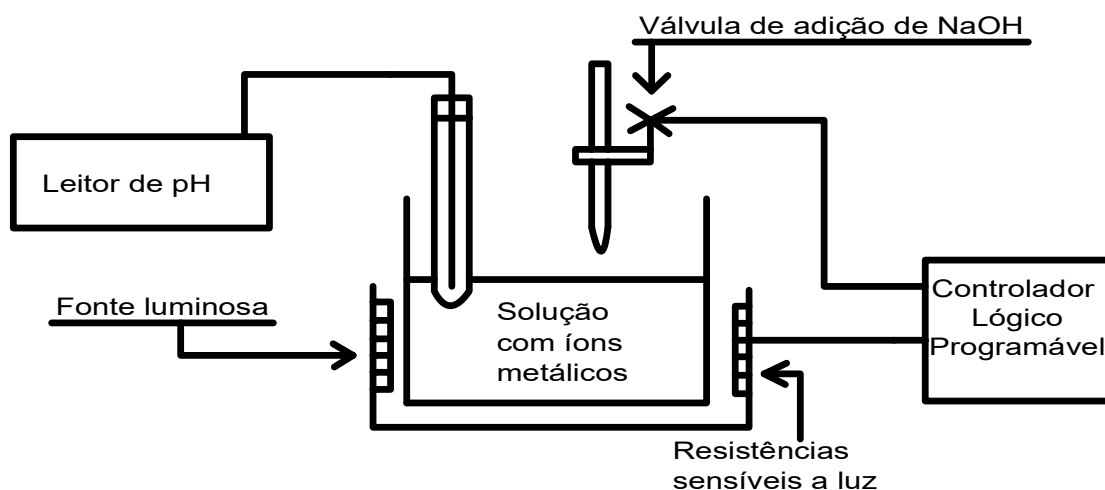
Os metais ainda presentes na solução devem ser separados para evitar impurezas e facilitar sua recuperação. Foi desenvolvido um método de separação por solubilidade de hidróxidos. O processo constitui-se em um aumento do pH da solução pela adição de NaOH. Segundo a tabela de solubilidade dos hidróxidos metálicos, o limite de solubilidade de cada hidróxido metálico corresponde à concentração de OH⁻ presente na solução. Assim, está diretamente relacionada ao pH, a sua constante do produto de solubilidade (K_{ps}) e ao estado de oxidação do metal (x) de acordo com a Equação 1.

$$pH = 14 + \log \left[\sqrt[1+x]{\frac{K_{ps}}{x^x}} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

Para o processo automático de precipitação dos metais em forma de hidróxidos, utilizou-se o controlador lógico programável ARDUINO UNO e sensores fotovoltaicos para identificar o momento de precipitação do hidróxido da solução. O instante em que ocorre a precipitação indica o limite de solubilidade e a intensidade de luz que passa pela solução diminui. Com o valor de pH obtido pelo leitor no instante da precipitação, pôde-se calcular a concentração do metal presente na solução. A Figura 3 demonstra o equipamento desenvolvido para o processo. A precipitação em solução impede a passagem de luz por ela, causando a variação da

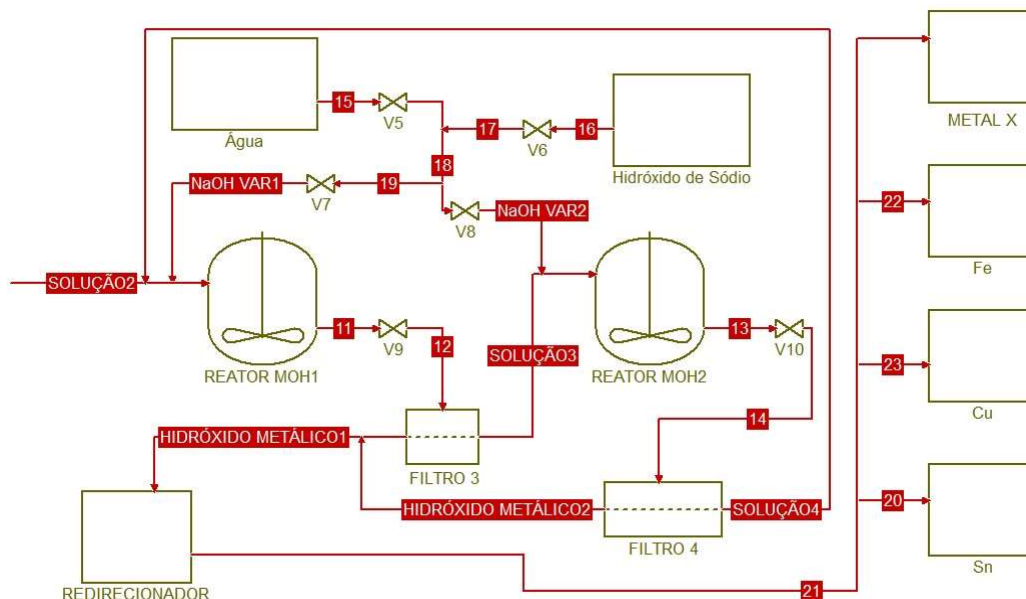
corrente elétrica nas resistências. Com esse sistema, pôde-se separar os hidróxidos metálicos de estanho, ferro e cobre.

Figura 3 – Controle de Precipitação seletiva automatizado.



Um processo foi desenvolvido para efetuar a separação seletiva dos metais em uma planta química, conforme descrito na Figura 4. Para variar a concentração de NaOH, pode-se adicionar a entrada de água na linha de adição aos reatores MOH1 e MOH2. Assim, de acordo com o pH da solução, o volume de água e de NaOH será controlada, para que haja uma variação da concentração, de acordo pH da solução. Ao identificar a formação de precipitado, a adição de NaOH é cortada e a solução passa por um sistema de filtração, onde o filtrado será transportado para o MOH2, onde o próximo metal será precipitado e o sólido retido direcionado a uma planta onde será tratado conforme a necessidade. Enquanto isso, o reator MOH1 é lavado para evitar contaminação residual para receber a próxima solução filtrada e repetir o processo até remover todos os metais desejados da solução.

Figura 4 – Processo de Precipitação seletiva



Assim, é possível separar o estanho, cobre e ferro, em sequência, como mostrado na Figura 5. As reações envolvendo a precipitação seletiva seguem conforme a Reação 6, onde “M” é o metal em questão e “x” é o estado de oxidação do metal.

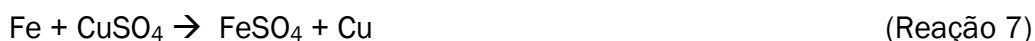


Figura 5 – Curvas de Solubilidade dos hidróxidos metálicos



3.4 Redução do Cobre e Identificação de outros metais

A partir da solução de $CuSO_4$ e $CuCl_2$ obtidas pelos processos de oxidação, realizou-se testes de redução do cobre, identificando-se como mais viável a redução por ferro, de acordo com a Reação (7), já que é um metal mais barato que o zinco e magnésio, que também podem ser usados, além de necessitar menos material para obtenção de todo o cobre, antes dissolvido. Também obteve melhor rendimento, em relação aos outros métodos, inclusive à eletro-obtenção.



A partir de 100 mL de solução, obteve-se aproximadamente 1,52 g de cobre. Nos outros testes, recuperou-se 1,14 g de cobre, utilizando 6,82 g de zinco, durante 15 minutos de reação e 0,41 g por eletrólise, durante 3 horas. Realizou-se a fundição do cobre obtido em forno, utilizando-se Bórax como fundente. Testes ainda estão sendo feitos para melhoria do processo. Para uma massa de 140 g de lixo eletrônico, foram recuperadas 37,017 g de cobre (cerca de 26%). Esse processo está sendo aprimorado para a purificação do cobre e a produção de cobre eletrolítico.

Testes para identificação de outros metais presentes nas placas foram realizados, de acordo com Vogel (1981), a partir dos rejeitos das etapas anteriores. O método de oxidação realizado, com HCl e H₂O₂, obteve como produto cloretos insolúveis, sendo supostamente de chumbo, prata e mercúrio, que foram filtrados. Ferveu-se esse precipitado, e filtrou-se novamente. No filtrado teria Pb²⁺ e no precipitado, Ag⁺ e Hg²⁺. Adicionou-se K₂CrO₄ 0,1 M no filtrado, para identificar a presença de Pb²⁺, obtendo-se resultado positivo. No precipitado, que teria Ag⁺ e Hg²⁺, adicionou-se NH₄OH 0,1M, que comprovou a ausência de Hg²⁺. No filtrado seguinte, adicionou-se HNO₃, que confirmou a presença de prata.

4 CONCLUSÃO

O trabalho obteve êxito na recuperação de ouro e cobre, tornando possível a identificação dos métodos que proporcionam maior eficiência e o aprimoramento dos mesmos. Os testes mostraram que a concentração de HCl influencia diretamente no tempo gasto para solubilizar todos os metais, porém, concentrações abaixo de 3 mol/L se mostraram incapazes de efetuar a reação completa. Além disso, a presença de cobre já dissolvido em solução mostrou-se como um catalizador para o ataque da mistura HCl + H₂O₂. Identificou-se o ferro como agente redutor mais viável para o cobre levando em conta seu preço comercial.

Com os resultados obtidos pelos testes em escala laboratorial, pode-se avançar a pesquisa para uma escala maior, de acordo com o demonstrado no trabalho, e efetuar um tratamento completo do lixo eletrônico, recuperando outros metais e reciclando os polímeros.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário do Leste de Minas Gerais pela infraestrutura, à FAPEMIG pelas bolsas de Iniciação Científica e a RADIX Engenharia e Software pelo apoio e financiamento do projeto.a.

REFERÊNCIAS

CAHETÉ, F. L. S. A extração do ouro na amazônia e suas implicações para o meio

ambiente. *Novos Cadernos NAEA*, v.1, n.2, 1998.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 5.ed. John Wiley & Sons. New York, 1988.

GROSSMAN, E. **High Tech Trash: Digital Devices, Hidden Toxics, and Human Health**. Island Press, p.17-22, 2006.

MACDONALD, A.; MILLER, J. W. Gold Deals Remain Likely Despite Barrick-Newmont Merger's Collapse. *The Wall Street Journal*, 19 mai. 2014. Disponível em: <<http://online.wsj.com/news/articles/SB10001424052702304908304579562191180572808>>. Acesso em: 22 mar. 2015.

PACIAWSKI, K.; FITZNER, K. **Kinetics of gold (III) chloride complex reduction using sulfur (IV)**. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35, n.6, p.1071-1085, 2004.

VEIT, Hugo Marcelo. **Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso**. Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.

VOGEL, Arthur I. **Química Analítica Qualitativa**. 5.ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

ABSTRACT: This work aims at the treatment of electronic waste and the recovery of metals, by mechanical separation and hydrometallurgical processes, in order to promote the identification and optimization of metal treatment and extraction techniques of electronic boards. The electronic waste is treated mechanically, reducing it in grains, so that ferromagnetic materials, conductors and polymers can be separated. The metals present are dissolved in acidic mixtures and separated by automated process of selective metal- hydroxides precipitation. Once separated, the metals are recovered by reduction processes. Laboratory tests were performed and the percentages of recovered metal were 0.05 and 26.5 for gold and copper, respectively. The method is still under development for recovery of the other components present in electronic scrap.

KEYWORDS: Metal Recovery. Electronic junk. Gold. Copper

CAPÍTULO XII

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA EXTRAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS DE MICROALGAS USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Ana Lucia Barbosa de Souza

Danielle Bessa

Roberta Benicá Sartori

Roberto Bianchini Derner

Marisa Fernandes Mendes

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA EXTRAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS DE MICROALGAS USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Ana Lucia Barbosa de Souza

UFRRJ, Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro

Danielle Bessa

UFRRJ, Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro

Roberta Benicá Sartori

UFRRJ, Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro

Roberto Bianchini Derner

UFSC, Departamento de Aquicultura
Florianópolis – Santa Catarina

Marisa Fernandes Mendes

UFRRJ, Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro

RESUMO: As microalgas são promissoras fontes de triacilgliceróis (TAG) para a produção de biodiesel e têm a capacidade de produzir valiosos co-produtos, como as proteínas. A técnica utilizando dióxido de carbono supercrítico (CO₂-SC) apresenta alta seletividade e o extrato e o resíduo se mostram completamente livres de traços de solventes tóxicos, sendo eficiente na extração de TAG. Diante disso, o objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade técnica da extração destes a partir da *Desmodesmus sp.*, usando CO₂-SC, em diferentes condições operacionais e compará-los com a extração por soxhlet a fim de avaliar a eficiência do método empregado. Os experimentos foram realizados em triplicata nas condições operacionais de 200 bar, a 40 e 60 °C, com 6,04 mL/min de CO₂. A quantificação de TAG foi realizada pelo método glicerol-3-fosfato oxidase-p-clorofenol. Os resultados apontaram que é viável a extração de TAG da *Desmodesmus sp.* por CO₂-SC, tendo melhor potencial para produzir biodiesel a 40 °C.

PALAVRAS-CHAVE: Microalga; Extração por Fluido Supercrítico; Triacilglicerol; Biodiesel; Equilíbrio.

1 INTRODUÇÃO

A problemática ambiental acerca do desgaste das fontes energéticas, correlacionado com os impactos climáticos globais e a escassez de alimentos, têm levado à busca por combustíveis alternativos para motores a diesel (LIM, 2010). Nesse contexto, os biocombustíveis têm sido considerados como promissores (SANTANA et al., 2012), sendo a produção sustentável de energia renovável imprescindível para o desenvolvimento dos mesmos. Isso implica em fontes de

biomassa renováveis, que sejam produzidas por matérias-primas não alimentares e que não competem com os recursos da terra ou de água doce (LEE; LIM, 2012), compreendendo os biocombustíveis de terceira geração, tais como as microalgas. Segundo Mata et al. (2009), estas potencialmente oferecem maiores oportunidades a longo prazo, uma vez que apresentam em sua composição natural de óleo diversos compostos, sendo os lipídios presentes na forma de triacilgliceróis (TAG) os mais valiosos para a produção de biodiesel.

Diante do exposto, é notória a necessidade de que o processo extrativo da biomassa microalgal seja o mais versátil e seletivo possível, de modo a favorecer a extração de TAG e minimizar a coextração de materiais não-lipídicos (SANCHEZ et al., 2011). Assim, a implementação da técnica de extração com dióxido de carbono no estado supercrítico (CO₂-SC) é considerada adequada e demasiadamente interessante, uma vez que o método não degrada os lipídios extraídos e é seletivo.

Alguns estudos da literatura investigaram a extração de lipídeos usando CO₂-SC, como Solana, Rizza e Bertucco (2014), que exploraram três espécies de microalgas a fim de investigar a influência do CO₂-SC na extração de ácidos graxos quando comparado a um método de extração convencional e observaram que o soxhlet mesmo apresentando o maior rendimento, não foi seletivo na extração de lipídeos quando comparado ao CO₂-SC, usando a microalga *Senedesmus obliquus* nas condições de 200 bar e 65 °C. Já Mouahid et al. (2013) avaliaram diversas influências da extração com CO₂-SC de lipídeos neutros, tais como tamanho da partícula, processo de secagem, vazão de CO₂ na condição de 400 bar e 60 °C da microalga *Nannochloropsis oculata*, e obtiveram rendimentos em massa de triacilglicerídeos de até 93%.

Com isso, tem-se a motivação para a realização do presente estudo em expor mais uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, uma vez que ainda não existem dados na literatura quanto à espécie estudada e a metodologia de avaliação de triacilglicerídeos na extração supercrítica e sim em métodos convencionais de extração de lipídeos de microalgas. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a extração de triacilgliceróis presentes na biomassa de *Desmodesmus sp.* através da técnica extrativa não-convencional, com CO₂-SC, e convencional, utilizando soxhlet, a fim de comparar, por meio de análise em técnica espectrofotométrica, os rendimentos obtidos para cada processo e avaliar a viabilidade técnica do uso dessas para a produção de biodiesel renovável.

2 MATERIAIS E METÓDOS

2.1 MATERIAIS

A microalga dulcícola utilizada nesta pesquisa, *Desmodesmus sp.*, é constituída por uma parede celular rígida de dimensões típicas de cerca de 6-8 µm de comprimento e 3 µm de largura (GARCIA-ALBA et al., 2012), foi obtida e cultivada pelo Departamento de Aquicultura (CCA) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Posteriormente foi centrifugada, seca em estufa e mantida sob refrigeração e ao abrigo da luz até sua utilização. Os solventes utilizados foram hexano P.A. (misturas de isômeros, Isofar, Rio de Janeiro, Brasil) e dióxido de carbono (mínimo de pureza de 99,998%, White Martins, Rio de Janeiro, Brasil).

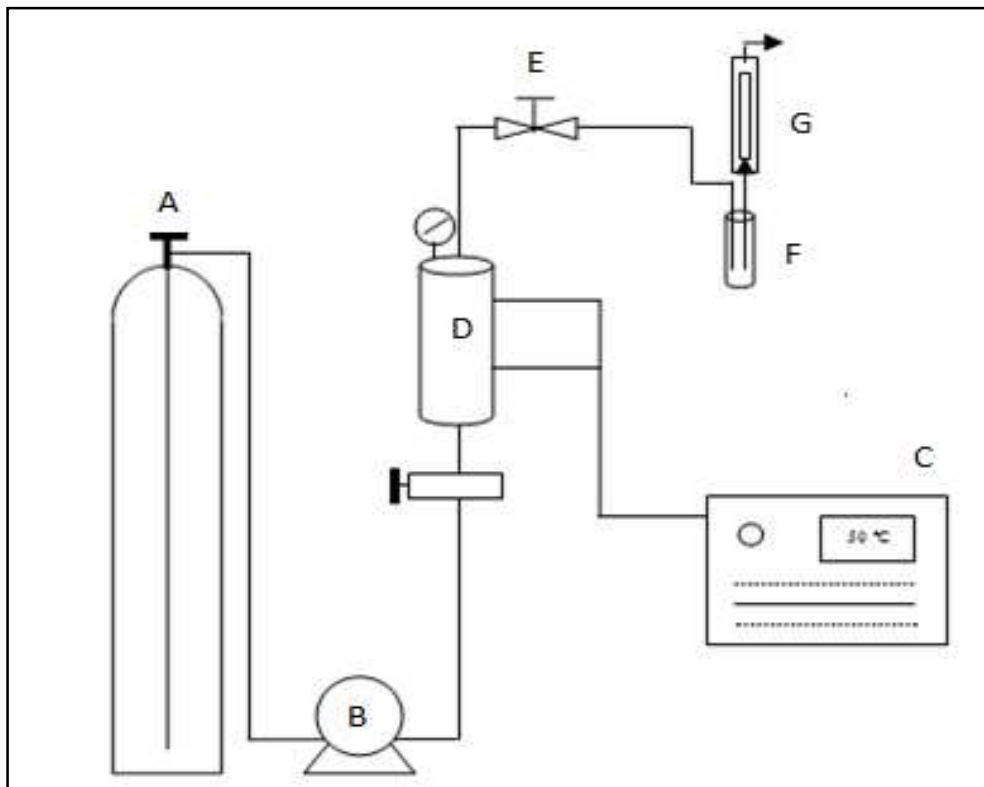
2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL EXTRAÇÃO COM SOXHLET

Cerca de 10 gramas de biomassa microalgal foram pesadas (Shimadzu AUY220, Incerteza: $\pm 0,003$ g), colocadas em um cartucho de celulose e alimentadas em um extrator. Em um balão de 500 mL foram adicionados 100 mL de solvente (hexano), que foi aquecido em chapa aquecedora (Biomixer DB-IVAC), permanecendo sob refluxo contínuo. Neste processo, os solutos são concentrados no balão. Após o processo extrativo, a mistura “lipídeos + solvente” foi direcionada para um rotaevaporador (Fisatom 803) acoplado a uma bomba de vácuo (New Pump), a fim de evaporar o solvente a temperatura abaixo do seu ponto de ebulição. O hexano foi utilizado com uma relação de 1:10 e o tempo de extração foi de 7 horas.

2.3 EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

O aparato experimental, como mostrado na Figura 1, utilizado para a extração dos óleos bioativos das microalgas com dióxido de carbono supercrítico encontra-se no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (DEQ/UFRRJ). Esse é composto por um extrator de aço inoxidável 316S de 42 mL de volume, com telas de 260 mesh nas extremidades superior e inferior, a fim de evitar a passagem de qualquer material e impedir o entupimento da linha. O extrator foi acoplado a um banho termostático (Tecnal) para controle da temperatura durante o processo de extração. Uma bomba de alta pressão (Palm modelo G100), específica para bombeamento de CO₂, foi responsável pela alimentação do solvente cuja vazão foi, aproximadamente, de 6,04 mL/min.

Figura 1 – Esquema da unidade supercrítica inserida no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, sendo A: Cilindro de CO₂; B: Bomba de alta pressão; C: Banho térmico; D: Extrator; E: Válvula micrométrica; F: Amostra; G: Medidor de vazão.



Fonte: Adaptado de Mendes, 2002.

O extrator foi alimentado com cerca de 10 g da biomassa microalgal cujas partículas apresentaram diâmetro médio de 106 μ m e, após sua alimentação, foi adicionado à linha da bomba de alta pressão. Acoplou-se ao extrator o banho térmico para circulação da água a fim de atingir e manter a temperatura desejada. Os ensaios foram realizados em triplicata com o tempo máximo de extração de 430 minutos, onde foi observada a saturação da curva de extração. Utilizou-se a técnica de despressurização através de uma válvula micrométrica que controla o fluxo e recolhe as amostras em tempos determinados.

Para todas as condições experimentais de pressão (200 bar) e temperatura (40 °C e 60 °C), as extrações foram realizadas em modo dinâmico com intervalos de 10 minutos. A amostra é recuperada, com a redução da pressão, em um tubo de polipropileno que foi previamente pesado. Após cada coleta, o tubo foi mantido imerso em um banho com gelo para que não houvesse degradação do extrato.

2.4 QUANTIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS

As concentrações de triacilglicerídeos, presentes no total de lipídeos extraídos nas diferentes condições experimentais e métodos extrativos, foram obtidas a partir da solubilização dos extratos em álcool isopropílico e determinadas pelo método glicerol-3-fosfato oxidase-p-clorofenol (triglicérides monoreagente K117; Bioclin)

utilizando trioleína como padrão (TAKAGI, KARSENKO e YOSHIDA, 2006). A absorvância foi lida em comprimento de onda de 500 nm, em espectrofotômetro (Biospectro sp 22). Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Uma vez obtida a massa de TAG e sabendo-se a de lipídeos totais (LT) ou a quantidade de biomassa que originou os TAG's, é possível calcular a concentração de TAG (CTAG) nos LT, através da Equação 1.

$$C_{TAG} = \frac{TAG}{LT} \quad (1)$$

sendo TAG a massa de triacilglicerídeos (mg) e LT a massa de lipídeos totais (g). O resultado foi obtido em mg.g⁻¹ lipídeo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

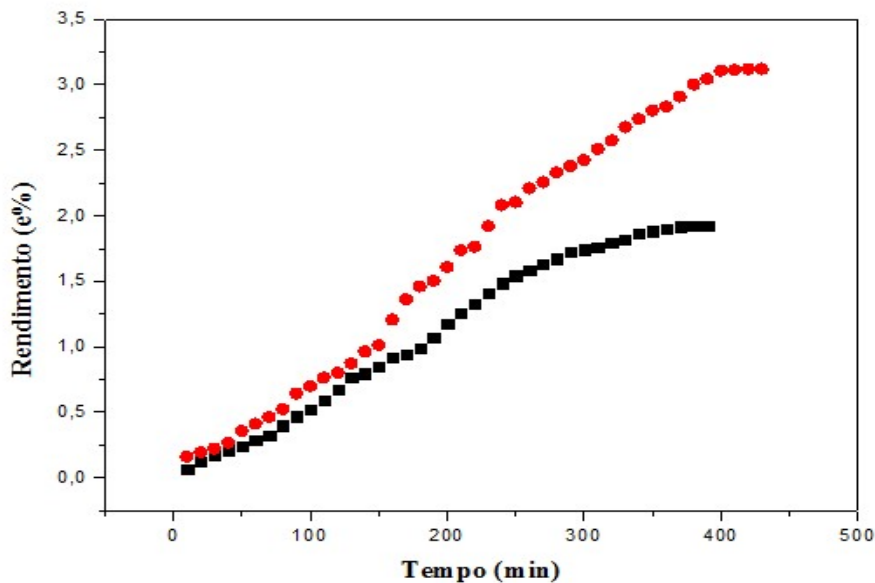
O rendimento experimental (e %) foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$e\% = \frac{\text{massa extraída}}{\text{massa de carga livre de soluto}} \quad (2)$$

sendo massa extraída, a massa de óleo extraído e massa de carga livre de soluto, a massa da microalga isenta de óleo.

Para o cálculo da massa de carga livre de soluto, é necessária a porcentagem padrão de óleo extraído no método convencional. A partir da realização deste experimento, obteve-se o valor de 17,28% de óleo extraído através da extração por soxhlet. Na Figura 2 são ilustradas as curvas de extração por CO₂-SC, na pressão de 200 bar a 40 e 60 °C.

Figura 2 – Rendimentos de óleo extraído por CO₂-SC nas condições de 200 bar – 60 °C (●) e 200 bar – 40 °C (■).

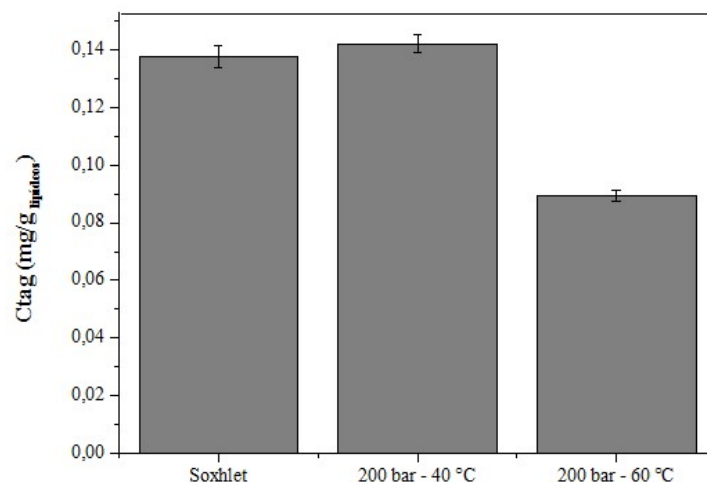


Diante desta figura, é possível observar que o melhor rendimento, em óleo extraído, foi obtido nas condições de 200 bar – 60 °C alcançando o valor de 3,1213%, sendo que na condição de 200 bar – 40 °C obteve-se apenas 1,9229%. Apesar da densidade do solvente a 60 °C ser menor que a 40 °C, a solubilidade dos TAG's aumenta com o aumento da temperatura, justificando o aumento do rendimento da extração. Alguns resultados encontrados na literatura apresentam comportamentos semelhantes.

Mendes et al. (1995) extraíram lipídeos da microalga *Chlorella vulgaris*. As condições do estudo foram: vazão de CO₂ de 0,4 L. min⁻¹; diâmetro de partícula de 0,4 mm; pressão de 200 bar e temperaturas de 40 °C e 55 °C, dos quais apresentaram que na temperatura mais elevada obtiveram maior quantidade de lipídeos. Nesse mesmo contexto, Pederssetti (2008) estudou a análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola usando dióxido de carbono como solvente, e foi constatado que os rendimentos em óleo extraído foram de 18,00%, na condição de 200 bar – 60 °C e de 16,22% em 200 bar – 40 °C, obtendo resultados semelhantes aos apresentados neste trabalho. A elevação na temperatura também foi relatada para aumentar a solubilidade de TAG's de soja usando fluido supercrítico (KING, 2002). Em geral, o efeito da temperatura pode também comprometer a integridade da parede celular ou dos componentes celulares, permitindo uma extração de lipídeos de microalgas mais completa.

A Figura 3 mostra a análise comparativa dos diferentes métodos de extração em relação à concentração de TAG's.

Figura 3 – Concentração de triacilglicerídeos^a em diferentes métodos extrativos e condições experimentais.



^aAs barras de erro representam o desvio padrão da média de três repetições, sendo eles soxhlet: 0,0049; 200 bar – 40 °C: 0,0039 e 200 bar – 60 °C: 0,0023.

Como se pode observar nesta figura, mesmo não apresentando o maior rendimento em óleo, o resultado do teor de TAG foi favorável à extração supercrítica nas condições de 200 bar – 40 °C, do qual é plausível se justificar pela condição mais branda de temperatura a qual o analito foi submetido, apresentando maior seletividade em relação aos compostos de interesse. É provável que nas extrações por CO₂-SC a 60 °C e Soxhlet a 69 °C tenham sido extraídos, além dos compostos TAG's, outros componentes, reduzindo assim o rendimento em concentração destes no extrato.

Diante dos resultados apresentados na Tabela 1, é notório que o rendimento de TAG foi maior utilizando CO₂-SC quando comparado à extração convencional por soxhlet.

Tabela 1 – Rendimento em % TAG em diferentes métodos e condições de extração

Métodos de Extração	% TAG
Soxhlet	7,6060
200 bar – 40 °C	92,0942
200 bar – 60 °C	37,3809

Barros, Assis e Mendes (2014) justificam que a extração por soxhlet utilizando hexano a temperatura de 69 °C e índice de polaridade (P= 2,7) propiciam a extração de maiores quantidades de substâncias apolares e também de outras menos polares, de forma que o processo seja menos seletivo. Assim, por se tratar de um solvente apolar, o hexano favorece o aumento do rendimento em óleo extraído, porém com menor grau de pureza e menor seletividade do analito. Na extração com CO₂-SC, o controle das condições operacionais pode proporcionar um menor rendimento em óleo, porém devido à seletividade dos compostos de interesse extraídos, obtém-se um maior rendimento de TAG's que possuem elevado potencial

para produzir biodiesel.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a extração supercrítica é uma técnica promissora e viável para a extração de triacilglicerídeos a partir da microalga *Desmodesmus sp.* usando o CO₂-SC. O melhor resultado em concentração de TAG foi obtido na condição de 200 bar – 40 °C, alcançando valores de 0,1422%, enquanto que os demais apresentaram na condição 200 bar – 60 °C e na extração por soxhlet, respectivamente, 0,0895% e 0,1377%. Foi observado também que em temperaturas mais amenas houve favorecimento da extração de TAG a partir da microalga usando CO₂ no estado supercrítico. Nesse contexto, esses resultados revelaram o elevado potencial que esta apresenta para a conversão de óleo a biodiesel, obtendo um rendimento de 92,09% em TAG a partir dos lipídeos extraídos na extração supercrítica, que pode ser considerada como sendo mais eficiente do que a extração com hexano para esta finalidade.

REFERÊNCIAS

- AMIN, S. **Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae.** Applied Energy Conversion and Management, v.7, n.50, p.1834-1840, 2009.
- BARROS, N. A.; ASSIS, A. V. R ; MENDES, M. F. **Extração do óleo de manjeriço usando fluido supercrítico: análise experimental e matemática.** Ciência Rural, v.44, n.8, p.1499-1505, 2014.
- KING J. W. **Supercritical fluid extraction: present status and prospects.** Grasas y Aceites. v. 53, p. 8-21, 2002.
- LEE, K.; LIM, S. **The in situ biodiesel production and its applicability to Jatropha.** In: CARELS, N.; SUJATHA, M.; BAHADUR, B. Editors. Jatropha, challenges for a new energy crop. Springer, p. 537-560, New York, 2012.
- LIM, S.; TEONG, L. K. **Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, n.3, p.938-954, 2010.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. **Microalgae for biodiesel production and other applications: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, p.217-232, 2009.
- MENDES, M.; PESSOA, F.; ULLER, A. **An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of**

soybean oil using supercritical CO₂. The Journal of Supercritical Fluids, v. 23, p. 257-265, 2002.

MENDES, R.; FERNANDES, H.; COELHO, J.; REIS, E.; CABRAL, J.; NOVAIS, J.; PALAVRA, A. **Supercritical CO₂ Extraction of Carotenoids and other Lipids from *Chlorella vulgaris*.** Food Chemistry, v.53, p. 99-103,1995.

MOUAHID, A., CRAMPON, C., AMINE, S-A., BADENS, E. **Supercritical CO₂ extraction of neutral lipids from microalgae: Experiments and modeling.** J. of supercritical fluids, v. 77, p. 7-16, 2013.

PEDERSSETTI, M. M. **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná – UNIOESTE, 2008.

PEREIRA, C.G.; MEIRELES, M.A.A. **Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives.** Food and Bioprocess Technology, v. 3, p. 340-372, 2010.

SÁNCHEZ, E; OJEDA, K.; EL-HALWAGI, M.; KAFAROV, V. **Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration.** Chemical Engineering Journal, v.176-177, p.211-216, 2011.

SANTANA, A.; JESUS, S.; LARRAYOZ, M. A.; FILHO, R. M. **Supercritical carbon dioxide extraction of algal lipids for the biodiesel production.** 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, 25–29, August, Prague, Czech Republic, 2012.

SOLANA, M.; RIZZA, C. S.; BERTUCCO, A. **Exploiting microalgae as a source of essential fatty acids by supercritical fluid extraction of lipids: Comparison between *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella protothecoides* and *Nannochloropsis salina*.** The Journal of Supercritical fluids. v. 92, p. 311-318, 2014.

SIALVE, B., BERNET, N., BERNARD, O. **Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable.** Biotechnology Advances. n. 27, p. 409-416, 2009.

TAKAGI, M.; KARSENKO; YOSHIDA, T. **Effect of salt concentration on intracellular accumulation of lipids and triacylglyceride in marine microalgae *Dunaliella* cells.** Journal of Bioscience and Bioengineering. v. 101, p. 223-226, 2006.

ABSTRACT: Microalgae are promising sources of triacylglycerols (TAGs), necessary for the biodiesel production, and also can be used as a source of high aggregated value products as proteins. A separation process that can be applied to extract the TAGs is the supercritical extraction using carbon dioxide (CO₂-SC) due to its high selectivity. Moreover, the extract and the residue are completely free of traces of toxic solvents, being efficient in the extraction of TAG. Therefore, the objective of this work is to analyze the technical feasibility of the extraction of the TAGs from *Desmodesmus sp.* using CO₂-SC in different operational conditions, and compare the results of efficiency with soxhlet extraction. The experiments were performed in triplicate under the operational conditions of 200 bar, at 40 and 60 °C, with 6.04 mL/ min of CO₂ flow. The TAG quantification was performed using the method of glycerol-3-phosphate oxidase-p-chlorophenol. The results indicated that it is feasible to extract TAGs from *Desmodesmus sp.* using CO₂-SC, showing the better efficiency at 40 °C.

KEYWORDS: Microalgae; supercritical fluid extraction; triacylglycerols; Biodiesel; Equilibrium.

CAPÍTULO XIII

CINÉTICA DA CLARIFICAÇÃO DA CALDA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO DE FLOTAÇÃO COM AR DISSOLVIDO (FAD)

Leandra Cristina Crema Cruz
Roger Darros Barbosa
Pedro Alexandre da Cruz
Lina María Grajales Agudelo

CINÉTICA DA CLARIFICAÇÃO DA CALDA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO DE FLOTAÇÃO COM AR DISSOLVIDO (FAD)

Leandra Cristina Crema Cruz

Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, Ciências Exatas e Biotecnológicas

Roger Darros Barbosa

Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, SP, Departamento de Engenharia e Ciência de Alimentos

Pedro Alexandre da Cruz

Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, Ciências Exatas e Biotecnológicas

Lina María Grajales Agudelo

Universidade Federal do Tocantins, Campus de Palmas, Engenharia de Alimentos

RESUMO: A flotação com ar dissolvido (FAD) constitui-se em um processo de separação de sólidos no meio líquido com base na diferença de densidade, usada nas refinarias brasileiras como auxiliar para clarificação da calda de açúcar. A cor e turbidez da calda de açúcar são atribuídas às impurezas, em grande parte, carregadas negativamente, que são precipitadas por surfactantes catiônicos. Os experimentos de FAD foram conduzidos com o saturador a 895 kPa, temperatura 40°C, 225 ppm do surfactante catiônico, agitação mecânica de 300s e separação das fases (clarificado e flotado) em 7200 e 9300 s. Os experimentos foram conduzidos em duas etapas, uma para determinação da velocidade máxima de separação das fases, e outra para avaliação dos parâmetros físico-químicos (cor, turbidez e cinzas) do clarificado. Os resultados mostraram um volume inicial lento de clarificação (*até 2100 s*) com *aumento* acentuado *após 3000 s*, atingindo a taxa máxima de clarificado em torno de 6300 s. A máxima remoção de cor (38,3%) e de turbidez (97,8%) foram obtidas aos 3000 e 7200 s, respectivamente. Independente do tempo de flotação o surfactante catiônico contribuiu para um pequeno aumento do teor de cinzas da calda clarificada (máximo 28,6 %).

PALAVRAS-CHAVE: Flotação com ar dissolvido; Cinética; Clarificação; Calda de Açúcar; Separação de fases.

1 INTRODUÇÃO

A flotação é um processo de separação de partículas sólidas em um meio líquido devido à diferença de densidade. Essas partículas flutuam até a superfície do líquido, por apresentarem densidades menores que a do meio. Na flotação com ar dissolvido (FAD) esta menor densidade é conseguida pela introdução de microbolhas de ar no meio líquido, que capturam e aprisionam as partículas sólidas presentes, promovendo a ascensão até a superfície do líquido e de onde são facilmente removidas.

A coagulação e a floculação das partículas coloidais poderiam ser espontâneas se não fossem por fatores que conferem estabilidade quando em suspensão, como por exemplo, a aceleração da gravidade, movimento *browniano* (difusão molecular), forças de *van der Waals* e repulsão eletrostática (DOHERTY, EDYE, 1999; HOLMBERG *et al.*, 2002). Na prática, as refinarias brasileiras modificam as propriedades superficiais dos coloides pelo uso de agentes clarificantes (coagulante, surfactante e ou floculante), os quais modificam as cargas superficiais das impurezas (não açúcares) provenientes do açúcar cristal utilizado como matéria prima. Entre os diversos agentes químicos aplicados para auxiliar na clarificação da calda de açúcar (açúcar cristal dissolvido em água), os surfactantes catiônicos, conhecidos como descolorantes, são vastamente aplicados com o propósito de precipitar os compostos que conferem cor à calda de açúcar.

Os surfactantes têm uma estrutura molecular que consiste na cauda (grupo hidrofóbico) e cabeça (grupo hidrofílico), e em quase todos os processos de flotação, o desenvolvimento seletivo de hidrofobicidade das partículas é conseguido por adsorção de surfactantes (CHOU, 2000; HOLMBERG *ET AL.*, 2002; REIN, 2013). Partículas com características hidrofílicas são encontradas na calda de açúcar, nas quais são modificadas pela adsorção do surfactante catiônico, tornando-as hidrofóbicas (PASHLEY, KARAMAN, 2004). Além disso, microbolhas de ar inseridas no processo apresentam carga líquida negativa, devido à adsorção de íons negativos e são facilmente anexadas às partículas hidrofílicas adsorvidas pelo surfactante catiônico (HOLMBERG *et al.*, 2002).

Estudos científicos sobre o processo de flotação, referente à área alimentícia são bastante escassos, e, diante deste cenário, torna-se evidente a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias e/ou aprimoramento dos métodos de clarificação e técnicas convencionais já existentes, para melhor entendimento, controle e aplicação da flotação. O objetivo deste estudo foi investigar o comportamento do sistema partícula-líquido-gás da FAD quanto à cinética e eficiência do processo para remoção de partículas coloidais presente na calda de açúcar.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido na planta-piloto e no Laboratório de Engenharia e Bioprocessos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de São José do Rio Preto, SP.

2.1 Materiais

2.1.1. Matéria prima

O açúcar utilizado como matéria prima para avaliação da clarificação pelo processo FAD foi caracterizado como sendo do tipo cristal, denominado pela própria indústria como matéria prima para a refinaria, com 99,7% de polarização. O açúcar foi produzido na safra de 2010, no mês de novembro pela Usina Guarani (Unidade Cruz Alta), localizada no município de Olímpia, estado de São Paulo.

2.1.2. Agente Clarificante

Como agente clarificante foi utilizado o surfactante catiônico Flonex 7080 SI (SNF Floerger, Skills Química). Trata-se de um surfactante coagulante catiônico em solução, baixo peso molecular, alta densidade de carga catiônica, tendo a poliamina como substância ativa. Não é um produto tóxico à saúde, não é agressivo ao meio ambiente (SKILLS QUÍMICA, 2016).

2.1.3. Flotador de bancada

Para realização dos experimentos, foi utilizado um flotador (saturador de ar) de bancada construído em aço inoxidável, composto por um cilindro vertical de 3" de diâmetro e 0,45 m de altura, com volume total de 2 litros, e capacidade de 1 L para tratamento de líquido por batelada (Figura 1). A esse vaso está acoplado uma tampa com um tubo vertical de aço inoxidável de ½" de diâmetro para permitir a injeção do ar comprimido no seu interior. A tampa do flotador tem fechamento hermético, possuindo um manômetro para medição da pressão e válvula para conexão de ar e posterior retirada do líquido após pressurização e agitação. A motorização (0,5 hp) e um sistema de polias promove agitação translacional, proporcionando cerca de 100 rpm no eixo do vaso flotador (Figura 1a) (CREMA, 2012).

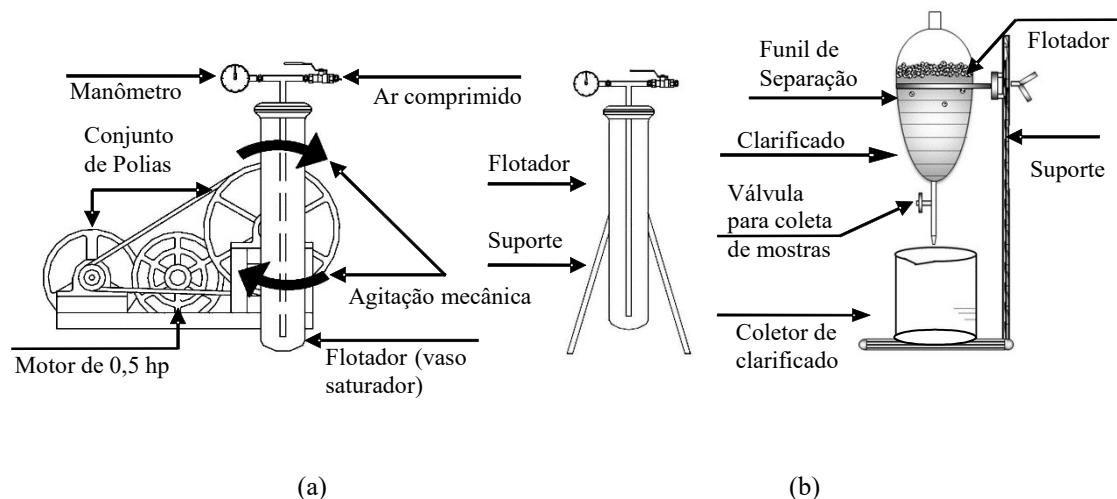


Figura 1 – Esquema do sistema de flotação: (a) saturador de ar acoplado ao agitador mecânico, com seta indicativa de movimento; (b) flotação acoplado ao conjunto de separação de fases.

2.1.4 Funil de separação

Para a separação das fases nos ensaios de FAD, foram utilizados funis de separação, em vidro Pyrex®, com capacidade de 1 L, providos de válvula na parte inferior (Figura 1b). Nos experimentos para a avaliação da clarificação, foi utilizado um funil de separação tipo pêra e nos experimentos para a determinação da cinética de flotação foi utilizado um funil de separação graduado, com divisões volumétricas de 1 mL ($1 \times 10^{-6} \text{m}^3$).

2.2 Métodos Experimentais

2.2.1 Preparo da Calda de Açúcar e do Surfactante Catiônico

Para o preparo da calda a 66°Brix, o açúcar cristal foi dissolvido em água deionizada, aquecido em banho termostatizado (Modelo MA-184, Marconi, Piracicaba, SP) à $40 \pm 2^\circ\text{C}$ e sob agitação mecânica (Modelo 722, Fisatom, São Paulo, SP) até a completa dissolução do açúcar. O teor de sólidos solúveis foi aferido por meio de refratômetro digital portátil (Modelo PAL-3, Atago, Ribeirão Preto, SP). A calda não tratada apresentou 428 UI (Unidades ICUMSA - *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*), 5 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) de turbidez e 0,00713 % m/m de cinzas condutimétricas.

Para permitir pequenas dosagens da ordem de ppm (partes por milhão) foi preparada uma solução com baixa concentração (1,0% m/m).

2.2.2. Processo FAD

Para proceder o estudo cinético da clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD, foi utilizado a dosagem de 225 ppm do surfactante catiônico. A temperatura de operação foi mantida constante em $40 \pm 2^\circ\text{C}$, com o emprego de um banho ultratermostatizado (MA-184, Marconi, Piracicaba, SP) até o momento da transferência da calda tratada ao flotador. Após a adição do surfactante catiônico, a calda foi homogeneizada por meio de um bastão de vidro, transferida ao flotador, fechado hermeticamente, e pressurizado até 895 kPa. Após atingir a pressão desejada, o flotador foi acoplado ao agitador mecânico, por 300 s, favorecendo a turbulência, homogeneização da mistura bifásica e consequente saturação com ar (Figura 1a). Em seguida, com o flotador colocado no suporte, a válvula foi aberta lentamente para depressurização e transferência da mistura bifásica (calda + microbolhas de ar) para o funil de separação, dando início ao processo de separação de fases pela FAD (Figura 1b). O processo FAD foi conduzido com pressão de 895 kPa e agitação mecânica do flotador de 300 s, determinados em trabalho anterior (CREMA, 2012; Crema, Darros-Barbosa, 2011). A dosagem de 225 ppm do surfactante catiônico e a temperatura de 40°C também foram determinadas em trabalho anterior, no qual proporcionaram caldas mais clarificadas com baixo índice de cor ICUMSA (CREMA, 2012).

2.2.3. Métodos Analíticos

A metodologia analítica empregada para a avaliação da clarificação por FAD foi proposta pelo Centro de Tecnologia Copersucar (C.T.C.), baseada nos métodos recomendados pela ICUMSA, e também utilizada pelas indústrias sucroenergéticas brasileiras (Copersucar, 2009, 2011). Para o teor de cinzas condutimétricas, foi utilizado o método CTC-LA-MT1-006, versão 02/2009, por meio de condutivímetro digital portátil (C702, Analion, Ribeirão Preto, SP), com o resultado expresso em % m/m. A cor ICUMSA foi determinada pelo método CTC-LA-MT1-007, versão 05/2011, empregando espectrofotômetro digital (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP), com o resultado expresso em unidades de ICUMSA (UI). Para as análises de turbidez foi empregado o método CTC-LA-MT1-014, versão 05/2011, por meio de turbidímetro digital portátil (Q279P, Quimis, Diadema, SP), com o resultado expresso em unidades nefelométricas de turbidez (NTU) (COPERSUCAR, 2009, 2011).

2.2.4 Cinética da FAD

Os experimentos para determinação da cinética da FAD foram realizados sob condições de batelada, conduzidos em duas etapas distintas e com objetivos diferentes. Na primeira etapa foi determinado a velocidade máxima de separação das fases formadas (clarificado e flotado) após a depressurização e transferência

da calda de açúcar ao funil de separação. Nesta etapa, foram realizados ensaios para o monitoramento da flotação pela determinação da fração volumétrica do clarificado, registrando o volume formado a cada 300 s, até o tempo de 9300 s para a determinação do volume de clarificado, utilizando a Equação 1. A taxa de variação do volume de clarificado com o tempo (taxa de clarificado) foi determinada pelo cálculo da derivada primeira (dV_{clarif} / dt), a partir de um modelo ajustado à uma equação polinomial aos dados experimentais.

$$V (\%) = \left(\frac{V_{clarif}}{V_{total}} \right) 100 \quad (1)$$

onde $V (\%)$ é o percentual do volume de clarificado em relação ao total; V_{clarif} é o volume de clarificado (m^3); V_{total} é o volume total adicionado ao flotador (m^3).

O volume de cada fase, clarificado e flotado, foi medido por leitura direta (m^3) no funil de separação graduado ao longo do período de tempo total para separação das fases (9300 s). O volume total adicionado ao flotador é constituído pelo volume da calda de açúcar ($0,001 m^3$), acrescido do volume de solução de surfactante catiônico ($22,5 \times 10^{-6} m^3$).

Na segunda etapa para determinação da cinética da FAD, a velocidade da clarificação da calda foi avaliada pelos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez) em função do tempo após a despressurização e transferência da calda de açúcar ao funil de separação. Nesta etapa, foram realizados ensaios FAD, com a coleta de alíquotas de 200 mL ($2,0 \times 10^{-4} m^3$) da calda clarificada, a cada 600 s, para possibilitar a avaliação dos parâmetros físico-químicos. Como o flotador possui capacidade de tratamento para 1000 mL ($1,0 \times 10^{-3} m^3$) de líquido por batelada, os ensaios foram divididos em quatro experimentos idênticos (Tabela 1) para determinar a velocidade da clarificação ao longo do período de tempo para separação das fases de 7200 s, determinado na etapa anterior, a partir do qual se observou início da sedimentação de partículas maiores flotadas. Todos os ensaios foram realizados em triplicada e os resultados expressos como médias aritméticas dos valores originais.

Tabela 1 – Planejamento experimental para a coleta de alíquotas da calda clarificada.

Ensaio	1°	2°	3°	4°
Calda não tratada	0	0	0	0
	600	1200	1800	2400
Tempo de flotação (s)	3000	3600	4200	4800
	5400	6000	6600	7200

A cinética de clarificação do processo FAD foi determinada em termos da eficiência de flotação (Equação 2), calculada com base nos parâmetros físico-

químicos medidos na calda clarificada em função do tempo de flotação, relacionando com os valores dos mesmos parâmetros da calda não tratada.

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{C_{t=t}}{C_{t=0}} \right) 100 \quad (2)$$

onde ε é a eficiência da flotação, com relação ao parâmetro físico-químico analisado, expressa em (%); $C_{t=0}$ é a concentração inicial do parâmetro físico-químico da calda não tratada no tempo $t = 0$, calculado para cor ICUMSA (UI), turbidez (NTU) e cinzas condutimétricas (% m/m); $C_{t=t}$ é a concentração do parâmetro físico-químico da calda clarificada no tempo t .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da primeira etapa experimental estão apresentados na Figura 2, onde observa-se um menor volume de clarificado no início do processo de flotação (até 2100 s) com o aumento mais pronunciado após os 3000 s de flotação (Figura 2a). Na Figura 2b, observa-se um máximo na taxa de clarificado em torno de 6300 s, seguido de decréscimo. Esta taxa máxima de clarificado pode ser explicada pela perda das microbolhas presentes na calda para a atmosfera, tornando as partículas flotadas mais densas e conseqüentemente a ocorrência da sedimentação dessas partículas.

Os parâmetros físico-químicos de cor, turbidez e cinzas da calda de açúcar em função do tempo de flotação determinados na segunda etapa experimental estão apresentados na Figura 3, onde observa-se que a máxima redução de cor (Figura 3a) da calda clarificada por FAD auxiliada pelo surfactante catiônico foi obtida nos tempos de 3000 s (38,0%) e 6000 s (37,1%).

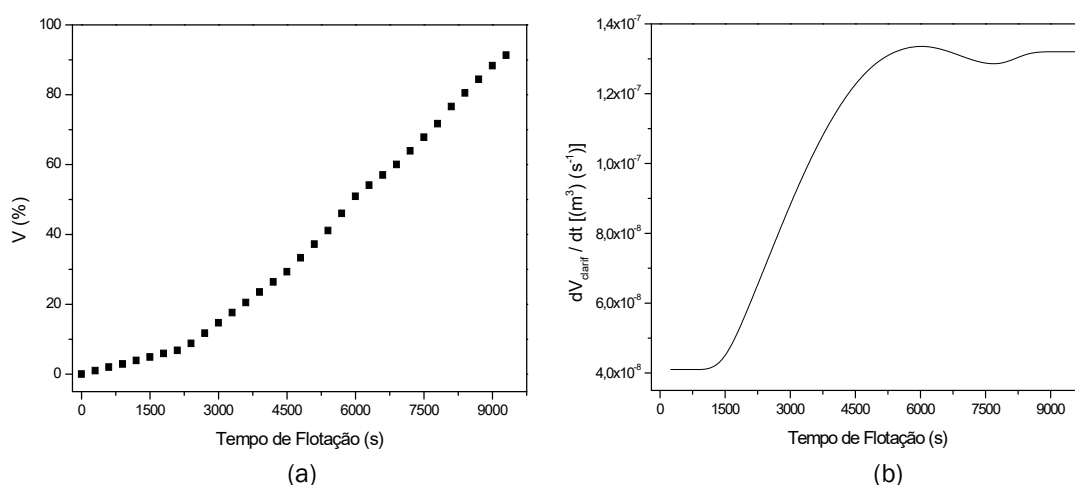


Figura 2 – (a) Volume do clarificado em função do tempo do processo FAD; (b) taxa de clarificado em função do tempo do processo FAD.

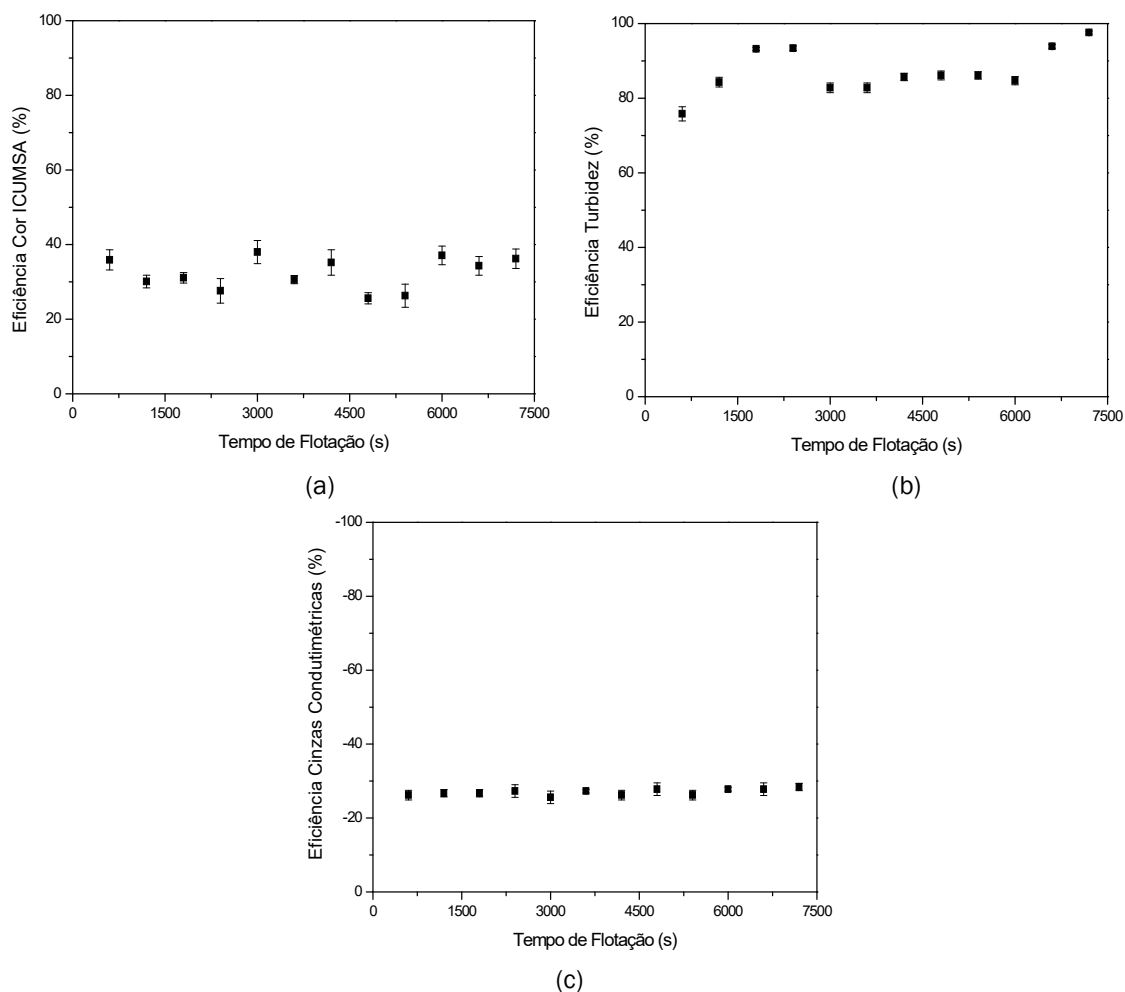


Figura 3 – Eficiência para (a) cor ICUMSA, (b) turbidez e (c) cinzas condutimétricas da calda clarificada em função do tempo de flotação.

Para a turbidez (Figura 3b) as máximas remoções (> 93%) ocorreram no início (1800 s e 2400 s) e no final do processo (6600 e 7200 s). Independente do tempo de flotação pode-se observar pela Figura 3c que o surfactante catiônico contribuiu para um pequeno aumento no teor de cinzas condutimétricas da calda clarificada, quando comparado com a calda não tratada, não sendo totalmente removido pelo processo FAD. Segundo Rein (2013), um método eficaz para a remoção de cinzas constitui-se no uso de resina de troca iônica, por vezes empregada por refinarias brasileiras em etapas subsequentes à clarificação da calda de açúcar.

A taxa máxima para a flotação de partículas por FAD auxiliada pelo surfactante catiônico determinada na primeira etapa experimental foi de $1,34 \times 10^{-7} \text{ (m)}^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ aos 6300 s, após a qual as partículas maiores dão início à sedimentação. Além disso, o processo FAD auxiliado pelo surfactante catiônico proporcionou remoção de compostos responsáveis pela coloração e turbidez da calda principalmente no período inicial do processo de flotação, e no decorrer do processo parte dos sólidos flotados foram sedimentando ou redispersos na calda clarificada promovendo pequenas variações nos parâmetros físico-químicos de cor, turbidez e cinzas. Esta ocorrência, provavelmente foi devido ao decréscimo da temperatura no decorrer do

tempo de experimentação, pois não foi possível manter a temperatura constante (40°C) no funil de separação.

4 CONCLUSÃO

Os ensaios para a determinação da cinética da FAD permitiu avaliar o desempenho do processo de clarificação por FAD auxiliada por um surfactante catiônico em função do tempo. Os resultados mostraram um volume inicial de clarificado lenta até 2100 s e mais acentuada entre após os 3000 s de flotação, atingindo um máximo em torno de 6300 s na taxa de clarificado, que a partir deste tempo, partículas flotadas podem sedimentar ou redispersar no meio líquido contribuindo para o aumento dos parâmetros físico-químicos (cor, turbidez e cinzas) da calda clarificada. A determinação deste tempo máximo para a flotação foi primordial para o controle do processo FAD, garantindo a máxima eficiência de remoção para os parâmetros físico-químicos. A máxima redução de cor da calda de açúcar foi no início do processo (3000 s com 38,3 % de eficiência), quando comprada com a calda não tratada. Para a turbidez, a máxima remoção foi obtida no início (2400 s com 93,4 %) e no final do processo (6600 s com 93,8 % e 7200 s com 97,8 %). Para as cinzas condutimétricas, o surfactante catiônico contribuiu para um pequeno aumento (máximo 28,6 %) no teor de cinzas na calda clarificada, independente do tempo de flotação.

REFERÊNCIAS

CHOU, C. C. **Handbook of Sugar Refining**: A manual for the design and operations of sugar refining facilities. New York: J. Wiley, 2000. 756 p.

COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPERSUCAR). **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos**. 2. ed. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, 2009. n. p.

COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPERSUCAR). **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos**. 5. ed. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, 2011. n. p.

CREMA, L. C. **Clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado**. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos)-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

CREMA, L. C.; DARROS-BARBOSA, R. Pressure and mechanical agitation influence on air absorption in the flotation process for the sugar cane syrup clarification. In:

CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA DE ALIMENTOS (CIBIA), 8, 2011, Lima, Peru. *Anais...* Lima, Peru, 2011. 6 p.

DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiros” – ESALQ, 1977. v. 1.

DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.*, Mackay, n. 21, p. 381–388, 1999.

HOLMBERG, K. *et al.* **Handbook of Applied Colloid & Surface Chemistry**. New York: J. Wiley, 2002. v. 1.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. Australia: J. Wiley, 2004. 188 p.

REIN, P. **Engenharia do Açúcar de Cana**. Tradução César Miranda e Ericson Marino. Berlim: Bartens, 2013. 872 p.

SKILLS QUÍMICA. **Linha FLOERGER**. SNF FLOERGER, 1998. 8 p. Disponível em: <<http://www.skillsquimica.com.br>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

ABSTRACT: Dissolved air flotation (FAD) is a process of separation of solids from the liquid medium based on density differences, generally used in Brazilian refineries in the sugar syrup clarification process. The color and turbidity of the sugar syrup are attributed to the largely negatively charged impurities which are precipitated by cationic surfactants. The FAD experiments were conducted with saturator at 895 kPa, temperature 40 °C, 225 ppm of cationic surfactant, mechanical agitation and phase separation (clarified and floated) at 7200 and 9300 s. The experiments were conducted in two stages, one for the determination of the maximum rate of phase separation, and another for the evaluation of the physicochemical parameters (color, turbidity and conductivity ashes) of the clarified liquid. The results showed a slow initial volume of clarification (up to 2100 s) with sharp increase after 3000 s, reaching the maximum clarification rate around 6300 s. The maximum color removal (38.3%) and turbidity (97.8%) were obtained at 3000 and 7200 s, respectively. Regardless of the flotation time, the cationic surfactant contributed to a small increase in the ash content of the clarified solution (maximum 28.6%).

KEYWORDS: Air dissolved flotation; Kinetics; Clarification; Sugar cane syrup; Phase separations.

CAPÍTULO XIV

ROTAS REACIONAIS E ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE OXIDESIDRATAÇÃO DO GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO

Heitor Otacílio Nogueira Altino
Sarah Arvelos

ROTAS REACIONAIS E ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE OXIDESIDRATAÇÃO DO GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO

Heitor Otacílio Nogueira Altino

Centro Universitário de Patos de Minas, Departamento de Engenharia Química
Patos de Minas – Minas Gerais

Sarah Arvelos

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia – Minas Gerais

RESUMO: A oxidesidratação do glicerol é um processo potencial para produzir ácido acrílico, o qual apresenta grande aplicabilidade comercial. Embora o seu uso industrial seja proeminente, as rotas reacionais empregadas têm obtido pouco rendimento do produto desejado. Portanto, realizar um estudo termodinâmico do presente processo é interessante para determinar as condições operacionais mais favoráveis. No presente trabalho, cálculos de equilíbrio químico foram realizados minimizando a energia de Gibbs total utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, e foram analisados diferentes valores de temperatura, pressão e razões molares de água, oxigênio e glicerol. Considerou-se dez espécies químicas conforme as possíveis reações, e os resultados obtidos foram avaliados frente a resultados experimentais descritos na literatura, havendo boa correlação. Obteve-se um maior esclarecimento da rota reacional, evidenciando-se diferentes produtos dependendo da condição avaliada.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol; Oxidesidratação; Ácido acrílico.

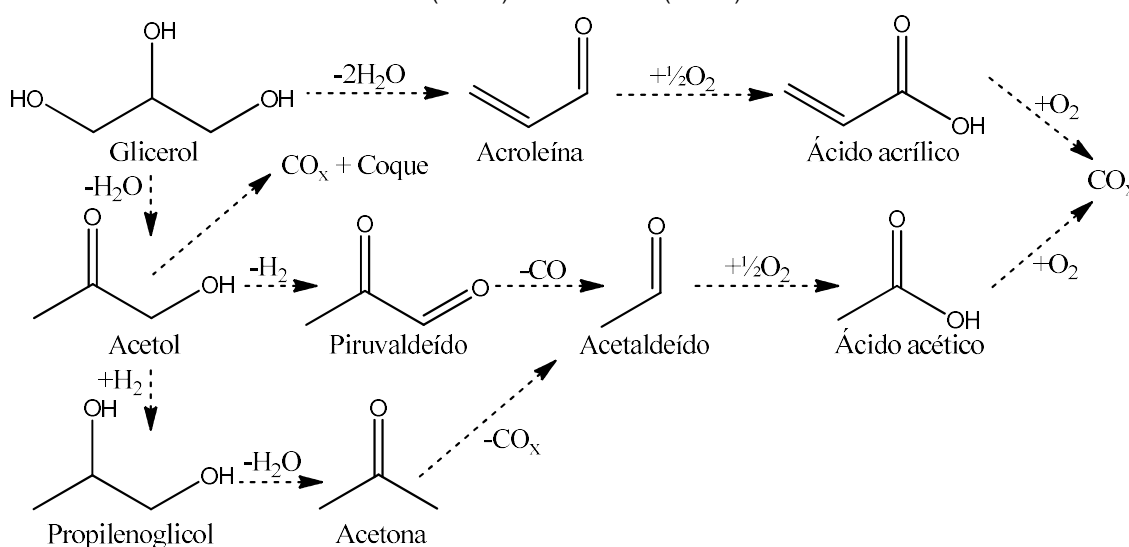
1. INTRODUÇÃO

Devido à instabilidade do preço dos combustíveis fósseis, que constituem a matriz energética atual e também devido à crescente demanda energética nos setores produtivos e de transporte, é possível perceber nas áreas de Pesquisa e Desenvolvimento uma crescente busca por fontes baratas e renováveis de energia (Meher *et al.*, 2013). O biodiesel se apresenta como uma alternativa eficaz para substituição destes primeiros, pois pode ser produzido com base em fontes renováveis, além de diminuir a emissão de poluentes e ter um custo relativamente baixo (Zhang *et al.*, 2003). Sua produção baseia-se na reação de transesterificação de óleos, catalisada pelo metanol. Nessa reação, 10% dos produtos é composto por glicerol impuro, com baixo valor agregado e sem destino definido (Katryniok *et al.*, 2013).

Em virtude da alta geração de glicerol como sub-produto crescente da indústria do biodiesel, vários estudos vêm sendo reportados na busca por transformar o glicerol em um produto de alto valor agregado. Destacando-se a reação de desidratação do glicerol em acroleína, por meio de catalisador ácido, seguida da oxidação a ácido acrílico utilizando um catalisador com propriedades oxidativas

(Figura 1) (Witsuthammakul; Sooknoi, 2012). Segundo Liu et al. (2015) e Witsuthammakul e Sooknoi (2012), além do catalisador utilizado, tais reações são altamente dependentes das condições de temperatura e alimentação, de maneira que esses primeiros autores afirmam que o glicerol também pode ser desidratado a acetol, posteriormente gerando óxidos de carbono, coque, piruvaldeído, propilenoglicol, acetona, acetaldeído e ácido acético. Shen et al. (2014) ainda ressaltam que tanto o ácido acrílico quanto o ácido acético podem ser oxidados a óxidos de carbono. Frente a complexidade das rotas reacionais possíveis, a análise termodinâmica pode ajudar a estimar o efeito de tais variáveis, de modo a maximizar a produção de ácido acrílico e evitar a formação de compostos indesejados.

Figura 1 – Reações envolvidas na oxidesidratação do glicerol em ácido acrílico de acordo com Liu et al. (2015) e Shen et al. (2014).



Com base no exposto e na falta de literatura abrangente sobre o assunto, o presente trabalho teve o objetivo de realizar uma estimativa teórica das conversões de equilíbrio da oxidesidratação do glicerol em fase gasosa, levando-se em consideração as principais reações descritas na literatura e empregando-se o método dos multiplicadores de Lagrange para minimização da energia de Gibbs. Buscou-se ainda determinar as melhores condições operacionais, variando: temperatura, pressão e alimentação.

2.METODOLOGIA

2.1.Formulação do Problema Termodinâmico

O equilíbrio termodinâmico de um sistema fechado, monofásico, gasoso e com pressão (P) e temperatura (T) constantes, é alcançado quando a energia de Gibbs total (G^t) atinge o seu valor mínimo, sendo que tal valor depende do número de mols das espécies envolvidas. Assim, o objetivo se concentra em achar o conjunto

de números de mols que minimize G^t de acordo com as restrições impostas pelo balanço de massa. Para tal propósito, pode-se utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange, o qual apesar de não considerar a conservação do número de mols de cada espécie i (n_i) em um sistema fechado, assume que o número total de átomos de cada elemento k (A_k) é constante. Desta maneira, sabendo que a_{ik} é o número de átomos do k -ésimo elemento de cada molécula da espécie i , pode-se escrever o balanço de massa de cada elemento k conforme a Equação 1 (Smith; Ness; Abbott, 2007).

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (1)$$

Se introduzirmos multiplicadores de Lagrange (λ_k) por meio da multiplicação do λ_k de cada elemento pelo seu balanço, somarmos as equações para todo k e adicionarmos G^t a esse somatório, obteremos uma nova função (F). Como o valor mínimo de F é alcançado quando todas as derivadas parciais são iguais a zero, podemos derivar a nova função de F obtendo a Equação 2.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

Sabendo que o primeiro termo da segunda parte da Equação 2 é a definição de potencial químico (μ_i), e que se a energia Gibbs padrão da espécie i (G_i°) for arbitrada como zero, G_i° se torna a variação da energia de Gibbs padrão de formação da espécie i (ΔG_{fi}°), podemos rescrever a Equação 2 em termos do coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$), da fração molar (y_i), da pressão analisada (P) e da pressão em estado padrão ($P^\circ = f_i^\circ$), resultando na Equação 3.

$$\Delta G_{f,i}^\circ + RT \ln \left(\frac{y_i \hat{\phi}_i P}{f_i^\circ} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

Com base nessa problemática, utilizou-se o software Maple® 15 para o desenvolvimento de um algoritmo que contemplasse tais equações para um conjunto de espécies químicas pré-definidas.

2.2 Escolha das Espécies e Condições Operacionais

O método dos multiplicadores de Lagrange exige a escolha de um conjunto de reações Linearmente Independentes (LI) que descrevam a composição do produto formado de cada sistema. Desta forma, buscou-se determinar um conjunto de espécies que fossem frequentemente relatadas na literatura, pudessem ser relacionadas por meio de reações LI e explicassem os mecanismos propostos por Liu *et al.* (2015) e Shen *et al.* (2014). Inicialmente, abordou-se todas as espécies apresentadas na Figura 1, contudo observou-se um afastamento dos efeitos

relatados por esses autores. Assim, foram desconsiderados: acetol, piruvaldeído, propileno glicol e acetona. A literatura corrobora com essa decisão, uma vez que a termodinâmica prevê apenas o estado de menor energia de um sistema, ou seja, moléculas com estado de energia intermediário não podem ser previstas (Rezende *et al.*, 2015).

A partir do novo sistema, observou-se que ao se considerar o coque, obtinha-se maiores inconsistências entre os dados literários e os preditos para equilíbrio termodinâmico. Assim, devido a pequena quantidade do mesmo que é relatada experimentalmente, optou-se por desconsiderá-lo. Outra espécie desconsiderada foi o hidrogênio, tendo em vista que o mesmo é consumido na mesma proporção que é produzido nas rotas da Figura 1, o que também é embasado pela baixa taxa de relatos literários. Dessa forma, obteve-se o conjunto final de espécies, constituído por: glicerol, acroleína, ácido acrílico, ácido acético, acetaldeído, oxigênio, hélio, água, monóxido e dióxido de carbono.

Para os cálculos necessários, os dados termodinâmicos das espécies puras utilizados foram consultados em Reid *et al.* (1987) e Poling *et al.* (2001). Sendo que o desvio da idealidade da fase gasosa foi estimado pela equação de estado de Peng e Robinson (1976). A otimização das condições operacionais foi realizada variando-se: temperatura de 277 a 550 °C, pressão de 1 a 33 bar, razão glicerol/H₂O de 5 a 100% (mol/mol) e O₂/He de 5 a 50% (mol/mol), fixando-se a melhor condição de cada variação. Calculou-se a conversão (X_i) e a seletividade (S_i) por meio das Equações 4 e 5.

$$X_i(\%) = \left(\frac{n_{Gl}^{entrada} - n_{Gl}^{saída}}{n_{Gl}^{entrada}} \right) 100 \quad (4)$$

$$S_i(\%) = \left(\frac{n_i}{n_{Gl}^{entrada} - n_{Gl}^{saída}} \right) \frac{Z_i}{Z_{Gl}} 100 \quad (5)$$

Onde, $n_{Gl}^{entrada}$ e $n_{Gl}^{saída}$ são os números de mols de entrada e saída de glicerol, n_i o número de mols do produto i , $Z_{Gl} = 3$, Z_i número de átomos de carbono no produto i .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação do Código Computacional

Buscou-se validar o algoritmo por meio dos dados experimentais obtidos por Chierigato *et al.* (2012), para a oxidesidratação do glicerol em fase gasosa por meio do catalisador WV, à pressão atmosférica e alimentação: 2 mol% glicerol, 4 mol% oxigênio, 40 mol% água, 54 mol% He, os resultados são apresentados na Tabela 1 e comparados por meio do Erro Relativo (ER).

Tabela 1 – Validação do código computacional utilizando os dados de Chierogato *et al.* (2012).

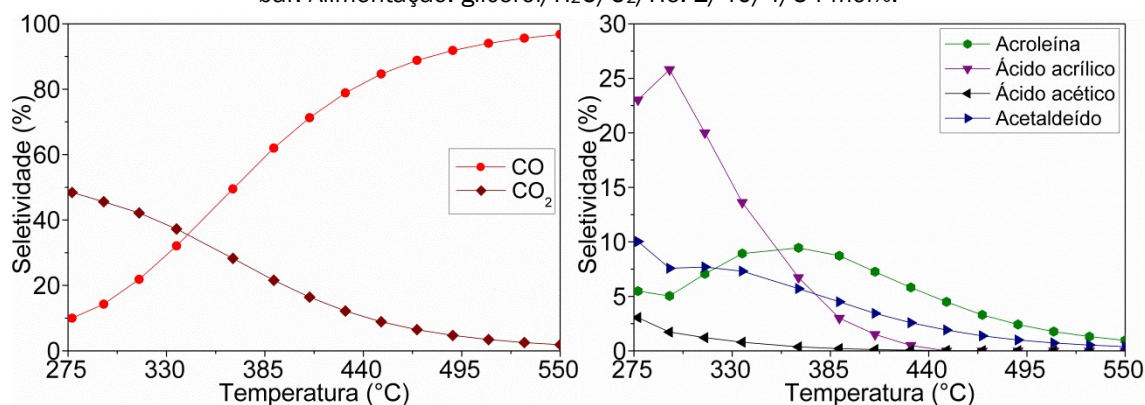
Temperatura (°C)			277,000	295,000	315,000	336,000	367,000
X_i (%)	Glicerol	Teórico	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
		Literatura	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
		ER (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S_i (%)	Acroleína	Teórico	5,490	5,027	7,065	8,922	9,442
		Literatura	10,000	9,832	10,588	6,555	6,134
		ER (%)	45,100	48,871	33,274	36,110	53,929
S_i (%)	Ácido acrílico	Teórico	23,000	25,817	19,997	13,623	6,729
		Literatura	23,025	25,798	20,000	13,613	6,723
		ER (%)	0,109	0,074	0,015	0,073	0,089
S_i (%)	Ácido acético	Teórico	3,054	1,723	1,207	0,792	0,369
		Literatura	4,706	4,286	3,866	3,613	2,185
		ER (%)	35,104	59,799	68,779	78,079	83,112

Na Tabela 1 é possível perceber que o modelo proposto apresenta boa capacidade de predição da quantidade de ácido acrílico no equilíbrio. Sendo, portanto, uma ferramenta útil para determinação teórica deste composto na faixa de temperatura estudada. Quanto ao ácido acético e à acroleína, o ER obtido apresentou maiores módulos. Contudo, deve-se observar, que não há garantia de que o equilíbrio tenha de fato sido atingido no trabalho de Chierogato *et al.* (2012). O que existe é uma suposição de que o mesmo representa bem a ordem de grandeza das frações molares das espécies químicas, dado o tempo relativamente longo de reação. Se observarmos os dados referentes ao ácido acético e à acroleína, a ordem de grandeza da seletividade não foi extrapolada, validando a modelagem. Nota-se ainda que o aumento da temperatura provocou os mesmos efeitos observados por esses autores, exceto para a acroleína. Com base nos dados termodinâmicos das espécies puras descritos por Reid *et al.* (1987), é possível prever que a desidratação do glicerol em acroleína é endotérmica ($\Delta H^\circ_{298\text{ K}} = 30,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$), sendo favorecida pelo aumento da temperatura. Todavia, isso não foi observado por Chierogato *et al.* (2012), diferindo-se do presente trabalho onde tal observação foi verdadeira.

3.2.Otimização das Condições Reacionais

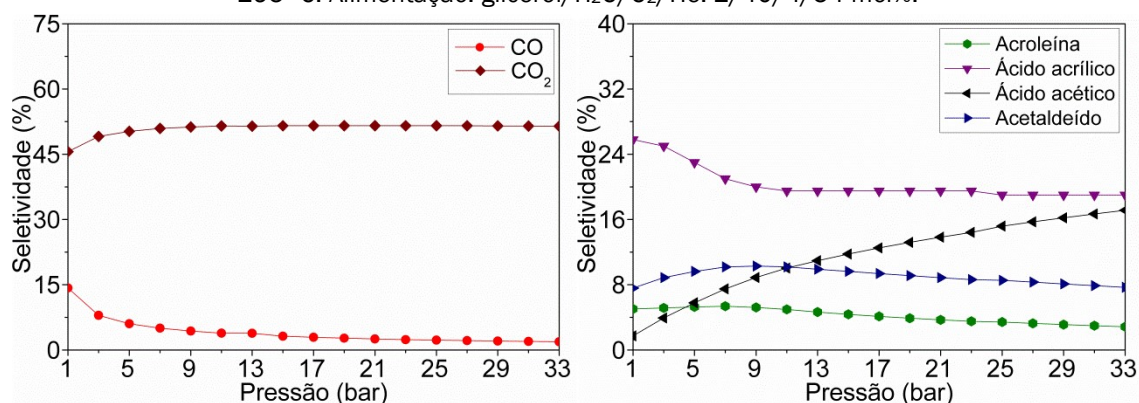
Transpondo a região experimental do trabalho analisado, simulações foram feitas de forma a extrapolar a temperatura de 360 °C até 560 °C, como apresentado na Figura 2. Obteve-se uma máxima seletividade de ácido acrílico de 25,8% a 295 °C, sendo que posteriores aumentos resultaram na queda da seletividade desse ácido, juntamente com: acroleína, ácido acético, acetaldeído e CO₂, contraponto a um aumento na seletividade de CO. Tal fato corrobora com a observação de Chierogato *et al.* (2012) de que o aumento da temperatura favorece a quebra das moléculas intermediárias e a oxidação à CO. Vale ressaltar que em todos os casos analisados nesse trabalho a conversão de glicerol foi de 100%.

Figura 2 – Efeito da variação da temperatura na reação de oxidesidratação do glicerol. Pressão: 1 bar. Alimentação: glicerol/H₂O/O₂/He: 2/40/4/54 mol%.



Com base na melhor temperatura obtida (295 °C), buscou-se variar a pressão e a alimentação do sistema, fixando-se essa temperatura. Na Figura 3 são apresentados os efeitos de variação de pressão do sistema, onde se pode constatar a pouca influência dessa variável nas seletividades de CO, CO₂, acetaldeído e acroleína.

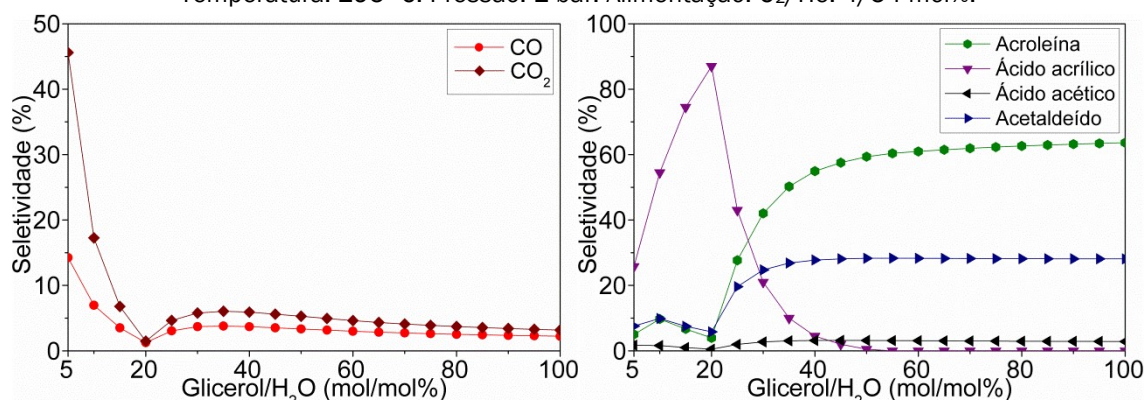
Figura 3 – Efeito da variação da pressão na reação de oxidesidratação do glicerol. Temperatura: 295 °C. Alimentação: glicerol/H₂O/O₂/He: 2/40/4/54 mol%.



Destacando-se apenas uma diminuta queda das seletividade de ácido acrílico (~5%) com um aumento na seletividade de ácido acético. A baixa influência da pressão já era esperada, tendo em vista a pequena variação do número de mols de reagentes para produtos nas reações abordadas. Este resultado permanece como um indicativo, devido a carência de trabalhos envolvendo a oxidesidratação do glicerol em leitos pressurizados. Nos testes posteriores fixou-se a pressão de 1 bar.

A Figura 4 apresenta a influência da razão glicerol/H₂O% (mol/mol) na alimentação do sistema. Sendo possível notar um aumento inicial da seletividade de ácido acrílico, atingindo um máximo de 87% em 20% (mol/mol). Nesse ponto, destaca-se o mínimo valor de ácido acético, acetaldeído, acroleína, CO e CO₂, com queda acentuada desses dois últimos para formação de ácido acrílico.

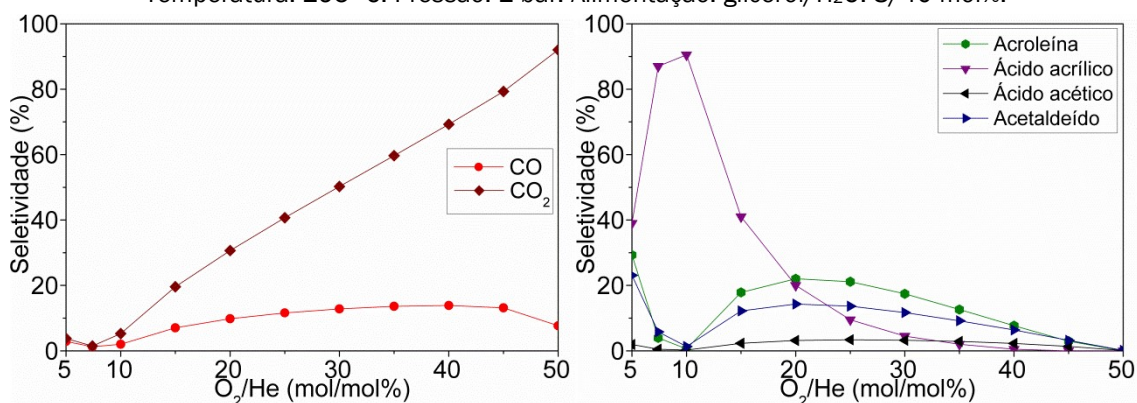
Figura 4 – Efeito da variação de glicerol/H₂O% (mol/mol) na reação de oxidesidratação do glicerol. Temperatura: 295 °C. Pressão: 1 bar. Alimentação: O₂/He: 4/54 mol%.



Novos aumentos da razão glicerol/H₂O diminuiram a seletividade de ácido acrílico, principalmente para formação de acroleína e acetaldeído, o que pode ser atribuído ao favorecimento dos produtos de desidratação por excesso de glicerol, como analogamente evidenciado por Feng *et al.* (2015) para a acroleína, contudo a quantidade de O₂ foi insuficiente para a oxidação desses produtos. Esta observação mostra que a análise termodinâmica pode ajudar na seleção das quantidades de H₂O e O₂ ótimas para produção do ácido acrílico em trabalhos experimentais, pois os produtos da desidratação são utilizados na oxidação. No caso deste trabalho, fixou-se a razão glicerol/H₂O em 20% (mol/mol).

Por meio da Figura 5 é possível evidenciar o efeito da variação de O₂/He na oxidesidratação do glicerol. Onde pode-se verificar o aumento da seletividade de ácido acrílico até 90% em 10% (mol/mol) O₂/He, acompanhado da diminuição na seletividade de acroleína e aumento de CO e CO₂, de modo semelhante aos efeitos da utilização de O₂ relatados por Deleplanque *et al.* (2010). Posteriores aumentos causaram uma diminuição nas seletividades ácido acrílico, ácido acético, acetaldeído e acroleína, em contrapartida a um aumento nas seletividades de óxidos de carbono. Tais observações indicam que existe um ponto de ótimo para a razão de O₂/H₂ que garante a limitação da formação de intermediários indesejados, aumentando a seletividade de ácido acrílico. O excesso de O₂ promove oxidação total, tanto do ácido acrílico quanto dos outros intermediários, como sugerido pelos mecanismos da Figura 1.

Figura 5 – Efeito da variação de O₂/He% (mol/mol) na reação de oxidesidratação do glicerol. Temperatura: 295 °C. Pressão: 1 bar. Alimentação: glicerol/H₂O: 8/40 mol%.



4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi realizada a análise termodinâmica da reação de oxidesidratação do glicerol, visando a maximização de ácido acrílico. Para tal propósito, lançou-se mão do método dos multiplicadores de Lagrange para minimização da energia de Gibbs do sistema. Foi construído um algoritmo o qual foi validado utilizando os dados experimentais obtidos por Chiericato *et al.* (2012). A predição do equilíbrio termodinâmico realizado mostrou que à pressão de 1 bar, utilizando-se uma alimentação de glicerol/H₂O/O₂/He: 2/40/4/54, o aumento da temperatura favorece a seletividade de ácido acrílico até 295 °C, porém novos aumentos promovem a formação de CO. Ao se verificar o efeito do aumento da pressão sobre o sistema, notou-se pouca influência. A variação na razão de alimentação glicerol/H₂O gerou um aumento na seletividade de ácido acrílico até o limite de 20% (mol/mol), a partir do qual houve um favorecimento na seletividade dos produtos de desidratação. A razão O₂/He apresentou-se influente no sistema, de modo que seu aumento limitou a formação de compostos indesejados, porém o excesso acarretou a oxidação total do ácido acrílico a óxidos de carbono.

REFERÊNCIAS

CHIEREGATO, A.; BASILE, F.; CONCEPCIÓN, P.; GUIDETTI, S.; LIOSI, G.; SORIANO, M. D.; TREVISANUT, C.; CAVANI, F.; LÓPEZ NIETO, J. M. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. **Catal. Today**, v. 197, p. 58-65, 2012.

DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J.-L.; DEVAUX, J.-F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catal. Today**, v. 157, p. 351-358, 2010.

FENG, X.; YAO, Y.; SU, Q.; ZHAO, L.; JIANG, W.; JI, W.; AU, C. Vanadium pyrophosphate

oxides: the role of preparation chemistry in determining renewable acrolein production from glycerol dehydration. **Appl. Catal., B**, v. 164, p. 31-39, 2015.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catal.**, v. 3, p. 1819-1834, 2013.

LIU, L.; DU, Y.; ZHONG, Z.; BORGNA, A. Bifunctional $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: catalyst structural evolution and reaction pathways. **Appl. Catal., B**, p. 1-12, 2015.

MEHER, L. C.; CHURAMANI, C. P.; ARIF, M.; AHMED, Z.; NAIK, S. N. *Jatropha curcas* as a renewable source for bio-fuels: a review. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 26, p. 397-407, 2013.

PENG, D.; ROBINSON, D. B. A new equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 15, p. 59-64, 1976.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: Mc-Graw-Hill, 2001. 803 p.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4. ed. New York: Mc-Graw-Hill, 1987.

REZENDE, K. A.; ÁVILA-NETO, C. N.; RABELO-NETO, R. C.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction. **Renewable Energy**, v. 80, p. 166-176, 2015.

SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; LU, X.; ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chem. Eng. J.**, v. 244, p. 168-177, 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 638 p.

WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. **Appl. Catal., A**, v. 413, p. 109-116, 2012.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic. **Bioresour. Technol.**, v. 90, n. 3, p. 229-240, 2003.

ABSTRACT: The glycerol oxidehydration is a potential process for acrylic acid production which has wide commercial applicability. The reactional routes employed

have low yield of the desired product, although its industrial use to be prominent. Therefore, perform a thermodynamic study of this process is interesting to determinate the most favourable operational conditions. In the present paper, chemical equilibrium calculations were performed by minimizing the total Gibbs free energy using the Lagrange multipliers method, and analyzing different values of temperature, pressure and molar ratios of water, oxygen and glycerol. Ten chemical species were considered according to the possible chemical reactions, and the results were compared with the experimental results described in the literature, having a good correlation. A clarification of the reaction routes was obtained, showing different products depending on the operational conditions.

KEYWORDS: Glycerol; Oxidehydration; Acrylic acid.

CAPÍTULO XV

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS ENVOLVENDO CO₂, HIDROCARBONETOS E ÁGUA

Reinaldo Coelho Mirre
Fábio Pedro do Nascimento
Eduardo Rocha de Almeida Lima
Márcio Luis Lyra Paredes
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS ENVOLVENDO CO₂, HIDROCARBONETOS E ÁGUA

Reinaldo Coelho Mirre

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química
Rio de Janeiro – RJ

Fábio Pedro do Nascimento

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química
Rio de Janeiro – RJ

Eduardo Rocha de Almeida Lima

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química
Rio de Janeiro – RJ

Márcio Luis Lyra Paredes

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química
Rio de Janeiro – RJ

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Rio de Janeiro – RJ

RESUMO: Um dos maiores desafios da exploração de petróleo e gás da camada de pré-sal brasileiro está no conhecimento das características dos compostos presentes nas condições dos reservatórios. Neste caso, altos teores de gases corrosivos presentes no óleo, como o CO₂, em altas temperaturas e pressões, levam à necessidade de se prever o comportamento de sistemas nos quais estes compostos estão presentes. Uma importante propriedade é a constante dielétrica, que reflete o poder de solvatação do solvente, sendo influenciada pela temperatura e pela densidade. Neste trabalho, avalia-se a influência da constante dielétrica para sistemas envolvendo hidrocarbonetos, CO₂ e água, de modo a indicar condições representativas de reservatórios. São utilizados modelos empíricos da literatura que correlacionam a constante dielétrica para componentes puros e misturas. Observa-se que para os sistemas CO₂ + hidrocarbonetos avaliados o aumento da pressão leva ao aumento da constante dielétrica, enquanto que o aumento da temperatura diminui esta propriedade. A adição de pequenas quantidades de água ao sistema CO₂ + Metano + Propano influi de modo não usual na constante dielétrica até 15 MPa, acima da qual tem-se um aumento da propriedade com o aumento da pressão. Análises deste tipo têm sua importância na previsão de processos corrosivos ocasionados pela dissolução de sais na fase supercrítica.

PALAVRAS-CHAVE: Constante dielétrica, Pré-sal, Corrosão.

1 INTRODUÇÃO

As perspectivas de exploração e produção das reservas de petróleo e gás em águas profundas na camada do pré-sal impõem a necessidade de se vencer grandes

desafios tecnológicos. Além dos desafios da perfuração de rochas com características geológicas diferentes, como as rochas carbonáticas, a exploração e produção devem considerar um ambiente com temperaturas que chegam a 150°C e pressões da ordem de 400 bar (PETROBRAS, 2015). Adicionalmente, altos teores de gases corrosivos presentes no petróleo do pré-sal, como o CO₂ e o H₂S, podem levar à corrosão dos equipamentos, o que traz a necessidade de se utilizar materiais que resistam a este problema.

Para auxiliar na previsão do comportamento termodinâmico de sistemas representativos, torna-se necessário o conhecimento de propriedades físico-químicas dos componentes. A constante dielétrica (ou permissividade relativa) é uma importante propriedade para a termodinâmica de soluções eletrolíticas, sendo fundamental para a compreensão dos efeitos de polarização e de interações moleculares em fluidos. Ela é definida como a razão entre a permissividade de um meio e a permissividade do vácuo, e reflete o poder de solvatação do solvente. A polarizabilidade é uma característica de orientação da molécula quando submetida a um campo elétrico, levando à indução de um momento de dipolo. Assim, quanto maior a polarizabilidade do solvente, maior a constante dielétrica, que, neste caso, favorece a dissolução dos íons, pois as forças de atração íon-solvente são maiores que as forças de atração entre os íons (retículo cristalino). Em uma dada pressão, a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura; da mesma forma, há uma tendência de aumento da constante dielétrica com o aumento da densidade, para uma dada temperatura.

Diferentes modelos têm sido desenvolvidos para correlacionar dados experimentais e calculados para a constante dielétrica, conforme mostram os estudos de Harvey e Prausnitz (1987), Archer e Wang (1989), Dombro, Jr. *et al.* (1991), Hourri *et al.* (1998), Wang e Anderko (2001), Moriyoshi *et al.* (1993), Harvey e Lemmon (2005), Liu *et al.* (2011). Os modelos utilizados para componentes puros polares ou apolares podem ser estendidos para misturas, sendo calculada como uma função da temperatura, densidade e composição.

Neste sentido, a proposta deste trabalho é avaliar a influência da constante dielétrica em sistemas envolvendo CO₂, hidrocarbonetos e água, em uma faixa de temperatura e pressão típicas para as condições de extração em reservatórios de petróleo da camada de pré-sal. São utilizados modelos empíricos da literatura que permitem simular a constante dielétrica para misturas envolvendo tais sistemas.

2 METODOLOGIA

Harvey e Lemmon (2005) desenvolveram um método para calcular a constante dielétrica para misturas de componentes de gás natural, como função da temperatura, da densidade e da composição; a densidade foi obtida a partir de uma equação de estado. No presente trabalho, utilizou-se a metodologia adotada por Harvey e Lemmon (2005) para simular a constante dielétrica para os sistemas estudados.

Para compostos puros, uma boa aproximação para fluidos apolares é dada pela clássica expressão de Clausius-Mossotti (HARVEY e LEMMON, 2005), que relaciona a polarização elétrica P_{CM} com a constante dielétrica ϵ , conforme mostra a Equação 1.

$$P_{CM} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (1)$$

Para fluidos polares, utiliza-se frequentemente a expressão desenvolvida por Kirkwood (1939) relaciona a polarização P_K com a constante dielétrica ϵ , conforme a Equação 2.

$$P_K = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \quad (2)$$

Para fluidos apolares, pode-se utilizar uma expansão virial para calcular a razão entre a polarização e a densidade molar ρ , considerada constante em uma primeira aproximação, de acordo com a Equação 3.

$$\frac{P}{\rho} = A_\epsilon + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots \quad (3)$$

onde A_ϵ é o primeiro coeficiente virial dielétrico, proporcional à polarizabilidade molecular α ; o segundo coeficiente virial, B_ϵ , está relacionado com as interações entre os pares de moléculas, e que, para o caso de moléculas sem dipolo permanente, exibe maior influência sobre multipolos, como por exemplo o CO_2 , que possui momento quadrupolo; C_ϵ é um parâmetro empírico.

No caso de moléculas com momento dipolo permanente μ , incorpora-se um termo na expressão para a polarização molar, conforme a Equação 4.

$$\frac{P}{\rho} = A_\epsilon + \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k_B T} + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots \quad (4)$$

onde N_A é a constante de Avogadro, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, e k_B a constante de Boltzmann.

Para altas densidades, a expressão assume a forma da Equação 5.

$$\frac{P}{\rho} = A_\epsilon + \frac{A_\mu}{T} B_\epsilon \rho + C \rho^D \quad (5)$$

onde $A_\mu = N_A \mu^2 / 9\epsilon_0 k_B$ define a contribuição do momento dipolar da Equação 4; o expoente D é independente da temperatura. Os parâmetros dependentes da temperatura, A_ϵ , B_ϵ e C , são dados pela Equação 6.

$$A_\epsilon = a_0 + a_1 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right); \quad B_\epsilon = b_0 + b_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right); \quad C = c_0 + c_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (6)$$

onde T_0 é uma temperatura de referência, adotada aqui como 273,16 K. Os parâmetros a_0 , a_1 , b_0 , b_1 , c_0 , c_1 e D para metano, etano, propano e CO_2 encontram-se tabelados em Harvey e Lemmon (2005). Para a água, os valores utilizados são: $a_0 = 322,703 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $a_1 = -0,30268 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $b_0 = 30,3176 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$; $b_1 = 68,4551 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$; $c_0 = 14,2841 \text{ cm}^{3(D+1)}/\text{mol}^{(D+1)}$; $c_1 = 317,798$; $D = -0,113$.

O cálculo da constante dielétrica envolvendo misturas realiza-se a partir de um procedimento detalhado no estudo de Harvey e Lemmon (2005).

Os componentes selecionados neste estudo são: CO₂, metano, etano, propano e H₂O; e os sistemas estudados são: (1) CO₂; (2) CO₂ + Metano; (3) CO₂ + Etano; (4) CO₂ + Metano + Etano; (5) CO₂ + Metano + Propano; (6) CO₂ + Metano + Propano + H₂O.

Para o cálculo da densidade molar dos componentes puros e das misturas foi utilizada a equação de estado PC-PSAFT (KARAKATSANI e ECONOMOU, 2006; KARAKATSANI *et al.*, 2006), que adiciona a contribuição do efeito multipolo na equação de estado PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001). Para componentes puros associativos a equação de estado necessita de cinco parâmetros ajustáveis: o número de segmentos, m ; o volume característico, v^{00} ; a energia de dispersão, u/k_B ; a energia de associação, ϵ^{AB}/k_B e o volume de associação, \square^{AB} . Para misturas binárias, o modelo necessita de um único parâmetro binário ajustável (k_{ij}). Os parâmetros característicos dos componentes puros são apresentados na Tabela 1. Nesta tabela, μ , Q e α representam o momento de dipolo, o momento de quadrupolo, e a polarizabilidade, respectivamente.

Tabela 1 – Parâmetros característicos do modelo PC-PSAFT para os componentes puros

Molécula	v^{00} (cm ³ /mol)	u/k_B (K)	m	\square^{AB}	ϵ^{AB}/k_B (K)	μ (D)	Q (D ²)	α (Å ³)
CO ₂	9,5 ²	154,01 ²	2,042 ²	0	0	0 ³	4,3 ²	2,507 ³
Metano	21,638 ¹	150,03 ¹	1 ¹	0	0	0 ³	0 ³	2,448 ³
Etano	18,582 ¹	191,42 ¹	1,6069 ₁	0	0	0 ³	0,673 ³	4,226 ³
Propano	20,174 ¹	208,11 ¹	2,0020 ₁	0	0	0,084 ₃	0 ³	5,921 ³
Água ^{2,4}	6,6	169,53	1,749	0,200 ₁	1131, ₀	1,85	2,69	1,49

¹ Gross e Sadowski (2001); ² Karakatsani e Economou (2006); ³ NIST (2015); ⁴ A água segue o esquema associativo do tipo 4C

Os parâmetros de interação binária utilizados com o modelo PC-PSAFT são:

$$k_{CO_2+CH_4} = 0,100, k_{CO_2+C_2H_6} = 0,130, k_{CO_2+C_3H_8} = 0,135, k_{CO_2+H_2O} = 0,122, k_{CH_4+C_2H_6} = 0, \\ k_{CH_4+C_3H_8} = 0, k_{CH_4+H_2O} = 0,500, k_{C_2H_6+C_3H_8} = 0, k_{C_2H_6+H_2O} = 0,500, k_{C_3H_8+H_2O} = 0,480.$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como não se dispõe de dados experimentais de constante dielétrica para as condições de interesse dos sistemas estudados, este trabalho assume um viés de simulação desta propriedade nas condições esperadas em um reservatório da camada de pré-sal. Desta forma, são estabelecidas como temperaturas de estudo a faixa de 353,15 K a 423,15 K e pressões de 10 MPa a 40 MPa. Adicionalmente, a análise está voltada para os sistemas envolvendo CO₂, em função de sua quantidade significativa nos reservatórios.

A Figura 1 ilustra os resultados de estimativa da constante dielétrica em função da pressão, representada para os sistemas envolvendo CO₂, metano e etano. Na Figura 1(a), observa-se o efeito da pressão na constante dielétrica do CO₂, nas temperaturas de 353,15 K, 373,15 K, 393,15 K e 423,15 K. Nota-se o aumento da constante dielétrica de acordo com o aumento da pressão; para um dado valor de pressão, a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura. Em pressões baixas, observa-se uma menor variação da propriedade com a temperatura; já em maiores pressões, ocorre um aumento da variação da propriedade com a temperatura.

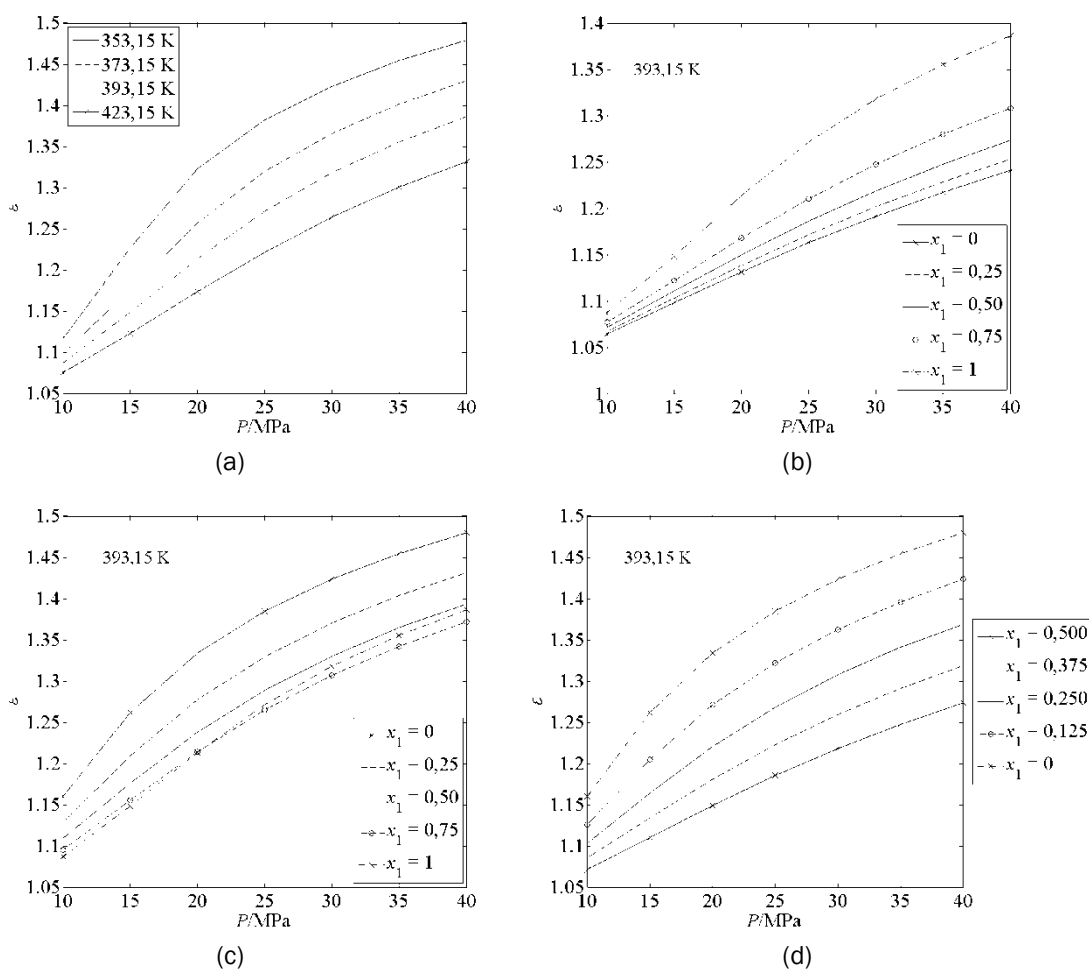


Figura 1 – Perfil da constante dielétrica para: (a) CO₂; (b) CO₂ (1) + Metano (2); (c) CO₂ (1) + Etano (2) e (d) CO₂ (1) + Metano (2) + Etano (3).

A Figura 1(b) mostra o efeito da composição do CO₂ (fração molar) no sistema CO₂ + Metano, na temperatura de 393,15 K. Para composições fixas de CO₂ há um aumento da constante dielétrica com o aumento da pressão. Por outro lado, para uma pressão fixa, conforme aumenta a composição do CO₂ ocorre um aumento da constante dielétrica. Em pressões baixas, há uma menor variação da propriedade com o aumento da quantidade de CO₂, e a variação com a composição aumenta em pressões mais altas.

A Figura 1(c) mostra efeito da composição do CO₂ (fração molar) no sistema CO₂ + Etano, na temperatura de 393,15 K. Neste caso, observa-se que, para pressões baixas, ocorre aumento da constante dielétrica com a diminuição da composição de CO₂. Conforme aumenta a pressão, observa-se a ocorrência de *crossing over* em torno de 20 MPa, quando a constante dielétrica do CO₂ puro passa a ser maior que a do sistema CO₂ (0,750) + Etano (0,250). Em pressões mais altas, há uma tendência de que este efeito ocorra para composições maiores de etano.

A Figura 1(d) apresenta o perfil da propriedade calculada para o sistema CO₂ + Metano + Etano, na temperatura de 393,15 K. Considera-se, neste caso, uma fração equimolar entre os hidrocarbonetos. O comportamento observado é análogo ao do sistema CO₂ + Metano.

Embora presente nos reservatórios, a água encontra-se em menor quantidade em relação aos demais componentes, podendo, neste caso, alterar o perfil da constante dielétrica nos sistemas estudados. Deste modo, verifica-se a influência da água na constante dielétrica do sistema CO₂ + Metano + Propano. Os resultados são apresentados na Figura 2.

Na Figura 2(a), observa-se o aumento da constante dielétrica com o aumento da pressão, na temperatura de 393,15 K, para o sistema CO₂ + Metano + Propano. Novamente, neste caso, considera-se uma fração equimolar entre os hidrocarbonetos. O aumento da quantidade de CO₂ leva a uma diminuição da constante dielétrica, na faixa de pressão estudada. No entanto, observa-se uma tendência para ocorrer *crossing over* em pressões elevadas, acima das aqui avaliadas, fazendo com que a presença de CO₂ aumente a constante dielétrica.

Nas Figuras 2(b) e 2(c), avalia-se a influência de pequena quantidade de água no sistema CO₂ + Metano + Propano + H₂O, na temperatura de 393,15 K. Na Figura 2(b), o sistema é avaliado na presença de 1% (molar) de água. Nestas condições, até 15 MPa, na ausência de CO₂, há uma diminuição da constante dielétrica com o aumento da pressão, acima da qual ocorre aumento desta propriedade, o que sugere transição de fases de sistema heterogêneo para homogêneo, nas proximidades de 15 MPa. A adição de CO₂ favorece a solubilidade da água no sistema, tornando-o homogêneo, de maneira que a constante dielétrica aumente com a pressão de modo monotônico. Para uma dada pressão, o aumento da quantidade de CO₂ diminui a constante dielétrica.

Já na Figura 2(c), o sistema é avaliado na presença de 5% (molar) de água. Novamente, observa-se um efeito não usual em pressões abaixo de 15 MPa; porém, neste caso, este efeito se dá em todas as composições avaliadas, sugerindo novamente transição de fases na região próxima a 15 MPa, acima da qual ocorre aumento da constante dielétrica. Em ambos os casos (Figuras 2(b) e 2(c)), em pressões elevadas, fora da faixa estudada, há uma tendência para ocorrer *crossing over*.

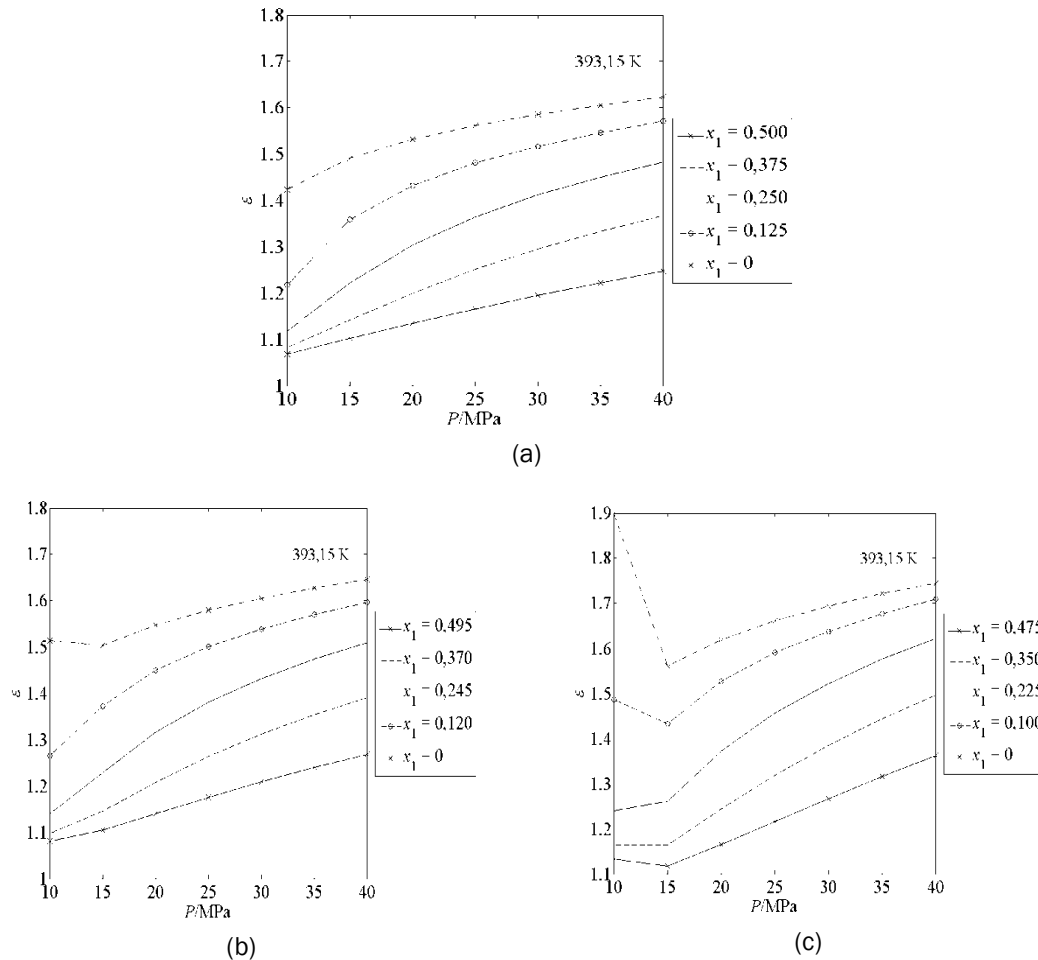


Figura 2 – Perfil da constante dielétrica para: (a) CO₂ (1) + Metano (2) + Propano (3); (b) CO₂ (1) + Metano (2) + Propano (3) + H₂O (4) (1%); (c) CO₂ (1) + Metano (2) + Propano (3) + H₂O (4) (5%).

4 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento da constante dielétrica em sistemas que simulem as condições ambientais de reservatórios da camada de pré-sal. Para os sistemas avaliados, envolvendo CO₂ e hidrocarbonetos, observou-se que o aumento da pressão acarreta aumento da constante dielétrica, ao passo que o aumento da temperatura diminui esta propriedade. Quando se adicionam pequenas quantidades de água ao sistema CO₂ + Metano + Propano, observou-se um comportamento não usual na constante dielétrica até 15 MPa, acima da qual tem-se um aumento da propriedade com o aumento da pressão. Adicionalmente, a composição do CO₂ no sistema pode acarretar o fenômeno de *crossing over*. Os resultados preliminares contidos neste estudo são a base para a análise de misturas envolvendo soluções eletrolíticas, de modo que permitam prever a dissolução de sais na fase supercrítica. Espera-se que os resultados deste estudo contribuam para a previsão de processos corrosivos e a seleção de materiais adequados para os equipamentos empregados na extração do petróleo do pré-sal.

REFERÊNCIAS

- DOMBRO, JR., R.A.; MCHUGH, M.A.; PRENTICE, G.A.; WESTGATE, C.R. Dielectric constant behavior of carbon dioxide-methanol mixtures in the mixture-critical and liquid-phase regions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 61, n. 3, p. 227-241, 1991.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1244-1260, 2001.
- HARVEY, A.H.; LEMMON, E.W. Method for estimating the dielectric constant of natural gas mixtures. **International Journal of Thermophysics**, v. 26, n. 1, p. 31-46, 2005.
- HARVEY, A.H.; PRAUSNITZ, J.M. Dielectric constants of fluid mixtures over a wide range of temperature and density. **Journal of Solution Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 857-869, 1987.
- HOURRI, A.; ST-ARNAUD, J.M.; BOSE, T.K. Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant: application to CO₂-naphthalene. **Review of Scientific Instruments**, v. 69, n. 7, p. 2732-2737, 1998.
- KARAKATSANI, E. K.; ECONOMOU, I. G. Perturbed chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 9252-9261, 2006.
- KARAKATSANI, E. K.; KONTOGEORGIS, G. M.; ECONOMOU, I. G. Evaluation of the truncated perturbed chain-statistical associating fluid theory for complex mixture fluid phase equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 17, p. 6063-6074, 2006.
- KIRKWOOD, J.G. The dielectric polarization of polar liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 911-919, 1939.
- LIU, J.; WILDING, W.V.; ROWLEY, R.L. A local-composition model for the prediction of mixture dielectric constants. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2430-2437, 2011.
- MORIYOSHI, T.; KITA, T.; UOSAKI, Y. Static relative permittivity of carbon dioxide and nitrous oxide up to 30MPa. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 97, n. 4, p. 589-596, 1993.
- NIST Computational chemistry comparison and benchmark database. NIST

Standard reference database number 101, Release 17b, Editor: R. D. Johnson III, 2015. Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov/>>, acesso em: 5 fev. 2016.

PETROBRAS, 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 28 dez. 2015.

WANG, P.; ANDERKO, A. Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 186, n. 1-2, p. 103-122, 2001.

WANG, P.; ARCHER, D.G. The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 19, n. 2, p. 371-411, 1990.

ABSTRACT: One of the major challenges of the exploration of oil and gas of the Brazilian pre-salt layer is in the knowledge of the characteristics of the compounds present in the conditions of reservoirs. In this case, high levels of corrosive gases present in the oil, such as CO₂, at high temperatures and pressures, lead to the need to predict the behavior of systems in which these compounds are present. An important property is the dielectric constant, which reflects the solvation power of the solvent, being influenced by temperature and density. In this work, the influence of the dielectric constant is evaluated for systems involving hydrocarbons, CO₂ and water, in order to indicate representative conditions of reservoirs. Empirical models of the literature that correlate the dielectric constant for pure components and mixtures are used in this study. It can be seen that for the CO₂ + hydrocarbons systems, the increase in pressure leads to an increase in the dielectric constant, whereas the increase in temperature decreases this property. The addition of small amounts of water to the CO₂ + Methane + Propane system unusually influences the dielectric constant up to 15 MPa above which there is an increase in property with increasing pressure. Analyzes of this type have their importance in the prediction of corrosive processes caused by the dissolution of salts in the supercritical phase.

KEYWORDS: Dielectric constant, Brazilian pre-salt layer, Corrosion.

CAPÍTULO XVI

ANÁLISE DA CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA E MODELAGEM A ALTAS PRESSÕES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS (IMIDAZÓLIO) E CO₂

Pedro Felipe Arce Castillo
Jefferson Ferreira Guimarães

ANÁLISE DA CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA E MODELAGEM A ALTAS PRESSÕES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS (IMIDAZÓLIO) E CO₂

Pedro Felipe Arce Castillo

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química
Lorena – SP

Jefferson Ferreira Guimarães

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química
Lorena – SP

RESUMO: Os líquidos iônicos, são sais fundidos (orgânicos) com pontos de fusão sob 100°C e pressões de vapor extremamente pequenas e são uma excelente alternativa aos solventes atuais. Por outro lado, sabe-se que nem todos os dados experimentais publicados na literatura de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários são termodinamicamente consistentes. Neste trabalho, aplicou-se testes de consistência (Gibbs-Duhem) e fez-se modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo líquidos iônicos (Imidazólio) e CO₂ supercrítico utilizando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson. Os resultados foram relativamente satisfatórios em termos dos desvios na pressão de bolha e a fração molar na fase vapor tendo-se em consideração que foi apenas usado um parâmetro de interação binária (k_{ij}).

PALAVRAS-CHAVE: Consistência termodinâmica, Modelagem termodinâmica, Equilíbrio Líquido-Vapor, Líquido iônico, CO₂ supercrítico.

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que a equação de Gibbs-Duhem relaciona os coeficientes de atividade de todos os componentes de uma mistura. Se todos os dados necessários para o cálculo destes coeficientes estiverem disponíveis, deverão obedecer a esta equação; caso contrário, os dados não são verdadeiros ou houve erros graves na sua obtenção. No entanto, a conformidade dos dados com a equação não significa necessariamente que estes dados são corretos, pois é possível – mas não provável – que dados incorretos fortuitamente possam satisfazê-la. Infelizmente, na literatura encontram-se dados de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor) que não satisfazem a equação de Gibbs-Duhem e, portanto, são considerados incorretos sob a ótica da termodinâmica (McDermott e Ellis, 1965; Liebermann e Fried, 1972).

A análise de consistência termodinâmica pode ser feita utilizando-se diferentes métodos, os quais dependem do modelo termodinâmico. Um dos objetivos principais deste trabalho é verificar a consistência termodinâmica de dados experimentais líquido-vapor em sistemas binários a altas pressões e temperaturas,

envolvendo líquidos iônicos (Imidazólio) e CO₂ supercrítico utilizando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson para ajustar exatamente estes dados aos critérios de Gibbs-Duhem.

O teste de consistência termodinâmica pode ser aplicado a dados experimentais de equilíbrio para sistemas binários (por exemplo, equilíbrio líquido-vapor, como os deste trabalho) e sistemas ternários (por exemplo, sólido-sólido-gás) como mostra Smith et al. (2007).

O método da equação de estado (EdE) é utilizado para correlacionar e prever o equilíbrio de fases de sistemas complexos. Combinações apropriadas e regras de mistura são utilizadas para descrever a dependência de concentração dos parâmetros do modelo. As equações cúbicas de estado, derivadas da proposta de Van der Waals, como a EdE de Peng-Robinson, são muito utilizadas para análise do comportamento termodinâmico de sistemas complexos (Peng e Robinson, 1976).

2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs) não são compostos novos e já foram conhecidos como sais fundidos. O interesse nestes tipos de substâncias cresceu a partir da década de 80 e atualmente as pesquisas para desenvolvimento de novos líquidos vêm aumentando devido a necessidade ambiental em substituir antigos solventes orgânicos. O LI é formado por íons muito assimétricos e volumosos, porém apresenta forças atrativas mais fracas que os sais iônicos convencionais (Wilkes, 2002). No geral, possuem uma estrutura composta por um cátion orgânico, que contém um heteroátomo (N ou P), associado a um ânion mineral e orgânico de grande tamanho como mostra o trabalho de Boon et al. (1986).

Os LIs podem ser considerados como novos solventes devido a suas propriedades: baixa inflamabilidade, baixa ou nula volatilidade, estabilidade térmica e alta condutividade iônica. Por essas razões, suas principais aplicações seriam substituindo aos solventes orgânicos convencionais em reações bifásicas e nos processos de separação (Plechkova e Seddon, 2008; Gorman, 2001). Além disso, pode-se utilizar em outras aplicações como na extração com fluidos supercríticos (Keskin et al., 2007) ou no desenvolvimento de novos processos tecnológicos e industriais. Por exemplo, alguns LIs podem ser usados como biocatalizadores com uma grande vantagem quando comparados com os solventes orgânicos convencionais (Dupont et al., 2002).

3 CONSISTÊNCIA E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

3.1 CONSISTÊNCIA E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

Dados experimentais devem ser utilizados com certa cautela, pois pode haver falhas graves em sua obtenção, seja por erros de método, seja por erros de equipamento ou, simplesmente, erros do experimentador. Por isso, faz-se necessário testar a consistência desses dados sob a ótica da termodinâmica. Neste trabalho analisou-se sistemas binários compostos por CO₂ supercrítico e líquidos iônicos (Imidazólio) em condições de altas pressões e temperaturas. Para que o teste de consistência termodinâmica fosse corretamente aplicado, primeiro verificou-se se eles obedecem a Equação de Gibbs-Duhem, quem tem sua forma reduzida considerando-se T e P constantes mostrada pela Equação 1 (Gmehling e Onken, 1977).

$$\sum x_i d(\ln \hat{\phi}_i) = 0 \quad (1)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i e $\hat{\phi}_i$ representa o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura.

3.2 MODELOS TERMODINÂMICOS – EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

A EdE de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) é provavelmente a equação bem mais sucedida na modelagem termodinâmica. Este modelo termodinâmico pode ser representado de duas formas: em termos de pressão-volume-temperatura (PvT) para o sistema (binário ou ternário) ou em termos do fator de compressibilidade (Z). A vantagem dessa última forma é que se precisa conhecer somente o valor das constantes adimensionais da fase respectiva na equação de Peng-Robinson: A e B, que foram calculadas, determinando-se, antes, as constantes “a” e “b” a partir de regras de mistura de Van der Waals. Por fim, foram calculados os coeficientes de fugacidade, das fases líquida (ϕ^L) e vapor (ϕ^V), a serem usados na abordagem phi-phi usando-se a Equação 2:

$$\ln \hat{\phi}_i^{L,V} = (Z^{L,V} - 1) - \ln(Z^{L,V} - B^{L,V}) + \frac{A^{L,V}}{2\sqrt{2}B^{L,V}} \ln \left(\frac{Z^{L,V} + (1 - \sqrt{2})B^{L,V}}{Z^{L,V} + (1 + \sqrt{2})B^{L,V}} \right) \quad (2)$$

Na Equação 2, para obter $\hat{\phi}^L$ devem ser usados Z^L , A^L e B^L e para obter $\hat{\phi}^V$ devem ser usados Z^V , A^V e B^V .

Na abordagem phi-phi, para sistemas a altas pressões, foram calculados os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor para o teste de consistência, pois as altas pressões dos sistemas influenciam os coeficientes de fugacidade dos

componentes e são bem diferentes da unidade em ambas as fases. Como foi mencionado anteriormente, calculou-se os coeficientes de fugacidade das fases de vapor e líquido e, usando a equação de Gibbs-Duhem, aplicou-se o teste de consistência termodinâmica aos dados experimentais.

3.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os cálculos de equilíbrio de fases consistem, basicamente, em determinar as condições de temperatura, pressão e composição nas quais ocorre o equilíbrio. Para um sistema multifásico e multicomponente que se encontra em equilíbrio mecânico e térmico, o critério necessário de equilíbrio químico é a igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases (Michelsen e Mollerup, 2007). Isto é mostrado na Equação 3.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (3)$$

As fugacidades do componente i na mistura na fase α , \hat{f}_i^α , são obtidas a partir dos coeficientes de fugacidade e das frações molares da fase respectiva. O equilíbrio de fases foi modelado através do método do ponto de bolha P (BOL P). A abordagem simétrica ou phi-phi ($\phi - \phi$) foi usada devido às altas pressões que apresentam os dados experimentais. O equilíbrio bifásico líquido - vapor a altas pressões para sistemas binários: fluido supercrítico (CO₂) + líquido iônico (LI) foi modelado mediante a Equação 4 (Michelsen e Mollerup, 2007).

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \text{ou} \quad y_i \hat{\phi}_{i(T,P,y)}^V = x_i \hat{\phi}_{i(T,P,x)}^L \quad ; \quad i=1\dots 2 \quad (4)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades termodinâmicas dos fluidos envolvidos (pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico), as características físicas de cada sistema binário e os resultados obtidos da consistência termodinâmica e da modelagem termodinâmica são apresentadas nas seguintes seções.

4.1 PROPRIEDADES CRÍTICAS DE COMPONENTE PURO

Na Tabela 1 apresentam-se os nomes e as propriedades críticas das substâncias envolvidas nos sistemas binários estudados (DIPPR, 2000; Valderrama e Robles, 2007).

Tabela 1 – Propriedades críticas das substâncias envolvidas nesta pesquisa

Nome IUPAC	Símbolo	M	T_c (K)	P_c (MPa)	ω
1-butilo-3-metilimidazólio hexafluorofosfato	[bmim][PF ₆]	284,2	708,9	1,73	0,7553
1-butilo-3-metilimidazólio nitrato	[bmim][NO ₃]	201,1	946,3	2,73	0,6039
1-butilo-3-metilimidazólio tetrafluoroborato	[bmim][BF ₄]	226,0	632,3	2,04	0,8489
1-butilo-3-metilimidazolium dicianamida.	[bmim][DCA]	205,1	1035,8	2,44	0,8419
1-etil-3-metilimidazólio di(trifluorometilsulfonilimida)	[emim][bti]	391,2	1214,2	3,37	0,2818
1-etil-3-metilimidazólio etil sulfato	[emim][EtSO ₄]	236,3	1061,1	4,04	0,3368
dióxido de carbono	CO ₂	44,0	304,2	7,38	0,2240

Percebe-se que os líquidos iônicos abordados possuem massas molares parecidas, excetuando-se o 1-etil-3-metilimidazólio di(trifluorometilsulfonilimida) ([emim][bti]), porém mostram características completamente diferentes quando se analisam suas propriedades críticas. Isso se justifica pelas suas diferentes composições, que podem causar maior ou menor interação entre os grupos funcionais que as compõem. Por outro lado, é importante ressaltar que as propriedades críticas foram obtidas pelo método de contribuição de grupos (Valderrama e Robles, 2007).

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SISTEMAS BINÁRIOS ESTUDADOS

Na Tabela 2 apresentam-se algumas características físicas dos sistemas binários CO₂ + LI (Imidazólio) avaliados e modelados, como intervalos de pressão, temperaturas e número de pontos experimentais dos sistemas. Analisando os dados dos sistemas binários apresentados na Tabela 2, justifica-se a aplicação da abordagem phi-phi, já que equilíbrio líquido-vapor se encontra a altas pressões e temperaturas.

Tabela 2 – Características físicas dos sistemas binários: CO₂ + LI (Imidazólio)

Sistema binário	Número de pontos experimentais	Intervalo de T (K)	Intervalo de P (MPa)	Referências
CO ₂ + [bmim][PF ₆]	36	298,2 – 333,3	0,56 – 14,64	Aki et al. (2004)

CO ₂ + [bmim][NO ₃]	17	298,1 - 333,2	1,03 - 9,32	
CO ₂ + [bmim][BF ₄]	20	298,2 - 333,3	1,21 - 8,50	
CO ₂ + [bmim][DCA]	21	298,2 - 333,3	1,27 - 11,53	
CO ₂ + [emim][EtSO ₄]	24	313,2 - 333,2	0,10 - 9,46	Blanchard <i>et al.</i> (2001)
CO ₂ + [emim][bti]	84	293,1 - 363,1	0,72 - 43,58	Carvalho <i>et al.</i> (2009)

4.3 CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

Aplicou-se a abordagem phi-phi aos dados experimentais dos sistemas binários e, dessa forma, determinou-se sua consistência usando métodos de integração numérica de Simpson (Stewart, 2002).

Os resultados de consistência termodinâmica são apresentados na Tabela 3. O desvio percentual de área foi calculado usando a Equação 5.

Foram considerados consistentes os pontos experimentais com desvios percentuais de área maiores de -10% e menores que 10%. Pontos com desvios fora deste intervalo foram considerados inconsistentes. Nota-se que os sistemas binários CO₂ + [emim][EtSO₄] e CO₂ + [emim][bti] apresentaram os menores desvios percentuais totais de áreas, sendo considerados muito confiáveis. Já o sistema CO₂ + [bmim][DCA] apresentou, desvios muito grandes, e, por essa razão, foi considerado inconsistente e com dados experimentais não confiáveis.

Tabela 3 – Resultados da consistência termodinâmica

Sistema binário	Desvio percentual de área (%ΔA)	Número de pontos considerados consistentes	Número de pontos considerados inconsistentes
CO ₂ + [bmim][PF ₆]	-60,48	28	8
CO ₂ + [bmim][NO ₃]	75,03	10	7
CO ₂ + [bmim][BF ₄]	-25,04	14	6
CO ₂ + [bmim][DCA]	749,82	14	7
CO ₂ + [emim][EtSO ₄]	13,73	15	9
CO ₂ + [emim][bti]	17,33	68	16

$$A_P = \int \frac{1}{P_{x_1}} dP \quad , \quad A_\phi = \int \frac{1}{(Z-1)\phi_1} d\phi_1 + \int \frac{(1-x_1)}{x_1(Z-1)\phi_2} d\phi_2 \quad , \quad \% \Delta A = 100 \left[\frac{A_\phi - A_P}{A_P} \right] \quad (5)$$

4.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

O parâmetro de interação binária, k_{ij} , foi obtido pelo ajuste de dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor usando o método de Levenberg-Marquardt (Bazaraa *et al.*, 2013) pela minimização da função objetivo representada pela Equação 6.

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{|P^{exp} - P^{calc}|}{P^{exp}} \right)_i + \sum_{j=1}^{NC-1} |y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{calc}| \right] \quad (6)$$

Na Equação 6, NP é o número de dados experimentais considerados termodinamicamente consistentes, NC é 2 (sistema binário), P é a pressão do sistema e y é a fração molar na fase vapor.

Utilizou-se a equação cúbica de estado de Peng-Robinson para modelar os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários: CO₂ + LI (Imidazólio), a fim de determinar os valores de pressão calculada (P_{calc}), fração molar de CO₂ na fase vapor calculada ($y_{1,calc}$) (BOL P). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

O sistema binário composto por CO₂ + [emim][EtSO₄] apresentou grandes desvios na modelagem das pressões, indicando que o modelo aplicado não foi efetivo. Já alguns sistemas binários, como os compostos por CO₂ + [bmim][NO₃] e CO₂ + [bmim][DCA], apresentaram desvios na pressão relativamente eficientes, indicando que o modelo pode ser aplicável e, fazendo-se alguns ajustes, pode ser usado com segurança para todos os sistemas analisados.

Tabela 4 – Resultados da modelagem termodinâmica utilizando apenas os dados experimentais considerados termodinamicamente consistentes

Sistema binário	Número de pontos experimentais (NP)	Desvio percentual médio de P (%ΔP)	Desvio percentual médio de y ₁ (%Δy ₁)	Parâmetro de interação binária (k _{ij})
CO ₂ + [bmim][PF ₆]	28	11,64	0,30	0,1261
CO ₂ + [bmim][NO ₃]	10	6,25	0,00	0,1032
CO ₂ + [bmim][BF ₄]	14	12,53	0,00	0,1475
CO ₂ + [bmim][DCA]	14	7,79	0,00	0,0462
CO ₂ + [emim][EtSO ₄]	15	21,43	0,00	0,0578
CO ₂ + [emim][bti]	68	11,26	4,43	-0,0175

Nas Figura 1 a 4, se apresentam em forma gráfica os resultados da modelagem termodinâmica do ELV, P vs x e y, obtidos para quatro sistemas binários.

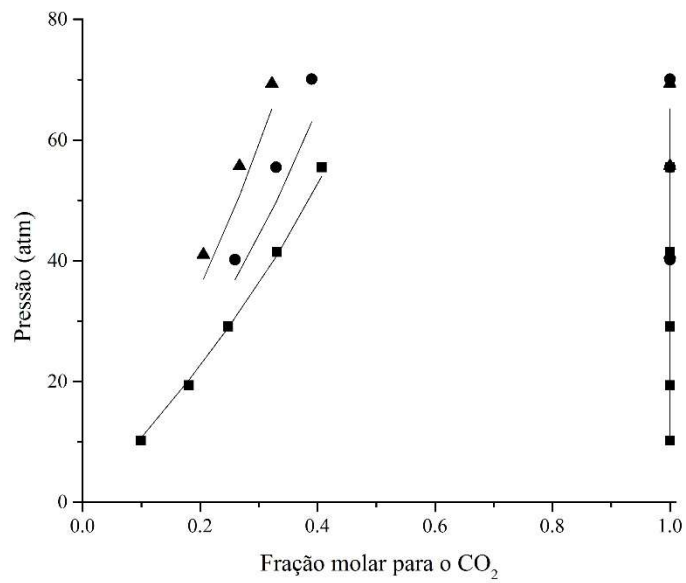


Figura 1. Resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ + [bmim][NO₃]. Os símbolos representam os dados experimentais de Aki *et al.* (2004) (■ = 298,1 K; ● = 313,3 K; ▲ = 333,2 K) e a linha contínua representa os resultados obtidos pela EdE Peng-Robinson.

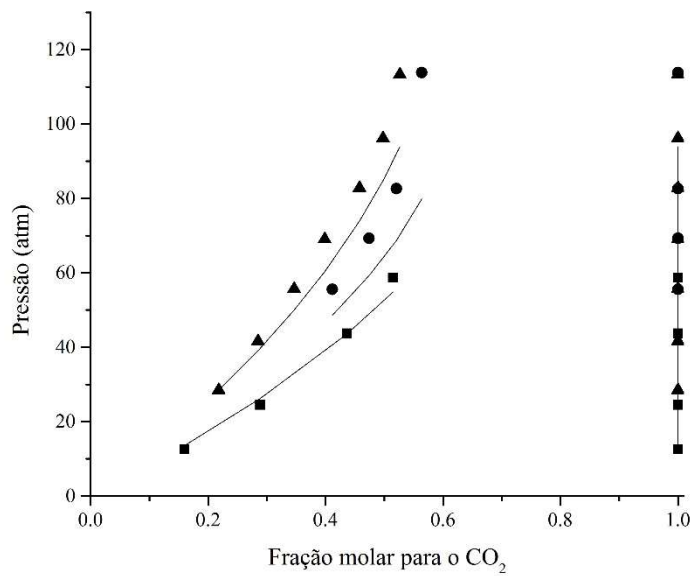


Figura 2. Resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ + [bmim][DCA]. Os símbolos representam os dados experimentais de Aki *et al.* (2004) (■ = 298,1 K; ● = 313,3 K; ▲ = 333,2 K) e a linha contínua representa os resultados obtidos pela EdE Peng-Robinson.

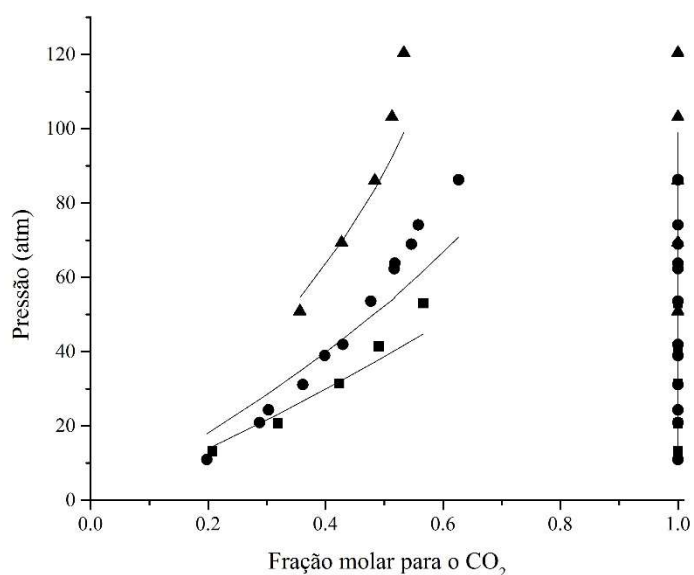


Figura 3. Resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ + [bmim][PF₆]. Os símbolos representam os dados experimentais de Aki *et al.* (2004) (■ = 298,2 K; ● = 313,3 K; ▲ = 333,3 K) e a linha contínua representa os resultados obtidos pela EdE Peng-Robinson.

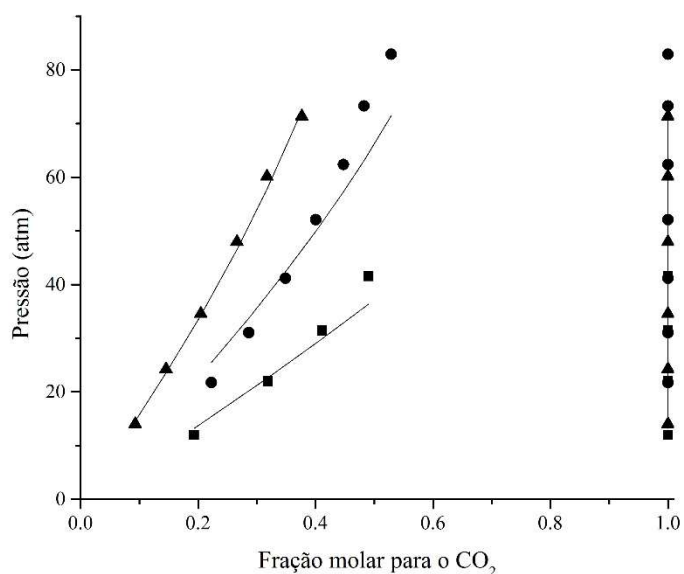


Figura 4. Resultados obtidos na modelagem termodinâmica do ELV do sistema binário: CO₂ + [bmim][BF₄]. Os símbolos representam os dados experimentais de Aki *et al.* (2004) (■ = 298,2 K; ● = 313,3 K; ▲ = 333,3 K) e a linha contínua representa os resultados obtidos pela EdE Peng-Robinson.

A Tabela 4 e as Figuras 1 e 2 mostram que os sistemas binários CO₂ + [bmim][NO₃] e CO₂ + [bmim][DCA] apresentaram leves desvios nos valores de pressão e resultados muito bons para os valores de fração molar de CO₂ na fase vapor. Nas Figuras 3 e 4, percebe-se que os sistemas CO₂ + [bmim][PF₆] e CO₂ + [bmim][BF₄], apresentam ótima modelagem termodinâmica para a fração molar de CO₂ na fase vapor (y_1), mas também apresentam ligeiros desvios nos valores de

pressão calculada. Os sistemas $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{EtSO}_4]$ e $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{bti}]$ apresentaram desvios considerados muito altos nos valores de pressão, entretanto, assim como os demais, exibiram resultados muito bons nos valores de y_1 , como também comprova a Tabela 4. Os desvios no cálculo de pressão levam a crer que, apesar da já comprovada eficiência do modelo termodinâmico de Peng-Robinson, para estes sistemas binários o modelo não é tão eficiente. Entretanto, os mínimos desvios no cálculo da fração molar de CO_2 na fase vapor indicam que talvez o modelo possa ser levemente modificado para se encaixar de forma mais precisa aos dados experimentais.

CONCLUSÕES

A equação de estado de Peng-Robinson é uma eficiente ferramenta na predição do comportamento do equilíbrio líquido-vapor de misturas binária a altas pressões, mas os resultados apresentados neste trabalho indicam a necessidade da utilização de um segundo parâmetro de interação binária. Por outro lado, segundo a equação de Gibbs-Duhem, nem todos os dados experimentais publicados na literatura podem ser considerados termodinamicamente consistentes. A equação de Gibbs-Duhem associada à abordagem phi-phi é a melhor forma de se determinar a consistência termodinâmica de dados experimentais em sistemas binários para o ELV a altas pressões.

AGRADECIMENTOS

J. F. Guimarães e P. F. Arce Castillo agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de Iniciação Científica (processo 2015/21535-5) e pelo auxílio financeiro à pesquisa (processo 2015/05155-8), respectivamente.

REFERÊNCIAS

- AKI S.N.V.K.; MELLEIN B.R.; SAURER E.M., BRENNECKE J.F. **High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids**. J. Phys. Chem. B, v. 108, p. 20355-20365, 2004.
- BAZARAA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. **Nonlinear Programming: Theory and Algorithms**. 3. ed. [S.l.]: Wiley, 2013.
- BLANCHARD, L. A.; GU, Z.; BRENNECKE, J. F. **High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/ CO_2 Systems**. J. Phys. Chem. B, v. 105, p. 2437-2444, 2001.

BOON, J. A.; LEVISKY, J. A.; PFLUG, J. L.; WILKES, J. S. **Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts.** J. Organic Chemistry, v.51, p. 480-483, 1986.

CARVALHO, P. J.; ÁLVAREZ, V. H.; MACHADO, J. J. B.; PAULY, J.; DARIDON, J.-L.; MARRUCHO, I. M.; AZNAR, M.; COUTINHO, J. A. P. **High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids.** J. Supercrit. Fluids, v. 48, p. 99-107, 2009.

DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.

DUPONT, J.; SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. **Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis.** Chem. Rev. v. 102, p. 3667-3692, 2002.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-liquid equilibrium.** Data collection: Aqueous organic system. Chemical Data Series, v. 1, Part 1. [S.l.]: DECHEMA, 1977.

GORMAN, J. **Faster, better, cleaner?: New liquids take aim at old-fashioned chemistry.** Sci. News, v. 160, p. 156-158, 2001.

KESKIN, S.; KAYRAK-TALAY, D.; AKMAN, U.; HORTACSU, O. **A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications.** J. Supercrit. Fluids, v. 43, p. 150-180, 2007.

LIEBERMANN, E.; FRIED, V. **Thermodynamic consistency - Test methods.** Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 11, p. 280-281, 1972.

MCDERMOTT, C.; ELLIS, S. R. M. **A multicomponent consistency test.** Chem. Eng. Sci., v. 20, p. 293-296, 1965.

MICHELTSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects.** 2. ed. [S.l.]: Tie Line Publications, 2007.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A new two-constant equation of state.** Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, p. 59-64, 1976.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. **Applications of ionic liquids in the chemical industry.** Chem. Soc. Rev., v. 37, p. 123-150, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.

STEWART, J. **Cálculo.** 4. ed. v. 1. [S.l.]: Thomson Learning, 2002.

VALDERRAMA, J. O.; ROBLES, P. **Critical properties, normal boiling temperatures,**

and acentric factors of fifty ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 1338-1344, 2007.

WILKES, J. S. **Ionic liquids in perspective: The past with an eye toward the industrial future.** ACS Symposium Series, v. 818, p. 214-229, 2002.

ABSTRACT: Ionic liquids are molten salts (organic) with melting temperatures under 100 °C and extremely low vapor pressures and are a great alternative to substitute actual solvents. On the other hand, it is known that not all experimental data published in the literature of vapor-liquid equilibrium of binary systems are thermodynamically consistent. In this work, consistency tests (Gibbs-Duhem) and thermodynamic modeling of vapor-liquid equilibrium of binary systems involving ionic liquids (Imidazolium) and supercritical CO₂ using the cubic equation of State of Peng-Robinson were applied. Results were relatively satisfactory in terms of deviations in bubble pressure and mole fraction in the vapor phase taking into consideration that was just used one binary interaction parameter (*k_{ij}*).

KEYWORDS: Thermodynamics consistency, Thermodynamic modeling, Vapor-liquid equilibrium, Ionic liquid, supercritical CO₂.

CAPÍTULO XVII

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA UM SISTEMA DE SEDIMENTAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Fabiola Dias da Silva Curbelo
Gabrielly dos Santos Maciel
Alfredo Ismael Curbelo Garnica

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA UM SISTEMA DE SEDIMENTAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Fabiola Dias da Silva Curbelo

Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – Paraíba

Gabrielly dos Santos Maciel

Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – Paraíba

Alfredo Ismael Curbelo Garnica

Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – Paraíba

RESUMO: Foi realizado o estudo da sedimentação da suspensão da goma de tapioca pura e acrescida de cloreto de sódio (2% e 4% m_{NaCl}/m_{goma}) em ensaios de proveta (25, 50, 100 e 500 mL), baseado no método de Kynch, para dimensionar um sedimentador em batelada. As provetas de 100 mL e 500 mL não satisfizeram o método e indicaram que o acréscimo de NaCl é um fator positivo. Foi proposto um sedimentador, com os resultados da proveta de 25 mL sem NaCl e com 2% e 4% m_{NaCl}/m_{goma} , operando com vazão de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e com as dimensões de região de líquido límpido (H_1) constante e igual à 0,6 m; região de compactação (H_2) variante de 0,144 m, 0,123 m e 0,080 m; e região de sólidos grossos (H_3) constante e igual à 0,001 m. Para os ensaios realizado na proveta de 50 mL foi proposto um sedimentador com vazão de $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, com H_1 e H_3 constantes e iguais à 0,7 m e 0,002 m, respectivamente e H_2 variante de 0,22 m (sem NaCl), 0,117m (2% m_{NaCl}/m_{goma}) e 0,091m (4% m_{NaCl}/m_{goma}).

PALAVRAS-CHAVE: Sedimentação, goma de tapioca, projeto de sedimentador.

1 INTRODUÇÃO

A sedimentação é uma operação unitária aplicada em suspensões de sólidos para a separação das partículas, as quais possuem densidade superior à do meio líquido. Este processo ocorre pela deposição dos sólidos no fundo dos recipientes nos quais foram inseridos (como provetas ou tanques) devido à ação da gravidade.

O mecanismo de sedimentação de suspensões de partículas sólidas foi estudado através de ensaios realizados em provetas, identificando assim as diferentes regiões de sedimentação variante no tempo. De acordo com Foust (1982) é possível verificar cinco regiões distintas.

A constante utilização desses sedimentadores incentivou estudiosos como Kynch (1952) à pesquisarem formas de dimensionar e otimizar tais equipamentos, intuindo melhorar a eficiência e minimizar custos de operação. Com isso Kynch elaborou equações matemáticas com base na curva de sedimentação formada pelos dados obtidos em um único teste em proveta.

A goma de tapioca também chamada de fécula de tapioca é derivada da planta mandioca, a qual tem a vantagem de se adequar as variações climáticas do ambiente. Porém sua produção é lenta, podendo alcançar um tempo de maturação de até três anos, o que favorece o maior crescimento dos tubérculos.

A goma de tapioca ainda não foi estudada como uma suspensão de sólidos, com isso é relevante a execução de pesquisas referentes a sua sedimentação e sua interação com sais. Portanto, este trabalho objetivou dimensionar sedimentadores a partir da construção da curva de sedimentação através da coleta de dados experimentais dos ensaios de sedimentação com goma de tapioca.

2 METODOLOGIA

A goma de tapioca obtida no comércio local da cidade de João Pessoa, na Paraíba, passou por um processo de peneiramento com o intuito de facilitar a homogeneização desta na água.

Em cada proveta de 10, 25, 50, 100 e 500 mL foi colocada uma massa de 5 g, 12,5 g, 25 g, 50 g e 250 g, respectivamente. Após colocar a goma na proveta, foi inserida água até a linha de aferição do volume específico de cada proveta.

As amostras foram vedadas com papel filme, agitadas e deixadas em repouso sob uma bancada plana e livre de vibrações. Para uma melhor visualização das interfaces de sedimentação da goma na proveta foi utilizada uma lâmpada fosforescente. A partir do momento em que se cessou a homogeneização da goma nas provetas, foi cronometrado o tempo de sedimentação em segundos.

Com os resultados do tempo de sedimentação da goma e da altura na proveta, obtidos em determinado volume, foi composta a curva de sedimentação, a qual relaciona tais parâmetros. A altura da goma na proveta foi calculada a partir da leitura de cada volume e do diâmetro da proveta (d) em metros, relacionadas na Equação 1.

$$Z = \frac{V}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (1)$$

A partir do resultados do tempo e da altura, assim como da curva de sedimentação foram realizados os tratamentos matemáticos a fim se obter as velocidades de decantação e as concentrações das camadas limitantes, apresentadas na Equações 2 e 3 respectivamente.

$$v_i = \frac{-dZ}{dt} = \frac{Z}{t} \quad (2)$$

$$C_i = \frac{C_0 \times Z_0}{Z_i} \quad (3)$$

Os pares de concentração e velocidade de decantação possibilitaram o cálculo da área de decantação mínima, obtida através da Equação 4.

$$A = \frac{F.C_0}{v_i} \left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_F} \right) \quad (4)$$

A curva de sedimentação determinou o tempo de residência ou de espessamento (t_{res}) necessário para o cálculo da altura de cada zona do sedimentador. Com isso, utilizando as Equações 5, 6 e 7, se encontrou as alturas do sedimentador.

$$H = H_1 + H_2 + H_3 \quad (5)$$

$$H_2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{C_0.F.t_{res}}{A.\rho_s} \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_{lodo} - \rho_l} \right) \quad (6)$$

$$H_3 = 7,3 \times 10^{-2} \times D \quad (7)$$

Primeiramente foram realizados ensaios sem NaCl obtendo todos os parâmetros requeridos. Posteriormente foi efetuado os ensaios com 2% m_{NaCl}/m_{goma} e com 4% m_{NaCl}/m_{goma} , os quais seguiram o mesmo procedimento de manuseio e cálculos dos ensaios sem NaCl.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os ensaios realizados nas provetas estudadas e sem/com adição de NaCl foi possível a visualização de três fases distintas, a de clarificado, de transição e de formação de sedimento.

Os ensaios realizados nas provetas de 10 mL, 100 mL e 500 mL mostraram um comportamento quase retilíneo dos dados, o que contradiz ao modelo de Kynch, o qual apresenta uma curva com a qual é possível a obtenção dos parâmetros de concentração e área em determinados pontos do experimento. Com isso, não foi realizado o tratamento matemático nos ensaios de sedimentação da suspensão da goma de tapioca nestas provetas. Uma explicação para tal comportamento seria a escolha da concentração inicial adotada, a qual foi de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$, podendo não ser favorável a sedimentação em relação ao raio da proveta. Porém o aumento da porcentagem de NaCl no experimento ocasionou na diminuição do tempo de sedimentação e consequentemente o aumento da velocidade.

3.1 Suspensão da goma de tapioca em proveta de 25 mL

Na proveta de 25 mL de raio 0,85 cm, altura inicial de 11,01 cm e a partir dos dados de volume, altura e tempo de sedimentação, foi plotado um gráfico da altura em relação ao tempo para cada ensaio, sem NaCl, com 2% m_{NaCl}/m_{goma} e com 4% m_{NaCl}/m_{goma} . Foi constatado que todas as curvas dos gráficos da altura versus tempo satisfizeram o modelo de kynch. Com isso foram analisados cinco pontos de cada experimento, sendo traçadas tangentes com extrapolações nos eixos para obtenção da variável Z_i e t_i , como pode ser visto na Figura 1, a qual se refere ao ensaio sem NaCl.

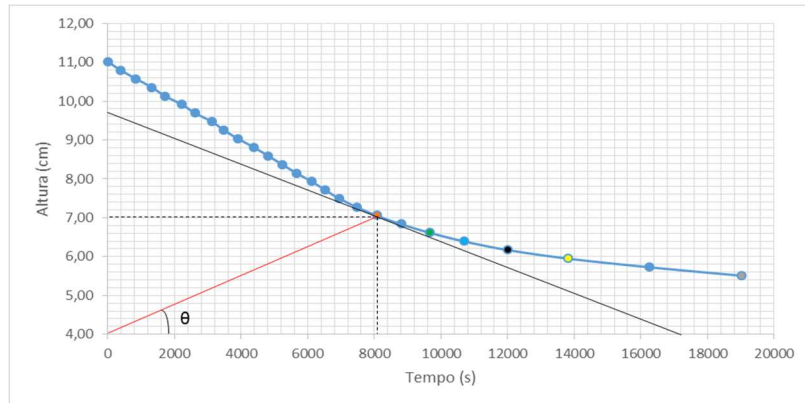


Figura 1- determinação de z_i e t_i para um dos pontos do ensaio de sedimentação da suspensão da goma de tapioca na proveta de 25 mL sem NaCl.

A reta tangente ao ponto vermelho da Figura 1, indica no eixo das ordenadas o valor de Z_i e no eixo das abscissas o valor de t_i . Para uma vazão de alimentação de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e concentração do lodo espessado de $1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, se calculou a área de sedimentação através da Equação 4. Com isso os valores de Z , t , Z_i , C_i , v_i e A para os pontos de coloração diferente da cor azul na Figura 1, são apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Resultados do tratamento gráfico e matemático dos ensaios realizados de sedimentação da suspensão da goma de tapioca na proveta de 25 mL.

Ensaio	Ponto	Z (cm)	T (s)	Z_i (cm)	C_i ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	v_i ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	A (cm^2)
Sem NaCl	1	7,05	8083	9,73	0,566	8,721E-04	2,198E+02
	2	6,61	9683	9,25	0,595	6,825E-04	2,489E+02
	3	6,17	12012	8,37	0,658	5,135E-04	2,531E+02
	4	5,95	13826	7,63	0,722	4,302E-04	2,240E+02
	5	5,51	19044	5,51	1,000	2,892E-04	0,000E+00
Com 2% de NaCl	1	7,05	6605	10,11	0,556	1,067E-03	1,957E+02
	2	6,61	7632	9,21	0,610	8,659E-04	1,940E+02
	3	6,17	9114	8,01	0,701	6,768E-04	1,677E+02
	4	5,95	10375	7,41	0,758	5,733E-04	1,505E+02
	5	5,51	13807	5,51	1,019	3,989E-04	0,000E+00
Com 4% de NaCl	1	7,05	5670	10,71	0,535	1,243E-03	1,899E+02
	2	6,61	6332	10,01	0,572	1,044E-03	1,957E+02
	3	6,17	7331	8,94	0,641	8,414E-04	1,851E+02
	4	5,95	8280	7,87	0,728	7,183E-04	1,491E+02
	5	5,51	10377	5,51	1,039	5,307E-04	0,000E+00

Os resultados da Tabela 1 comprovaram que o aumento da quantidade de sal (NaCl) nos experimentos favoreceram a velocidade de sedimentação dos sólidos, o que condiz com os experimentos realizados por Allersma (1980) o qual observou que de água doce para água com salinidade de 5 %, a velocidade de sedimentação torna-se 30 vezes mais elevada.

Assim, para os cálculos das alturas dos sedimentadores foram realizados com a maior área (ponto 3, 1 e 2, respectivamente) dentre todos os pontos analisados. O valor de H_1 pode variar de 0,45 - 0,75 m, portanto, para os cálculos das demais alturas se optou por um valor de 0,6 m para a altura 1. Com isso, a Tabela 2 apresenta os valores das alturas para cada ensaio de sedimentação.

Tabela 2 - Resultados do tempo de residência e das alturas de cada região do sedimentador com base na sedimentação em proveta de 25 mL.

Ensaio	t_{res}	H_1 (m)	H_2 (m)	H_3 (m)	H (m)
Sem NaCl	10961	0,6	0,144	0,001	0,746
Com 2% de NaCl	7202	0,6	0,123	0,001	0,724
Com 4% de NaCl	4707	0,6	0,080	0,001	0,681

As densidades dos sólidos, do líquido e do lodo são respectivamente, $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$, $0,999970 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$. Para os ensaios em que foi utilizado NaCl, foi necessário obter a densidade do sólido (goma + NaCl), sendo para os experimentos com 2% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$ e com 4% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$ iguais à $1,02 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$. O tempo de residência foi obtido pela diferença entre o tempo do último ponto do experimento (na altura de 5,51 cm) pelo tempo do ponto analisado na curva da Figura 3 (ponto vermelho).

3.2 Suspensão da goma de tapioca em proveta de 50 mL

Com o raio da proveta de 50 mL de 1,05 cm, altura inicial de 14,44 cm e a partir dos dados de volume, altura e tempo de sedimentação, foi plotado um gráfico da altura em relação ao tempo para cada ensaio, sem NaCl, com 2% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$ e com 4% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$. Foram analisados cinco pontos de cada experimento, sendo traçadas tangentes com extrapolações nos eixos para obtenção da variável Z_i e t_i , como pode ser visto na Figura 2, a qual se refere ao ensaio sem NaCl.

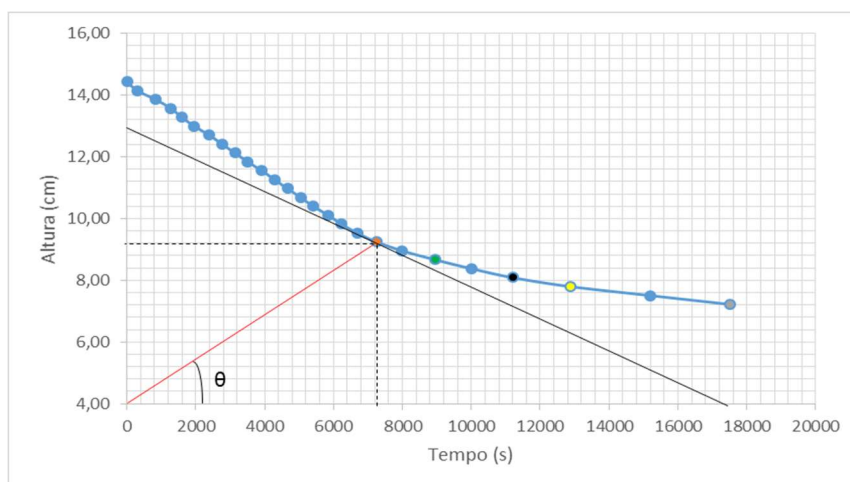


Figura 2 - Gráfico da determinação de z_i e t_i para um dos pontos do ensaio de sedimentação da suspensão da goma de tapioca na proveta de 50 mL sem NaCl.

Com isso se obteve os valores de Z , t , Z_i , t_i , C_i , v_i e A para os pontos de coloração diferente da cor azul na Figura 2, são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Resultados do tratamento gráfico e matemático dos ensaios realizados de sedimentação da suspensão da goma de tapioca na proveta de 50 mL.

Ensaio	Ponto	Z (cm)	T (s)	Z_i (cm)	C_i (g.cm ⁻³)	v_i (cm.s ⁻¹)	A (cm ²)
Sem NaCl	1	9,24	7257	12,89	0,56	1,273E-03	3,086E+02
	2	8,66	8964	11,47	0,63	9,663E-04	3,048E+02
	3	8,08	11219	10,41	0,69	7,206E-04	3,069E+02
	4	7,80	12890	9,34	0,77	6,048E-04	2,431E+02
	5	7,22	17532	7,22	1,00	4,117E-04	0,000E+00
Com 2% de NaCl	1	9,24	6688	13,69	0,538	1,381E-03	3,245E+02
	2	8,66	7590	12,41	0,593	1,141E-03	3,152E+02
	3	8,08	8970	11,08	0,664	9,012E-04	2,969E+02
	4	7,80	9980	10,01	0,721	7,811E-04	2,654E+02
	5	7,22	12368	7,22	1,020	5,836E-04	0,000E+00
Com 4% de NaCl	1	9,24	7061	13,81	0,544	1,308E-03	3,490E+02
	2	8,66	7856	13,21	0,568	1,103E-03	3,765E+02
	3	8,08	8919	12,01	0,625	9,064E-04	3,662E+02
	4	7,80	9805	10,41	0,721	7,950E-04	2,781E+02
	5	7,22	12173	7,22	1,040	5,929E-04	0,000E+00

Os resultados referentes a velocidade de sedimentação na Tabela 3, indicaram que a presença de salinidade favorece o processo de sedimentação sendo tal fato também relatado nos estudos de Ramos (2013), que verificou em ensaios com teor de sal variante de 0%, 5%, 10%, 15% e 30% que os experimentos com menos salinidade registraram pequenas velocidades de sedimentação, ao contrário dos restantes ensaios, cujos valores se alteraram bastante.

Assim, para os cálculos das alturas dos sedimentadores foram realizados com a maior área (ponto 1, 1 e 2, respectivamente) dentre todos os pontos analisados. O valor de H_1 pode variar de 0,45 - 0,75 m, portanto, para os cálculos das demais alturas se optou por um valor de 0,7 m para a altura 1. Com isso, a Tabela 4 apresenta os valores das alturas para cada ensaio de sedimentação.

Tabela 4 – Resultados do tempo de residência e das alturas de cada região do sedimentador com base na sedimentação em proveta de 50 mL.

Ensaio	t_{res}	H_1 (m)	H_2 (m)	H_3 (m)	H (m)
Sem NaCl	10275	0,7	0,222	0,002	0,923
Com 2% de NaCl	5680	0,7	0,117	0,002	0,818
Com 4% de NaCl	5112	0,7	0,091	0,002	0,792

As densidades dos sólidos, do líquido e do lodo são respectivamente, 1,00 g.cm⁻³, 0,999970 g.cm⁻³ e 1,00 g.cm⁻³. Para os ensaios em que foi utilizado NaCl, foi necessário obter a densidade do sólido (goma + NaCl), sendo para os experimentos com 2% m_{NaCl}/m_{goma} e com 4% m_{NaCl}/m_{goma} iguais à 1,02 g.m⁻³ e 1,04 g.m⁻³.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi constatado que os experimentos nas provetas de 10 mL, 100 mL e 500 mL, não obtiveram comportamento da curva característica do modelo aplicado, sendo, portanto, descartada para o dimensionamento de um sedimentador em batelada. Porém a execução destes ensaios foi válida, pois foi possível verificar que de uma maneira geral o acréscimo do cloreto de sódio diminui o tempo do processo e conseqüentemente acelera a velocidade de sedimentação.

Para os ensaios na proveta de 25 mL com suspensão da goma de tapioca sem NaCl, com 2% e 4% e NaCl foram propostos sedimentadores com área/altura total de $2,5310 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/0,746 \text{ m}$, $1,957 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/0,724 \text{ m}$ e $1,967 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/0,681 \text{ m}$, respectivamente. Para os experimentos realizados na proveta de 50 mL com suspensão da goma de tapioca sem NaCl, com 2% e 4% e NaCl foram propostos sedimentadores com área/altura total de $3,086 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/0,923 \text{ m}$, $3,245 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/0,818 \text{ m}$ e $3,765 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/0,792 \text{ m}$, respectivamente. Para os cálculos em questão foi adotado uma vazão de alimentação de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para os ensaios na proveta de 25 mL e de $1,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para a 50 mL, uma concentração inicial de $0,500 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e um valor de 0,6 m (proveta de 25 mL) e 0,7 m (proveta de 50 mL) para a altura 1 do sedimentador.

A adição de NaCl foi utilizada para averiguar a sua influência no processo de sedimentação, uma vez que muitas empresas se deparam com a presença salina em seus efluentes, como por exemplo a indústria do petróleo. Esta apresenta água produzida que contém partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e alto teor de sal se tornando de difícil descarte agravado pelo expressivo volume envolvido. Assim, a adição de íons de cloreto e sódio na solução pode alterar o comportamento da solução emulsionada, devido às interações das cargas elétricas que esses íons carregam consigo e os sítios ativos existentes nas gotas de petróleo, os quais mantêm a emulsão estável.

Com isso, este trabalho além de objetivar o dimensionamento de sedimentadores avaliou o efeito da salinidade na operação de sedimentação, sendo sugerida para trabalhos futuros a utilização de efluentes industriais para análise da salinidade e projeto de sedimentador.

REFERÊNCIAS

ALLERSMA, E. **Mud in estuaries and along coasts**. Beijing, China. p. 663-685, 1980.

FOUST, A. S. **Princípios das Operações Unitárias** (2 ed.). Rio de Janeiro: LTC, 1982.

KYNCH, G. J. **A theory of sedimentation**. p. 166–176, 1952.

RAMOS, S. S. **Efeito da salinidade sobre a velocidade de queda de sedimentos finos**

de uma bacia portuária. Lisboa, 2013.

ABSTRACT: Sedimentation study of pure tapioca gum suspension with sodium chloride (2% and 4% $m_{\text{NaCl}} / m_{\text{goma}}$) was carried out in 25, 50, 100 and 500 mL test tapes, based on the Kynch method, to size a batch settler. Experiments carried out in 100 mL and 500 mL beakers did not satisfy the method and indicated that the addition of NaCl is a positive factor. A settler was proposed, with the results of the 25 mL beaker without NaCl and with 2% and 4% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$, operating at a flow rate of $0.5 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ and dimensions of a clear liquid region (H_1) constant and equal to 0.6 m; compaction region (H_2) variant of 0.144 m, 0.123 m and 0.080 m; and region of thick solids (H_3) constant and equal to 0.001 m. For the tests carried out on the 50 mL beaker, a settler with a flow rate of $1.0 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, with H_1 and H_3 constant and equal to 0.7 m and 0.002 m respectively, and variant H_2 of 0.22 m (without NaCl), 0.117m (2% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$) and 0.091m (4% $m_{\text{NaCl}}/m_{\text{goma}}$).

KEYWORDS: Sedimentation, tapioca gum, sedimentation project.

CAPÍTULO XVIII

ESTIMATIVA DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM SOLUÇÃO DE ISOPROPANOL

Jéssica Borges Rodrigues
Marcela Félix Pinto
Ricardo Amâncio Malagoni

ESTIMATIVA DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM SOLUÇÃO DE ISOPROPANOL

Jéssica Borges Rodrigues

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia – Minas Gerais

Marcela Félix Pinto

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia – Minas Gerais

Ricardo Amâncio Malagoni

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia – Minas Gerais

RESUMO: O conhecimento da solubilidade da ureia em solventes hidroalcoólicos é importante no desenvolvimento e aprimoramento de equipamentos de técnicas de separação, indústria farmacêutica, cosmética, desenvolvimentos de fertilizantes nitrogenados e na lixiviação na indústria petrolífera. Neste trabalho investigou-se a solubilidade da ureia em solução hidroalcoólica, isopropanol + água, em concentrações de 35% e 65% de isopropanol (m/m) em uma faixa de variação de temperatura de 277,9 a 333,0 K. Em uma célula de vidro encamisada foi colocada solução com excesso de ureia, que permaneceu em constante agitação e repouso por 2 horas cada, em uma determinada temperatura. Por gravimetria determinou-se a solubilidade da ureia. Com os resultados experimentais foram feitos ajustes obtendo os valores dos parâmetros, geraram-se curvas de solubilidade em função da temperatura, o que tornou possível determinar a solubilidade em temperaturas não estudadas experimentalmente.

PALAVRAS-CHAVE: Ureia, Solubilidade, Isopropanol.

1 INTRODUÇÃO

A ureia, produzida tecnicamente através da amônia e do dióxido de carbono, contém 45% de nitrogênio e 28% de equivalente proteico e apresenta a propriedade de dissolver facilmente em água formando a amônia. Em certas regiões, a amônia líquida e a anidra não estão disponíveis, sendo de difícil aquisição. A ureia é uma alternativa, por ser considerado produto de alta disponibilidade, menos perigosa à intoxicação humana e, muitas vezes, menos onerosa, tornando-se, portanto, produto viável como fonte de amônia (Sarmiento et al., 1999).

O estudo da solubilidade da ureia em solução de isopropanol e água são relevantes, pois a solubilidade de compostos químicos em água e em misturas de solventes é importante nos projetos de equipamentos industriais de separação, tais como: cristalizadores, extratores, evaporadores, lixiviadores e unidades de absorção. A solubilidade em água de compostos orgânicos é um dado importante em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e em aplicações ambientais, pois há necessidade crescente de um método rápido e confiável para avaliar a solubilidade

de compostos orgânicos, especialmente para a concepção de fármacos (Silva, 2015).

O objetivo deste trabalho foi estimar a solubilidade da ureia em porcentagem de 35% e 65% de isopropanol (m/m) em uma faixa de variação de temperatura de 277,9 a 333,0 K e ajustar os dados utilizando equações empíricas, obtendo assim os parâmetros e avaliando a qualidade do ajuste. O método escolhido para obter a solubilidade da ureia foi gravimétrico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Os materiais utilizados para realizar os experimentos foram: ureia (Fabricante Sigma) com pureza de 99,9%, isopropanol (Vetec) com pureza de 99,5% e água deionizada e bi-destilada.

2.2. Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada na realização dos experimentos é apresentada na Figura 1. Ela é constituída de uma célula de vidro borossilicato encamisada com capacidade de 50 mL, banho termostaticado (TECNAL, TE-184), termopar (FullGauge, TIC-17RGTi) inserido em uma rolha de tecnyl, usada para a vedação da mesma na entrada da célula, já que foram utilizados solventes voláteis, agitador eletromagnético (TECNAL, TE-0851) e uma barra magnética (1,512 cm de comprimento e 0,607 cm de diâmetro) revestida com teflon.



Figura 1 – Unidade Experimental.

2.3.Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados nas concentrações de 35% e 65% de isopropanol (m/m), para soluções de água e isopropanol. As faixas de temperatura estudadas foram de 277,9 a 333,0 K.

Prepararam-se as soluções mensurando separadamente em balança analítica (GEHAKA, AG 200), com precisão de 0,0001 g, a massa de água destilada e de isopropanol na proporção desejada. A seguir, adicionaram-se em um balão volumétrico de capacidade de 250 mL os dois solventes já quantificados, nas proporções gravimétricas desejadas, tampou o balão volumétrico e homogeneizou manualmente a solução.

Em seguida, preparou-se a unidade experimental, ajustou-se a temperatura a ser trabalhada, colocou-se a solução dentro da célula e ureia em excesso, para garantir uma solução saturada. A solução ficou em agitação constante, promovido pelo agitador magnético e pela barra magnética presente no interior da célula de equilíbrio, por um período de 2 h e, posteriormente, 2 h de repouso.

Após o período de repouso, foram retiradas quatro amostras, de 4 mL cada, com o auxílio de uma seringa de vidro de capacidade de 10 mL, que durante o experimento ficou em banho-maria na mesma temperatura do experimento, foram colocadas em béqueres, previamente lavados, secos, pesados e numerados, que foram então novamente pesados em uma balança analítica, agora contendo a solução saturada de ureia. Na sequência, os béqueres foram levados para uma estufa (STERILIFER, SX 1.3 DTME), mantidas em uma temperatura de 333,2 K.

Os béqueres permaneceram na estufa por um período de 24 h, para a secagem das amostras. Após esse período, os béqueres foram colocados em um dessecador de sílica por 20 min, de forma que os mesmos esfriassem até a temperatura ambiente. Na sequência, eles foram pesados em uma balança analítica. Esse procedimento repetiu-se por 4 dias até massa constante, sendo a solubilidade a média aritmética dos valores de solubilidade obtidos em cada amostra.

A solubilidade da ureia foi calculada através da Equação (1), usando os dados coletados para cada temperatura e concentração de isopropanol. Através dos dados auferidos foi obtida a massa dos béqueres, massa da amostra com o solvente e massa da amostra totalmente seca.

$$x_{ureia} = \frac{\frac{m_{ureia}}{MM_{ureia}}}{\frac{m_{ureia}}{MM_{ureia}} + \frac{m_{água}}{MM_{água}} + \frac{m_{isopropanol}}{MM_{isopropanol}}} \quad (1)$$

sendo: x_{ureia} a solubilidade da ureia em fração molar, m_{ureia} a massa da ureia (g), $m_{água}$ a massa da água (g), $m_{isopropanol}$ a massa do isopropanol (g), MM_{ureia} a massa molar da ureia (g/mol), $MM_{água}$ a massa molar da água (g/mol), $MM_{isopropanol}$ a massa molar do isopropanol (g/mol).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Solubilidade

Os valores de solubilidade da ureia em frações de isopropanol de 35% e 65%, para a faixa de temperatura estudada, de 277,9 a 333,0 K, são apresentados nas Tabelas 1 e 2, juntamente com os desvios padrão de temperatura (σ) e de fração molar (δ).

Tabela 1 – Solubilidade (em fração molar) da ureia em solução com 35% de isopropanol.

\bar{T} (K) $\pm \sigma$	$\bar{X}_{ureia} \pm \delta$
277,9 \pm 0,1	0,1605 \pm 0,0014
283,1 \pm 0,2	0,1632 \pm 0,0522
288,2 \pm 0,1	0,1889 \pm 0,0036
298,1 \pm 0,1	0,2128 \pm 0,0044
303,3 \pm 0,2	0,2509 \pm 0,0007
308,1 \pm 0,2	0,2747 \pm 0,0035
313,1 \pm 0,2	0,3053 \pm 0,0062
318,0 \pm 0,2	0,3310 \pm 0,0036
323,1 \pm 0,2	0,3779 \pm 0,0014
328,1 \pm 0,1	0,3970 \pm 0,0047
333,0 \pm 0,1	0,4420 \pm 0,0002

Tabela 2 – Solubilidade (em fração molar) da ureia em solução de 65 % de isopropanol.

\bar{T} (K) $\pm \sigma$	$\bar{X}_{ureia} \pm \delta$
278,1 \pm 0,1	0,1225 \pm 0,0004
283,1 \pm 0,1	0,1581 \pm 0,0023
298,2 \pm 0,1	0,1852 \pm 0,0401
308,0 \pm 0,1	0,1719 \pm 0,0009
313,0 \pm 0,2	0,1721 \pm 0,0019
317,9 \pm 0,2	0,2151 \pm 0,0016
323,0 \pm 0,2	0,2889 \pm 0,0012
327,9 \pm 0,2	0,3036 \pm 0,0008
333,0 \pm 0,1	0,3989 \pm 0,0097

Nota-se pelos resultados experimentais que a solubilidade da ureia aumentou com o incremento da temperatura, esse fenômeno se deve pelo fato da dissolução da ureia ser um processo endotérmico.

3.2 Ajuste dos Dados da Solubilidade da Ureia

Neste trabalho, realizaram-se ajustes usando equações descritas na literatura, com a finalidade de correlacionar a solubilidade e a temperatura. As equações utilizadas foram Lee e Lahti (1972) – Equação (2), Yaws et al. (1993) –

Equação (3) e Heidman et al. (1985) – Equação (4).

$$\ln x_{ureia} = A + BT \quad (2)$$

$$\log x_{ureia} = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \quad (3)$$

$$\ln x_{ureia} = A'' + \frac{B''}{T} + C'' \ln T \quad (4)$$

sendo que: x_{ureia} é a solubilidade em fração molar, T é a temperatura em Kelvin (K), A e B são os parâmetros da Equação de Lee e Lahti, A' , B' e C' são os parâmetros da Equação de Yaws et al., A'' , B'' e C'' são os parâmetros da Equação de Heidman e colaboradores.

Os valores obtidos nas Tabelas 3 a 6, assim como a Figura 2, reportam o comportamento da ureia em solução contendo 35% de isopropanol.

Tabela 3 – Parâmetros da Equação de Lee e Lahti.

Parâmetros		Erro Padrão
A	-7,2624	0,1570
B	0,0194	0,0005
R^2	0,9975	

Tabela 4 – Parâmetros da Equação de Yaws et al.

Parâmetros		Erro Padrão
A'	4,7	1,3
B'	-2425,0	781,9
C'	249838,2	120341,8
R^2	0,9976	

Tabela 5 – Parâmetros da Equação de Heidman et al.

Parâmetros		Erro Padrão
A''	-75,765	40,174
B''	1840,570	1841,504
C''	11,953	5,966
R^2	0,9976	

Para um nível de significância de 5%, usando o software *Statistica*, foram obtidos os valores dos parâmetros mostrados nas Tabelas 3 a 5, em que a primeira representada pela Equação de Lee e Lahti, no qual todos os parâmetros foram significativos e apresentaram baixos erros padrão. A Tabela 4 referente à Equação de Yaws et al., no qual os primeiros dois parâmetros foram significativos e a Tabela 5 referente a Heidman et al., no qual nenhum dos parâmetros da equação foram significativos.

A Tabela 6 apresenta os valores de solubilidade obtidos experimentalmente, os valores preditos e os resíduos utilizando a Equação de Lee e Lahti.

Tabela 6 – Valores experimentais, preditos e resíduos para uma solução contendo 35% de isopropanol.

T (K)	x_{ureia} (experimental)	x_{ureia} (predito)	Resíduo
277,9	0,1605	0,1526	0,0078
283,1	0,1632	0,1687	-0,0055
288,2	0,1889	0,1863	0,0025
298,1	0,2128	0,2256	-0,0128
303,3	0,2509	0,2496	0,0013
308,1	0,2747	0,2739	0,0007
313,1	0,3053	0,3017	0,0035
318,0	0,3310	0,3318	-0,0008
323,1	0,3779	0,3662	0,0116
328,1	0,3970	0,4035	-0,0065
333,0	0,4420	0,4437	-0,0017

Pode-se observar que a diferença entre o valor experimental e predito, apresentou valores residuais baixos, o que indica que os valores preditos pelo modelo ficaram próximos aos valores obtidos experimentalmente.

A Figura 2 representa os valores experimentais de solubilidade, juntamente com os resultados obtidos com as Equações de Lee e Lahti, Yaws et al. e Heidman et al.

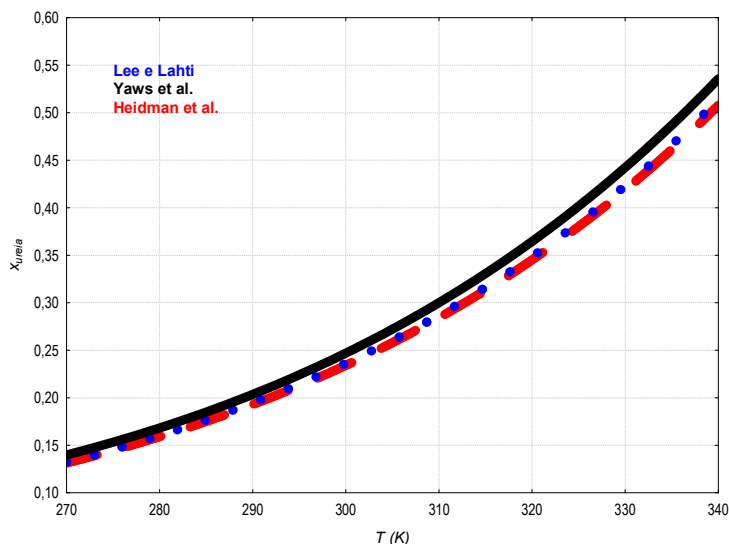


Figura 2 – Ajuste dos resultados de solubilidade em 35% de isopropanol.

Os valores obtidos nas Tabelas 7 a 10, assim como a Figura 3, reportam o comportamento da ureia em solução aquosa contendo 65% de isopropanol.

Tabela 7 – Parâmetros da Equação de Lee e Lahti.

Parâmetros		Erro Padrão
A	-8,5815	1,3247
B	0,0226	0,0041
R ²		0,9162

Tabela 8 – Parâmetros da Equação de Yaws et al.

Parâmetros		Erro Padrão
A'	23	5,9
B'	-13754	3630,0
C'	1975237	556055,6
R ²		0,9675

Tabela 9 – Parâmetros da Equação de Heidman et al.

Parâmetros		Erro Padrão
A''	-651,78	178,440
B''	27989,73	8149,330
C''	97,58	26,516
R ²		0,9690

Através dos ajustes realizados com os resultados experimentais de solubilidade, foram obtidos os valores mostrados nas Tabelas 7 a 9, sendo a primeira representada pela Equação de Lee e Lahti, seguido por Yaws et al. e, por fim, Heidman et al., em que todos os parâmetros dos modelos representados foram significativos.

A Tabela 10 apresenta os valores experimentais, preditos e os resíduos utilizando a Equação de Heidman et al., pois apresentou o melhor coeficiente de correlação quadrático.

Tabela 10 – Valores experimentais, preditos e resíduos para uma solução 65% de isopropanol.

T (K)	X _{ureia} (experimental)	X _{ureia} (predito)	Resíduo
278,1	0,1225	0,1450	-0,0225
283,1	0,1581	0,1395	0,0185
298,2	0,1852	0,1488	0,0363
308,0	0,1719	0,1762	-0,0043
313,0	0,1721	0,1986	-0,0265
317,9	0,2151	0,2278	-0,0127
323,0	0,2889	0,2682	0,0206
327,9	0,3036	0,3192	-0,0156
333,0	0,3989	0,3894	0,0094

Na Figura 3, verifica-se os resultados experimentais de solubilidade, juntamente com as curvas geradas usando as Equações de Lee e Lahti, Yaws et al. e Heidman et al.

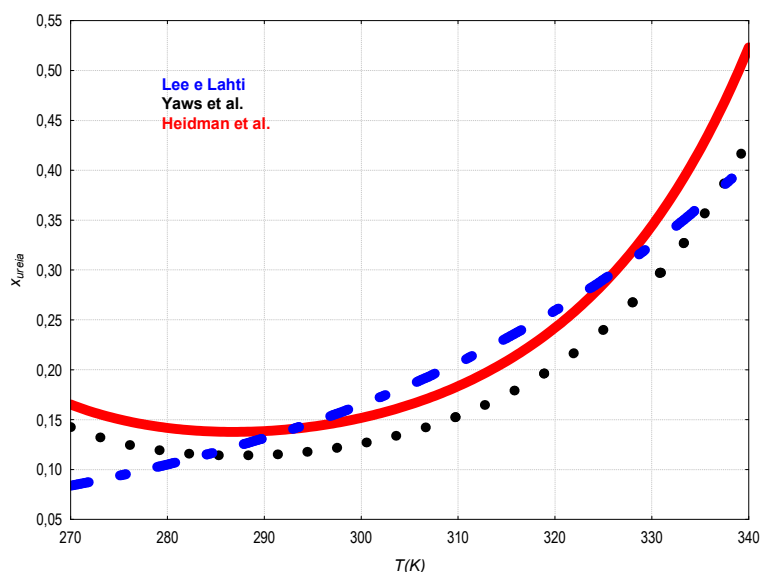


Figura 3 – Ajuste dos dados de solubilidade em 65% de isopropanol.

4 CONCLUSÃO

Em relação à solubilidade da ureia, pode-se observar que a solubilidade aumentou com o acréscimo da temperatura, o que se deve ao fato da solubilidade da ureia ser um processo endotérmico.

Nos resultados de solubilidade envolvendo a solução contendo 35% de isopropanol, observou-se que os modelos representaram bem os dados obtidos experimentalmente, uma vez que nesse sistema químico os erros padrão dos parâmetros foram baixos e o coeficiente de correlação quadrático foi elevado aproximando-se de um.

O modelo de Lee e Lahti foi o que melhor representou os dados experimentais de solubilidade apresentando baixos desvios entre os valores experimentais e preditos, no caso da solução aquosa contendo 35% de isopropanol. O modelo de Heidman et al., representou melhor os dados experimentais de solubilidade, para a solução aquosa com 65% de isopropanol, com o maior coeficiente de correlação quadrático e menores valores residuais, indicando que o valor predito aproxima-se do valor experimental.

REFERÊNCIAS

HEIDMAN, J. L.; TSONOPOULOS, C.; BRADY, C. J.; WILSON, G. M. **High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part II: ethylbenzene, ethylcyclohexane and n-octane.** *AICHE J.*, 31 3, 376-384, 1985.

LEE, F. M.; LAHTI, L. E. **Solubility of urea in water-alcohol mixtures.** *J. Chem. and Eng. Data*, 17 ,304-306, 1972.

SARMENTO, P., GARCIA, R., PIRES, A. J. V., NASCIMENTO, A. **Tratamento do Bagaço de Cana-de-açúcar com Ureia.** Rev. bras. zootec., v.28, n.6, 1203-1208, 1999.

SILVA, A. P. **Determinação da solubilidade do fertilizante ureia em solventes puros e em misturas hidroalcoólicas.** 2015. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. **The water solubility of naphthenes.** *Chem. Eng.*, 10, 122-123, 1993.

ABSTRACT: The knowledge of the solubility of urea in hydroalcoholic solvents is important in the development and improvement of equipment for separation techniques, pharmaceutical industry, cosmetics, nitrogen fertilizer development and leaching in the oil industry. In this work the solubility of urea was investigated in hydroalcoholic solution, isopropanol + water, for concentrations of 35% and 65% isopropanol (m/m) at temperatures ranging from 277,9 to 333,0 K. In a jacketed glass cell was added solution with excess urea, which remained in constant agitation and rested for 2 hours each, at a certain temperature. The solubility of urea was determined by gravimetry. The experimental results were adjusted obtaining the parameters values, solubility curves were generated as a function of temperature, which made it possible to determine the solubility at temperatures not studied experimentally.

KEYWORDS: Urea, Solubility, Isopropanol.

Sobre a organizadora

ELISANDRA CAROLINA MARTINS Licenciatura em química (UEPG), 2007. Mestrado em Química Aplicada (UEPG), 2010. Pós Graduação em Educação e Gestão Ambiental (ESAP), 2009. Doutorado em Química Analítica (UFPR), 2016. Professora de Química na rede estadual de ensino (Ensino Médio) contratada pelo processo seletivo simplificado (PSS), nos períodos de março de 2010 a junho de 2012 e atualmente, desde fevereiro de 2017.

Sobre os autores

ADRIANE SALUM Professora titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Doutora e mestre, pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG, com tese (1998) e dissertação (1987) em Operações Unitárias (Extração por Membranas Líquidas Surfatantes e Lixiviação, respectivamente). Graduação em Engenharia Química (1981) e em Engenharia Metalúrgica (1982), ambas pela UFMG. Atuação nas áreas de Operações de Separação Sólido-Líquido e Líquido-Líquido, aplicadas ao tratamento de efluentes, indústrias químicas, alimentícia e de mineração, Obtenção de Óleos a partir de diferentes matérias-primas, como a macaúba e o pinhão-manso, visando a diferentes aplicações. Líder do grupo de pesquisa Operações e Processos de Separação, tendo desenvolvido, nessa área, várias pesquisas em parceria com a indústria, envolvendo, principalmente, as técnicas de lixiviação, extração líquido-líquido e membranas líquidas surfatantes (MLS), em escala de bancada e piloto. Lidera grupo pioneiro em pesquisas envolvendo a técnica MLS no Brasil. E-mail: salum@deq.ufmg.br

ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA Engenheiro Químico, com Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tem experiência na área de Engenharia Química, desenvolvendo projetos de pesquisa com ênfase em Operações Unitárias, Processos de Separação e Tecnologia de Tensoativos, atuando principalmente nos seguintes temas: Operações Unitárias, Tensoativos, Microemulsões, Petróleo, Recuperação avançada de petróleo, Fluidos de perfuração, Tratamento de águas produzidas de petróleo. Atualmente, é professor associado III, matrícula 1453020, lotado no Departamento de Engenharia Química e coordenador do Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal da Paraíba.

ANA LUCIA BARBOSA DE SOUZA Possui graduação em Ciências Biológicas pelas Faculdades Integradas Maria Thereza (2010). Bolsista do Projeto Microalgas (2013) - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em tecnologia para a produção e uso de biodiesel derivados de óleos de microalgas. Mestre em Engenharia Química da UFRRJ (2015). Atualmente aluna de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRRJ. Tem experiência na área de Processos Bioquímicos e Tecnologia Química atuando nos seguintes temas: Extração supercrítica, Processos de separação envolvendo diferentes matrizes, Biocombustíveis, Bioquímica de micro-organismos, Extração de compostos bioativos.

ANDRÉ KAZUO KOBAYASHI Graduando em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Lavras; Iniciação científica voluntária no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos – Partição de Ácido Lático em Sistemas Aquosos Bifásicos com PEG/Sulfato de Sódio. Participou do Programa de Educação Tutorial (PET) Engenharia de Alimentos – Diagnóstico do Curso de Engenharia de Alimentos

e trabalhou na Empresa Júnior de Engenharia de Alimentos (Consea Jr) no projeto “Análise do Ambiente de Trabalho mediante emprego da ferramenta 10S”.

ANDRÉ TETSUO SHASHIKI Graduando em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Lavras, bolsista do grupo PET Engenharia de alimentos/UFLA, aluno voluntário de Iniciação Científica no projeto: Partição de ácido láctico em sistemas aquosos bifásicos com PEG/sulfato de sódio; organizador do III Congresso Mineiro de Engenharia de Alimentos.

CRISTIANE DE SOUZA SIQUEIRA PEREIRA Atualmente é Professor Adjunto I da Universidade Severino Sombra atuando nos cursos de Engenharia Química, Química Industrial e Engenharia Ambiental. Possui Doutorado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ. Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e graduação em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra. Tem experiência na área de Processos Químicos e Tecnologia Química atuando nos seguintes temas: extração supercrítica, processos de separação envolvendo diferentes matrizes, biocombustíveis, resíduos agroindustriais e meio ambiente.

DANIELLE BESSA Aluna de graduação e iniciação científica em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

DEUSANILDE DE JESUS SILVA Eng. química pela UFS (1987), Especialista em Celulose e Papel pelo IPT-SP (1987), MSc. na área de Tecnologia de Celulose e Papel pela Universidade Federal de Viçosa (1996) e DSc em Engenharia Química pela Escola Politécnica da USP (2010). Desenvolveu diversas atividades para a indústria de celulose e papel. Desenvolveu projeto de pesquisa na North Carolina State University (NCSU), USA, utilizando técnicas de avaliação em nanoescala. Atuou como pesquisadora contratada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) para desenvolvimento de projetos na área de celulose e papel. Atualmente é Profa. Dra. da Universidade Federal de Viçosa no Curso de Engenharia Química - DEQ.

DISON STRACKE PFINGSTEN FRANCO Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Realiza atividades de pesquisa voltadas para operações unitárias, especificamente adsorção e secagem. Têm experiência com técnicas de modificação de superfícies de materiais adsorventes. Atualmente está cursando o Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) na área de adsorção.

DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO Aluno de Doutorado (PRODERNA/ITEC/UFGA). Possui Mestrado em Engenharia Química (PPGEQ-UFGA), graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2011).

Estagiou no Laboratório Nacional Agropecuário - LANAGRO/PA (2008-2010) e na Unidade Piloto de Produção de Biodiesel (FEQ / ITEC / UFPA) (2010-2011). Tem experiência nas áreas de Engenharia Química, com ênfase em Processos de Produção de Biocombustíveis, além de seu controle de qualidade. E em análises químicas de alimentos de origem animal e vegetal e água.

DOUGLAS MARTINS TORRES Mestre em engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO) em 2014, graduado em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra (2012), Graduado em licenciatura em química pela UNIVERSO, estudante de matemática pela universo. Atualmente sou coordenador do curso técnico em química no colégio ICT, professor de química geral, Química analítica qualitativa e química analítica quantitativa. Professor de química no colégio CEJA ensino médio, Professor de química no colégio GENESIS ensino médio e pré-vestibular.

EDSON ANTÔNIO DA SILVA Bolsista de Produtividade em Pesquisa 1D CA-EQ | Orientador de Doutorado; Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil(2001); Diretor de Pós-graduação da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil.

EDUARDO ROCHA DE ALMEIDA LIMA Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, e pós-doutorado pela Universidade da Califórnia, Riverside, Estados Unidos. Atua principalmente nos seguintes temas: modelagem de sistemas coloidais, equação de Poisson-Boltzmann, efeitos de Hofmeister (especificidade iônica), fenômenos interfaciais, equilíbrio de fases e otimização. Atualmente é Professor do Departamento de Físico-Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e bolsista dos programas Prociência (UERJ) e Jovem Cientista do Nosso Estado (FAPERJ).

ESTÊVÃO MAGNO RODRIGUES ARAÚJO Doutorando pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, com previsão de defesa para 2017, cujo tema do trabalho é Extração Líquido-Líquido do Ácido Cítrico em Colunas Mecanicamente Agitadas. Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (2012). Graduado em Engenharia Química pela UFMG (2009). É membro do grupo de pesquisa Operações e Processos de Separação da UFMG. Possui experiência em técnicas de operações de separação e mistura, com destaque para extração sólido-líquido, extração líquido-líquido e membranas líquidas surfatantes. Participou de projetos envolvendo o desenvolvimento de um óleo vegetal isolante, desenvolvimento de processos de purificação de licores metálicos, tratamento de efluentes e recuperação de metais, e purificação de aminoácidos.

FÁBIO PEDRO DO NASCIMENTO Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, mestrado em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro e doutorado em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, atuando principalmente com termodinâmica aplicada nas seguintes linhas de pesquisa: equilíbrio de fases a alta pressão; velocidade do som em altas pressões; reação em meio supercrítico; extração com fluido supercrítico.

FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO Engenheira Química, com Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sendo bolsista do PRH 14/ANP-UFRN. Tem experiência na área de Engenharia Química, desenvolvendo projetos de pesquisa com ênfase em Operações Unitárias, Processos de Separação e Tecnologia de Tensoativos, atuando principalmente nos seguintes temas: Operações Unitárias, Tensoativos, Microemulsões, Petróleo, Recuperação avançada de petróleo, Fluidos de perfuração, Tratamento de águas produzidas de petróleo. Atualmente, é professora associado I, matrícula 2453534, lotada no Departamento de Engenharia Química e coordenadora do Laboratório de Petróleo da Universidade Federal da Paraíba.

FABRÍCIO EDUARDO BORTOT COELHO Mestrando pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, cujo tema do trabalho é a Lixiviação de Ustulados de Zinco, com término previsto para 2017. Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2015). Pesquisador no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros LCTP/UFMG e no Grupo Operações e Processos de Separação. Atua na área de Operações e Processos de Separação (Extração Líquido-Líquido, Membranas Líquidas Surfatantes) aplicados à Hidrometalurgia e ao Tratamento de efluentes industriais. Experiência em síntese, caracterização e reciclagem de Polímeros e Géis com diversas aplicações no setor elétrico, farmacêutico e no melhoramento de óleos isolantes. Adicionalmente, desenvolve projetos na área de Óleos Isolantes Vegetais e Fertilizantes.

FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia, mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e Universidade de Lyngby (Dinamarca). Trabalhou na Universidade Federal da Bahia como pesquisador e no Polo Petroquímico Camaçari - Bahia. Atualmente é professor da Universidade Federal do Rio de Janeiro, agraciado como Cientista de Nosso Estado (FAPERJ/RJ) e Pesquisador 1 (CNPq). Atua nas áreas de Termodinâmica Aplicada e Engenharia de Processos, principalmente nos seguintes temas: petróleo, petroquímica, produtos naturais, fluido supercrítico e equilíbrio de fases.

FILIPE SOUZA ALMEIDA É estudante de Engenharia Química do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – UNILESTE, com conclusão prevista para 2017. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Inorgânicos, atuando principalmente nos seguintes temas: reciclagem de lixo eletrônico.

FLÁVIO CALDEIRA SILVA Graduado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Goiás - UFG (2007), Especialista em Processamento e Controle de Carne, Leite e Ovos pela Universidade Federal de Lavras - UFLA (2009), Mestre em Engenharia de Alimentos, na área de Engenharia de Processos da Indústria de Alimentos, pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (2010) e Doutor em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química - FEQ da Universidade Federal de Uberlândia - UFU (2014), na área de Termodinâmica. É docente do Instituto Federal do Triângulo Mineiro/IFTM - Campus Ituiutaba. Tem experiência na área de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química.

GABRIELLY DOS SANTOS MACIEL Formação: Ensino Fundamental (2002-2005) - Colégio da Sagrada Família; Ensino Médio (2006-2008) - Perfil Colégio e Curso /Alicerce; Ensino Superior Completo (2010-2015) - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)- Curso de Engenharia Química; Pós graduanda (Mestrado) em Química pela UFPB (2016-2018), Pós-graduanda (Especialização) em gestão da qualidade e segurança do trabalho pela Faculdade da União de Ensino e Pesquisa Integrada Ltda.-FUNEPI (2016-2017). Experiência profissional: Aluna de iniciação científica no Núcleo de Pesquisa e Extensão-Laboratório de Combustíveis e Materiais (UFPB) e estagiária na Empresa Pegmatech/Bentonisa.

GIOVANNA BEATRIZ ELER DE ALMEIDA Graduada em engenharia civil (2016) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão. Pesquisador voluntário no projeto de pesquisa intitulado: “Tratamento de Efluente da Indústria têxtil por Eletrocoagulação comparado a Coagulação por Polímeros Naturais e Sintéticos” pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

GUILHERME LUIZ DOTTO Professor no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria. É bolsista produtividade em pesquisa do CNPq. Faz parte do corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e é professor colaborador do Programa de Pós-graduação em Química. Possui graduação em Engenharia de Alimentos, mestrado e doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande. Atua nas áreas de fenômenos de transporte e operações unitárias. Possui mais de 70 artigos publicados em periódicos e atua como revisor de mais de 90 periódicos. É editor do Environmental Science and Pollution Research e membro do corpo editorial do Journal of Environmental Chemical Engineering.

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO Graduado em ENGENHARIA QUÍMICA pela Universidade Federal do Pará (2011) e mestrado em engenharia química no

Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Pará (2014), com competência e habilidades na área de engenharia de processos orgânicos, voltada para a produção e análises físico-químicas de biocombustíveis em escalas piloto, semi-piloto e bancada

HEITOR OTACÍLIO NOGUEIRA ALTINO Graduado em Engenharia Química (2016) pelo Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM). Foi bolsista de Iniciação Científica (PIBIC) nas áreas de Bioissorção de Metais Pesados e Secagem de Materiais Orgânicos. Atuou nas áreas de Catálise Heterogênea e Análise Termodinâmica. Ministrou monitorias nas áreas de Mecânica dos Fluidos, Fenômenos de Transporte e Tratamento de Efluentes Industriais. Estagiou no Laboratório de Engenharia Química (LEQ) do UNIPAM. Exerceu o secretariado do Diretório Acadêmico (DA) do curso de Engenharia Química. Organizou eventos científicos e ministrou minicursos relacionados ao curso de Engenharia Química.

HEITOR RIBEIRO DA SILVA Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2016). Trabalhou como aluno de iniciação científica no Laboratório de Operações e Processos de Separação, de março de 2014 a julho de 2015. Desenvolveu trabalhos referentes à extração de ácido cítrico, à extração e à separação níquel-cobalto a partir de licor sulfúrico. Realizou estágio em empresa de saneamento, na qual era responsável pela determinação das melhores concentrações de coagulante para o tratamento de efluentes domésticos.

HELENA GABRIELA DOS SANTOS SOUZA Possui ensino-médio pelo Colégio Conexão (2014). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Industriais de Engenharia Química.

JAILTON NASCIMENTO Graduação em Bacharel em Química Faculdade de Humanidade Pedro II (1990); Mestrado em Química. (Conceito CAPES 3) Universidade Federal Fluminense, UFF, Brasil (2004). Atualmente, é Professor Titular pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

JEFFERSON FERREIRA GUIMARÃES Aluno de graduação em Eng. Química na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP). Possui duas Iniciações Científicas na graduação, ambas na área da Termodinâmica, com pesquisas sobre os temas: equação de estado, consistência termodinâmica, modelagem termodinâmica, equilíbrio de fases líquido-vapor a baixas e altas pressões (Hidrocarbonetos de baixa massa molecular e Líquidos Iônicos), Linguagens de Programação (Excel, Matlab) e Métodos numéricos aplicados à Engenharia Química.

JÉSSICA BORGES RODRIGUES Graduanda do curso de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia. Faz Iniciação Científica na área de Termodinâmica Química, atuando em um projeto de determinação experimental da

solubilidade da ureia em misturas hidroalcoólicas. Possui diversos trabalhos apresentados em congressos ligados ao tema de solubilidade. Possui Iniciação Científica na área de solubilidade da vitamina E (alfa-tocoferol) em misturas de etanol+água. Desenvolveu sua monografia de Trabalho de Conclusão de Curso em 2016, cujo título foi "Análise comparativa do aproveitamento do excedente de bagaço de cana e palha na produção de etanol 2ª geração e na cogeração de energia elétrica". E-mail: jessica_jbr@hotmail.com

JOSÉ GUILHERME LEMBI FERREIRA ALVES Professor associado da Universidade Federal de Lavras, graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (1992), mestrado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (1996) e doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (2003). Fiz Doutorado-sanduíche na Universidade de Kaiserslautern, na Alemanha, na área de equilíbrio líquido-líquido, onde fiquei 1 ano e meio. Tenho experiência na área de Engenharia de Alimentos, com ênfase em Engenharia Bioquímica, atuando principalmente nas linhas de pesquisa: Fermentações industriais, Otimização de processos fermentativos com aplicações na área de Ciência e Tecnologia de alimentos, purificação de produtos biológicos por extração líquido-líquido por sistemas aquosos bifásicos.

JOZIANE GIMENES MENEGUIM Possui graduação em Química pela Universidade Estadual de Maringá (2008), mestrado em engenharia química, pela Universidade Estadual de Maringá (2011). Atualmente é química responsável pelo projeto Petrobrás vinculado a Universidade Estadual de Maringá. Com experiência na área de: ciência e tecnologia de alimentos; adsorção em fase líquida e gasosa; e troca iônica.

JULIO CÉZAR BALARINI Professor adjunto do Centro Universitário Una (Belo Horizonte), lecionando as disciplinas de Cinética e Cálculo de Reatores e Termodinâmicas (Física e Química) do curso de Engenharia Química. Professor substituto na UFMG em 2008 e 2009, em Fenômenos de Transporte e Laboratório de Operações e Processos. Doutor pelo Programa de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (2009), com tese sobre o estudo cinético da lixiviação do ustulado de zinco da Votorantim Metais Zinco (análise comportamental de variáveis operacionais e avaliação de modelos cinéticos). Trabalhou em um projeto de montagem de um sistema para medidas do coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade de gases em filmes poliméricos. Vem atuando em vários projetos, na área de hidrometalurgia, operações de separação e mistura, cinética heterogênea e reatores químicos, no grupo de pesquisa Operações e Processos de Separação. Obteve, em 2006, a mudança de nível do Mestrado para o Doutorado em vista do desempenho acadêmico no Mestrado.

LAÍS REGINA DOS SANTOS Estudante do quarto ano de Engenharia Civil na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pesquisadora voluntária cadastrada no estudo “Tratamento de Efluente da Indústria têxtil por Eletrocoagulação comparado a Coagulação por Polímeros Naturais e Sintéticos” pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

LEANDRA CRISTINA CREMA CRUZ Engenheira de Alimentos, formada pela União dos Grandes Lagos, UNILAGO, de São José do Rio Preto, SP (2008). Possui mestrado (2012) e atualmente é doutoranda em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Dissertação e tese orientadas ao processo físico-químico para a clarificação da calda de açúcar (açúcar dissolvido em água) por flotação com ar dissolvido. Atualmente é professora assistente da Universidade Federal do Tocantins e participante do Grupo de pesquisa "Engenharia de Biorreatores", com linha de atuação no desenvolvimento de biorreatores de leito fixo para Fermentação em Estado Sólido, coordenada pela Professora Lina María Grajales Agudelo.

LEONARDO RAMOS PAES DE LIMA Possui graduação em Bacharelado e Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Viçosa (1997), mestrado em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa (2000) e doutorado em Bioquímica Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa (2004). Atualmente é professor titular do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais e da União Educacional do Vale do Aço (UNIVAÇO). Coordenador de Pesquisa, Iniciação Científica e Extensão do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais e membro do Comitê de Ética em pesquisa com Seres humanos e da Comissão de Ética em pesquisas com animais. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química dos Produtos Naturais, bioquímica e química ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: produtos naturais, controle de qualidade, própolis, flavonoides, protetor solar, metabolismo lipídico e metais pesados.

LINA MARÍA GRAJALES AGUDELO Engenheira Química formada pela Universidad Nacional de Colombia, UNAL. Possui mestrado e doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Dissertação e tese orientadas ao desenvolvimento de biorreatores de tambor rotativo para Fermentação em Estado Sólido. Atualmente é professora Adjunta da Universidade Federal do Tocantins e Coordenadora do Grupo de pesquisa "Engenharia de Biorreatores", com linha de atuação no desenvolvimento de biorreatores de leito fixo para Fermentação em Estado Sólido. Bolsista de Produtividade em Pesquisa do programa "Novos Pesquisadores". Coordenadora do Projeto de extensão GAE, Grupo de Apoio a Estrangeiros.

LIZZY AYRA ALCÂNTARA VERÍSSIMO Professora adjunto no Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. Possui pós doutorado na área de técnicas adsorptivas de biomoléculas pela Universidade Federal de Viçosa. Tem

experiência na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos, com ênfase em Engenharia de Alimentos, atuando principalmente nos seguintes temas: purificação de macromoléculas, extração líquido-líquido por sistemas aquosos bifásicos, cromatografia líquida de alta eficiência, propriedades termo físicas e caracterização físico-química de alimentos, adsorção de proteínas do soro de leite, isotermas de adsorção, operações unitárias aplicadas à biosseparações e desenvolvimento de criogéis supermacroporosos para purificação de proteínas e imobilização de enzimas.

LUANA BENATTI DE AQUINO GARGANO Graduanda em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Lavras; bolsista de Iniciação científica PIBIC FAPEMIG no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (período de Fevereiro/2015 a Março/2016) – Partição de Ácido Lático em Sistemas Aquosos Bifásicos. Participação ativa no desenvolvimento de projetos - Empresa Júnior em Consultoria de Engenharia de Alimentos (Consea Jr.). Centro Acadêmico de Engenharia de Alimentos (CAEAL). Desenvolvimento de projetos - Núcleo de Estudos de Novos produtos e Análise Sensorial (NENP).

LUCIANA YUMI AKISAWA SILVA Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2004), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2007) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2010). Tem experiência na área de Termodinâmica do Equilíbrio de fases, com ênfase na determinação de dados experimentais e modelagem de equilíbrio de fases. Atualmente é Professora Adjunto III na Universidade Federal de São Paulo-Campus Diadema, do curso de Engenharia Química, na área de Termodinâmica e Processos de Separação.

LÚRIMA UANE SOARES FARIA É estudante de Engenharia Química do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – UNILESTE, com conclusão prevista para 2017. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Inorgânicos, atuando principalmente nos seguintes temas: reciclagem de lixo eletrônico.

MARCELA FÉLIX PINTO Estudante do curso de Engenharia química da Universidade Federal de Uberlândia. Faz iniciação científica na área de análise da solubilidade da ureia em misturas de solventes, já participou de diversas palestras e minicursos voltados para a área de Engenharia Química e tecnologia oferecidos pela Universidade Federal de Minas Gerais e também pela Universidade Federal de Uberlândia. E-mail: marcela.felix@live.com

MÁRCIO LUIS LYRA PAREDES Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professor adjunto da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de

Termodinâmica, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: modelos termodinâmicos, simulação molecular, caracterização de frações de petróleo e processos de separação por membranas, com fluidos pressurizados e por adsorção.

MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS Bolsista de Produtividade em Pesquisa 2 CA-EQ | Orientador de Doutorado; Doutorado em Programa de Pós Graduação Em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, Brasil(2003); Atualmente, é Professor Adjunto D da Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

MARIA APARECIDA BARROS Possui graduação em licenciatura Ciências - Habilitação em Química pelo Instituto Luterano de Ensino Superior de Itumbiara-GO (ULBRA). Mestre em Ciências concedido pela Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) desenvolveu trabalho na área de Bioquímica com ênfase em fermentação alcoólica e processos enzimáticos para produção de etanol de segunda geração. Doutora em Ciências concedido pela Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), atua na área de Engenharia Ambiental com ênfase em análise de água e tratamento de efluentes para remoção de metais.

MARIO AUGUSTO DUARTE DA LUZ Bolsista PROODUTOR na Universidade Federal do Pará, Aluno de Graduação em Engenharia Química. Possui ensino-médio pela EEEIFM JARBAS PASSARINHO (2012). Tem experiência na área de Engenharia Química com ênfase em Processo de Craqueamento de óleos e biomassas residuais.

MARISA FERNANDES MENDES Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1995), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1998) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2002). Atualmente é professor associado II da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Termodinâmica, atuando principalmente nos seguintes temas: biocombustíveis, CO₂ supercrítico, extração supercrítica, modelagem termodinâmica, equilíbrio líquido-vapor e processos de separação envolvendo diferentes matrizes: petróleo, alimentos, biodiesel, álcool, etc.

MIGUEL RASCADO FRAGUAS NETO Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (1993) e mestrado em Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (1997). Atualmente coordena cursos de graduação e é professor titular da Universidade Severino Sombra. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Síntese Orgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: segurança em química, descritores moleculares, acronicina, modelagem molecular e fitoquímica.

MOILTON RIBEIRO FRANCO JUNIOR Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia. Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1989) na área de Sistemas Particulados (Leito de Jorro) e doutorado pela Universidade Estadual de Campinas (1998) em Processos Químicos. Tem experiência na área de Ciências Exatas e Ambientais com ênfase em sistemas líquidos, gasosos, bifásicos e trifásicos. Atua, principalmente nos seguintes temas de trabalhos experimentais: estimativa de propriedades termodinâmica dos biocombustíveis, equilíbrio de fases em biocombustíveis, análise de processos, solubilidade de um compostos em solventes e em misturas, adsorção de compostos em sistemas líquidos contaminados com óleos, bioóleo, metais, orgânicos em geral e macromoléculas. Análise e modelagem para obtenção de propriedades de compostos para projeto de equipamentos visando o tratamento e análise de águas residuais bem como a proposta de tratamentos específicos.

NATHÁLIA CARVALHO DA SILVA Graduada em Bacharel em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra (USS) e graduanda em Licenciatura em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) na modalidade de ensino à distância. Cursa técnico em Química com previsão de conclusão para novembro/2017. Atualmente trabalha como Professora de Química no Centro Preparatório de Admissão Militar (CPAM) no Instituto Progresso Rede de Ensino na unidade da cidade de Vassouras-RJ.

NEHEMIAS CURVELO PEREIRA Bolsista de Produtividade e Pesquisa da Fundação Araucária - FA. Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Sergipe (1970), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1972) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1980). Atualmente é professor titular da Universidade Estadual de Maringá. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: secagem, sistemas particulados, separação sólido-fluido, processos de separação com membranas, secagem industrial e transferência de massa, produção de biodiesel, separação de biodiesel e glicerol.

NÉLIO TEIXEIRA MACHADO Licenciatura Plena em Física UFPA (1985), Bacharel em Eng.^a. Química UFPA (1988), M.Sc. em Eng.^a. Mecânica COPPE-UFRJ (1991), Dr.-Ing Verfahrenstechnik TUHH (Technische Universität Hamburg-Harburg) (1998). Diretor de Ciência, Tecnologia e Inovação da ADA (2002), Vice-Diretor do IFPA (2003-2004), Diretor da Faculdade de Eng.^a. Química e de Alimentos da UFPA (2005-2007). Coordenador do Programa de Pós-graduação em Eng.^a. Química da UFPA (2011-2014), Professor Associado IV da FEQ/ITEC/UFPA, Docente Permanente do Programa de Doutorado em Eng.^a. De Recursos Naturais da Amazônia-UFPA, Docente Permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPA

OLGA LUCÍA MONDRAGÓN-BERNAL Professor Adjunto III da Universidade Federal de Lavras. Possui graduação em Engenharia de Alimentos - Universidade de Bogotá Jorge Tadeo Lozano (1994), mestrado em Engenharia de Alimentos (2004) e doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (2009). Possui experiência em ensino, pesquisa e extensão nas áreas de Engenharia de Alimentos, bioengenharia, otimização de processos e produtos, fermentação láctica, alimentos funcionais, controle da qualidade, higiene de alimentos, química de alimentos, análise sensorial, físico-química e microbiológica de alimentos, APPCC (Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle) na indústria de alimentos.

ORLANDO DOS SANTOS PEREIRA Possui graduação em Bacharelado em Matemática pela Universidade Federal de Viçosa (1999), mestrado em Matemática pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2002) e doutorado em Matemática pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006). Atualmente é professor associado I da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ e professor do programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em matemática em Rede Nacional-PROFMAT. Tem experiência na área de Matemática, com ênfase em Equações Diferenciais, atuando principalmente nos seguintes temas: desigualdade de Carleman em Problemas Inversos e EDP, crescimento populacional e EDO. Atua na formação continuada de professores de matemática.

PAOLA DOS SANTOS GASCHI Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (2011), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná (2013). Atualmente, é doutoranda do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

PATRÍCIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ Possui graduação (2001), mestrado (2005) e doutorado (2006) em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Seus trabalhos de pesquisa visam a utilização de matérias primas renováveis, o desenvolvimento de processos tecnológicos limpos, o aproveitamento de resíduos e coprodutos, e a purificação de substâncias naturais. De 2011 a 2014 foi Professora Adjunta da Universidade Federal de São Paulo na área de Equipamentos e Processos de separação. Desde 2014 atua como Professora Doutora na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

PAULA CRISTINA DE SOUZA Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Maringá(1999), mestrado em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná(2006) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá(2016). Atualmente é professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Atuando principalmente nos seguintes temas: eletrocoagulação, coagulação/floculação, integração de processos, efluente têxtil.

PAULO HENRIQUE RODRIGUES Engenheiro Civil pela universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pesquisador voluntário no projeto de pesquisa intitulado “Tratamento de efluente têxtil utilizando coagulantes de naturezas distintas” Sob orientações da Profa. Dr. Paula Cristina de Souza pelo período de um ano. Pesquisador Voluntário com vínculo com CNPq no projeto de pesquisa intitulado “Desenvolvimento de um reator de Eletrocoagulação e Eletroflotação aplicado ao tratamento de efluentes líquidos industriais” Sob Orientação do prof. Dr. Gilson Junior Schiavon pelo período de um ano. Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do prof. Dr. Nehemias C. Pereira.

PEDRO ALEXANDRE DA CRUZ Bacharel e Mestre em Matemática Aplicada pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP e Doutorado em Ciências de Computação e Matemática Computacional do Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (ICMC) da Universidade de São Paulo – USP, com estágio no Departamento de Polímeros da Universidade do Minho em Guimarães (Portugal). Tese de doutorado orientada ao desenvolvimento de um método numérico para simulação de escoamentos com superfícies livres de cristais líquidos nemáticos. Atualmente é professor Adjunto da Universidade Federal do Tocantins e coordenador do projeto de pesquisa “Simulação numérica de escoamentos de cristais líquidos poliméricos (LCP's) nemáticos com superfícies livres”.

PEDRO AUGUSTO ARROYO Bolsista de Produtividade em Pesquisa 2 CA-EQ | Orientador de Doutorado; Doutorado em Programa de Pós Graduação Em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, Brasil(2003). Atualmente, é Professor Adjunto D da Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

PEDRO FELIPE ARCE CASTILLO Possui graduação em Eng. Química pela Univ. Federal de Trujillo (1991), mestrado (2002), doutorado (2005) e Pós-doutorado (2005-2012) em Eng. Química pela Univ. Estadual de Campinas. Atualmente é Prof. Dr. do Dpto. de Eng. Química da Escola de Eng. de Lorena, Univ. de São Paulo (EEL-USP). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Termodinâmica, Operações e Processos Unitários, atuando em temas de: equação de estado, modelagem termodinâmica, equilíbrio de fases a baixas e altas pressões (Polímeros e Copolímeros Biodegradáveis, Asfaltenos e Líquidos Iônicos), Linguagens de Programação (Vis. Fortran, Excel-VBA, Matlab-GUI, Simulink), Métodos numéricos aplicados à Engenharia Química, Modelagem e Simulação para a obtenção de Biodiesel em condições supercríticas.

RAFAEL LUIZ TEMÓTEO Engenheiro químico pela Faculdade de Ciências e Tecnologias de Viçosa - Faviçosa (2015). Atualmente é mestrando de Engenharia Química pela Universidade Federal de Viçosa, onde desenvolve uma tese voltada para a área de biocombustíveis, e faz especialização em Eng. de Segurança do Trabalho pela Faviçosa. Durante a graduação estagiou no laboratório de química da Faviçosa, trabalhando com análises químicas, preparo de reagentes e manuseio de

diversos equipamentos laboratoriais. Trabalhou na empresa Centro de Conhecimento em Bioenergia como gerente de qualidade, trabalhando com projetos de biodiesel, etanol e biogás. Estagiou no Sistema de Tratamento de Água e Esgoto da cidade de Viçosa - SAAE.

REINALDO COELHO MIRRE Graduação em Engenharia Química, Mestrado e Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Atuou como professor substituto da Escola de Química (UFRJ), na área de Águas e Efluentes Industriais. Realizou estágio de pós-doutorado na UFRJ, na linha de Processos de Separação baseados no Equilíbrio de Fases, e na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), na linha de Fundamentos de Engenharia Química e Engenharia de Processos. Neste momento atua como pesquisador de pós-doutorado no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) da Universidade Federal da Bahia).

RICARDO AMÂNCIO MALAGONI Possui Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2003). Fez Mestrado (2006/UFU) em Engenharia Química na área de Termodinâmica. Tornou-se Doutor em Engenharia Química em 2010 pela UFU, na área de Processos de Separação. Exerceu suas atividades de Pós-doutoramento no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU, por 1 (um) ano. É professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Termodinâmica Química e Operações Unitárias, atuando principalmente nos seguintes temas: solubilidade, entalpia de vaporização, técnicas de extração e purificação, cristalização, utilização de leito vibrado e leito de jorro. E-mail: malagoni@ufu.br

RICARDO FRANÇA FURTADO DA COSTA Possui Bacharelado em Química Fundamental pela Universidade Federal de Juiz de Fora (1994), mestrado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (1996) e doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2002). Tem experiência na área de Química de Coordenação, com ênfase em Síntese e caracterização estrutural de compostos inorgânicos. Atualmente é professor adjunto do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – UNILESTE. Atua principalmente nos seguintes temas: ensino de química geral, ensino de química inorgânica e ensino de química.

ROBERTA BENICÁ SARTORI Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ (2017). Pós-Graduada em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, PUC-Minas (2016). Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Vila Velha - UVV (2014). Na área de Engenharia Química, tem experiência em Termodinâmica Aplicada atuando com processos de separação, em extrações convencionais e usando CO₂ supercrítico, envolvendo diferentes matrizes.

ROBERTO BIANCHINI DERNER Concluiu o doutorado em Ciência dos Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina (2006). Atualmente é professor do Departamento de Aquicultura da UFSC e supervisor do Laboratório de Cultivo de Algas. Atua na área de recursos pesqueiros e engenharia de pesca/biotecnologia, com ênfase em aquicultura/algocultura - cultivo de microalgas para a produção de compostos bioativos (pigmentos, ácidos graxos, polissacarídeos, etc.), biocombustíveis (biodiesel, bioetanol etc.) e tratamentos de efluentes líquidos e gasosos. Em seu currículo lattes, os termos mais frequentes na contextualização da produção científica, tecnológica e artístico-cultural são: aquicultura, microalgas, biotecnologia, compostos bioativos, biodiesel, ácidos graxos, pigmentos naturais e tratamento de efluentes.

ROGER DARROS BARBOSA Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (1979), mestrado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (1992) e doutorado em Food Science emphasis in Food Engineering - University of Florida (2003). Atualmente é professor assistente doutor da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Tem experiência na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos, com ênfase em Engenharia dos Processos Convencionais e Não-Convencionais para Conservação ou Transformação de Alimentos e em Instalações Industriais de Produção de Alimentos, atuando principalmente nos seguintes temas: alta pressão, ultrassom, processamento térmico e transferência de calor em alimentos, sucos de frutas, processamento da laranja e subprodutos, e atividade de água.

ROMERO MOREIRA OLIVEIRA Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2011) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2013). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Engenharia Química.

SARAH ARVELOS Possui graduação (2011) e mestrado em Engenharia Química (2013) pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU) MG. Atualmente é doutoranda em Engenharia Química pela mesma universidade (início em 2013). Possui experiência na área de Termodinâmica Química com ênfase em Modelagem de Processos Adsorptivos, Equilíbrio de Fases a altas pressões e Predição de Propriedades Físicas de Substâncias Puras por métodos de contribuição de grupos. Atua predominantemente com foco na descrição de fenômenos relativos a processos de produção de gás natural e biodiesel.

SVETLANA FIALHO SORIA GALVARRO Eng. agrícola e ambiental, pela Universidade Federal de Viçosa (2011). Mestre em Engenharia Agrícola (2013). Durante a graduação, trabalhou um ano com secador de café e três anos com desenvolvimento de gaseificadores, em projetos de iniciação. Doutoranda em Engenharia Agrícola na área de concentração de Construções Rurais e Ambientais, no qual desenvolve o projeto Avaliação e Caracterização de um sistema de aquecimento de aviários por

meio de tubo radiante convectivo e profa. Msc da Faculdade de Ciências e Tecnologias de Viçosa – Faviçosa.

TACIANA SOARES DO CARMO Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2008) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2013). Pesquisadora da Universidade Federal de Uberlândia. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Bioquímicos, atuando principalmente nos seguintes temas: fósforo, biossolubilização, imobilização, co-culturas (fungos e bactérias), fermentações líquidas, sólidas e submersas. Lecionou por dois anos na Universidade Federal do Triângulo Mineiro com disciplinas de teórica e prática na parte de Engenharia Bioquímica.

TÂNIA LÚCIA SANTOS MIRANDA Professora Titular da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), lotada no Departamento de Engenharia Química. Doutora e mestre em Bioquímica e Imunologia, ambos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Graduação em Engenharia Química da UFMG em 1987. Com uma sólida formação em Bioquímica, tem realizado vários trabalhos na área de Biotecnologia, com enfoque nos fundamentos da Engenharia Química e/ou nos processos de separação. Tais trabalhos envolvem técnicas como géis termossensíveis agindo como solventes extratores, Extração Líquido-Líquido e Membranas Líquidas Surfatantes. Suas áreas de atuação são: Operações de Separação Sólido-Líquido e Líquido-Líquido, aplicadas ao tratamento de efluentes, indústrias químicas, alimentícia e de mineração. É membro do grupo de Operações e Processos de Separação e, nessa área, tem desenvolvido várias pesquisas em parceria com a indústria, envolvendo, principalmente, as técnicas de lixiviação, extração líquido-líquido e membranas líquidas surfatantes (MLS).

THATIANNE CAMINHA DA SILVA Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (2014), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2016). Em seus trabalhos de graduação estudou a adsorção de corantes têxteis em carbonos ativados. Estudou, em seu mestrado, o processo de extração líquido-líquido na purificação de óleos essenciais utilizando de simulação computacional.

TIAGO LIMA PROCÓPIO Atualmente aluno do 9º período do curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Severino Sombra, onde exerce atividade de iniciação científica. Graduado também em Licenciatura Plena em Matemática pela Fundação Educacional Rosemar Pimentel. Atuo na indústria siderúrgica, desempenhando a função de técnico de laboratório, com atribuições em análises químicas de matérias primas e insumos.

VANESSA MARCONI JAMARIM Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2015). Pesquisador voluntário no

projeto de pesquisa intitulado “Tratamento de efluente têxtil utilizando coagulantes de naturezas distintas” sob orientações da Profa. Dr. Paula Cristina de Souza pelo período de um ano. Pesquisador Voluntário com vínculo com CNPq no projeto de pesquisa intitulado “Desenvolvimento de um reator de Eletrocoagulação e Eletroflotação aplicado ao tratamento de efluentes líquidos industriais” sob Orientação do prof. Dr. Gilson Junior Schiavon pelo período de um ano. Mestranda em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-93243-19-6



9 788593 243196